

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



**ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE**  
**DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE**  
**Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles**  
**Projet de Fin d'Etudes**  
**En vue de l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie**  
**Chimique**

Mise au point d'un logiciel pour le calcul des propriétés  
physiques des corps purs et des pétroles légers

**Dirigé par :**  
Pr.emer. C.E. Chitour.

**Présenté par :**  
Othmane Outayeb.  
Ghiles Taibi.

**Membres du jury**

**Mr A. AIT-KACI, Professeur émérite (U.S.T.H.B).....Président.**  
**Mr C.E. CHITOUR, Professeur émérite (E.N.P).....Rapporteur.**  
**Mme R. DERRICHE, Professeur (E.N.P).....Examineur.**  
**Mlle F.KIES, Maître Assistant (E.N.P).....Examineur.**  
**Melle N.SKANDER, Docteur en Génie Chimique.....Invitée.**  
**Melle O.REBAS, Chercheur (E.N.P).....Invitée.**

**Promotion Juin 2012**

10 ,Avenue Hassen Badi BP 182 El-Harrach- Alger  
Tél : 213 21 52 53 01 \_ Fax : 213 21 52 29 73 .

Nous dédions ce travail à nos  
familles respectives et plus  
particulièrement à nos merveilleux  
parents, sans qui nous ne serions  
jamais arrivés là où nous sommes  
aujourd'hui.

Ghiles & Othmane.

## ***REMERCIEMENTS***

---

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles du département de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, sous la direction de Monsieur le Professeur Chems Eddine CHITOUR.

Toute notre gratitude va tout d'abord, à Monsieur le Professeur CHITOUR pour nous avoir orientés et soutenus tout au long de ce travail.

Nous exprimons une énorme reconnaissance à l'ensemble du personnel du Centre de Recherche et de Développement de SONATRACH Boumerdes et plus particulièrement à Mr Ibelaïd pour nous avoir si bien accueillis et orientés.

Nous tenons à remercier Mr AIT-KACI, Professeur émérite à l'USTHB, pour nous avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury.

Nous sommes très reconnaissants à M<sup>me</sup> DERRICHE, Professeur à l'ENP, ainsi qu'à Mlle KIES, Maître Assistant à l'ENP, pour avoir accepté d'examiner notre travail.

Nous exprimons notre reconnaissance à Mlle SKANDER, Docteur d'Etat en Génie Chimique ainsi qu'à Mlle REBBAS, Magister en Génie Chimique pour nous avoir consacré du temps et pour leur précieuse aide.

Nous remercions l'ensemble du personnel de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger pour avoir fait de cette école une seconde maison : Aâmi Salah ainsi que l'ensemble du personnel des bibliothèques, du centre de calcul et de l'administration.

Enfin, un grand merci à nos familles et ami(e)s qui nous ont toujours encouragés et soutenus.

## ملخص

تطوير برنامج لحساب الخصائص الفيزيائية للهيدروكربونات النقية و البترول الخفيف

إن غرض هذا العمل هو إنجاز برنامج لحساب الخصائص الفيزيائية للبترول و الهيدروكربونات النقية و هذا عن طريق عدّة أساليب للحصول على نتائج عديدة و مقارنتها

إننا أنشأنا شبكات عصبية للحصول على تقريب 15 خصائص للبترول إبتدائاً من درجة الغليان و الكثافة, و نفس الشيء بالنسبة للمواد النقية حيث سنقوم بمقارنة هذه النتائج مع أشهر الإرتباطات و أسلوب مساهمة المجاميع

### **كلمات مفتاحية**

الهيدروكربونات, خصائص, شبكات عصبية, مساهمة المجاميع, ارتباطات

**Résumé :** Mise au point d'un logiciel pour le calcul des propriétés physiques des corps purs et des pétroles légers.

Ce travail consiste en la mise au point d'un logiciel ayant pour but le calcul des propriétés physiques des corps purs ainsi que les fractions pétrolières et pétroles bruts légers et ce par plusieurs méthodes empiriques afin d'avoir des valeurs comparatives pour chaque propriété.

Nous avons établi des réseaux de neurones pouvant approximer une quinzaine de propriétés des fractions pétrolières en fonction de leurs température d'ébullition et de leurs densités, et de même pour les corps purs.

Une comparaison avec les corrélations les plus citées dans la littérature ainsi qu'avec la méthode de contribution de groupes sans interactions a été faite afin de pouvoir comparer les valeurs affichées sur le logiciel.

### **Mots clés :**

Hydrocarbures, propriétés, réseaux de neurones, contribution de groupes, corrélations.

**Abstract :** Development of software for the calculation of physical properties of pure hydrocarbons and light oils.

This work involves the development of software for the calculating of the physical properties of pure hydrocarbons, petroleum fractions and light crude oils by several empirical methods with comparative values for each property.

We established neural networks that can approximate about fifteen properties of petroleum fractions according to their boiling point and their densities, and same thing for pure substances. A comparison with most famous correlations reported in the literature and with the contribution group method without interactions was made in order to compare the values displayed on the software.

### **Key words:**

Hydrocarbons, properties, neural networks, group contribution, correlations.



**Notations :**

**RNA** : réseau de neurones artificiels.

**PMC** : perceptron multicouches.

**AAD** : déviation moyenne.

**$\Delta H_v$**  : chaleur latente de vaporisation.

**$\Delta H_{Vm}$**  : l'enthalpie de vaporisation du mélange.

**$\Delta H_{Vfp}$**  : l'enthalpie de vaporisation de la fraction pétrolière.

**$\Delta H_{Vi}$**  : l'enthalpie de vaporisation du constituant *i*.

**$X_i$**  : la fraction molaire du constituant *i*.

**SSE** : sum square error.

**$T_c$**  : température critique.

**$T_{cm}$**  : température critique du mélange.

**$T_{pc}$**  : température pseudo critique.

**$P$**  : pression.

**$P_c$** : pression critique.

**$P_{cm}$**  : pression critique du mélange.

**$P_{pc}$**  : pression pseudo critique.

**$P_{vap}$**  : pression de vaporisation.

**$T_{eb}$**  : température d'ébullition.

**$R$**  : la constants des gaz parfaits.

**$K_{uop}$**  : facteur de caractérisation de Watson.

**$d_{20}$**  :densite a 20 °C.

**$n_{20}$**  : indice de refraction a 20 °C.

**$I$**  : indice de corrélation.

**$MM$**  : masse molaire.

**$SpGr$**  : specific-gravity.

**$C_p$**  : capacité calorifique a pression constante.

**Lettres grecques :**

**$\rho$** : masse volumique.

**$\omega$** : facteur acentrique.

**$\sigma$**  : Tension superficielle.

**Indices :**

**A** : aromatique.

**N** : naphène.

**P** : paraffine.

**eb** : ébullition.

**c** : critique.

**i** : un constituant dans le mélange.

**mav** : mean average.

**mass** : masse.

**mel** : mélange.

**mol** : molaire.

## *Liste des figures*

- Figure 1.1** : Méthodes d'analyse d'un pétrole brut.
- Figure 1.2** : Etapes de distillation d'un pétrole brut.
- Figure 1.3** : Fractionnement du pétrole brut (exemple d'un pétrole Algérien).
- Figure 2.1** : Courbe de distillation TBP du pétrole brut.
- Figure 3.1** :  $T_{eb}(P,N,A) = f(Nc)$ .
- Figure 3.2** : Principe de mesure de la densité à l'aide d'un aéromètre.
- Figure 3.3** :  $d(P,N,A) = f(Nc)$ .
- Figure 3.4** :  $n(P,N,A) = f(Nc)$ .
- Figure 3.5** : Représentation graphique de la chaleur de vaporisation d'un corps pur.
- Figure 3.6** : Diagramme P-T d'un corps pur.
- Figure 3.7** : Points critiques et pseudo- critiques d'un mélange.
- Figure 3.8** :  $(T_c, P_c, V_c)_{(P,N,A)} = f(Nc)$ .
- Figure 3.9** :  $\sigma(P,N,A) = f(Nc)$ .
- Figure 3.10**: Schéma descriptif de la méthode de l'anneau.
- Figure 3.11** : Méthode de la goutte pendante.
- Figure 3.12** :  $\mu_{100^\circ F}(P,N,A) = f(Nc)$ .
- Figure 3.13** : Viscosimètre d'Oswald.
- Figure 3.14** :  $C_p(P,N,A) = f(Nc)$
- Figure 3.15** :  $\Delta H_v(P,N,A) = f(Nc)$ .
- Figure 3.16** : Mesure de la chaleur de vaporisation.
- Figure 3.17** : Détermination de la chaleur de vaporisation.
- Figure 3.18** :  $K_{uop}(P,N,A) = f(Nc)$ .
- Figure 3.19** :  $T_{cg}(P,N,A) = f(Nc)$ .
- Figure 3.20** :  $\omega(P,N,A) = f(Nc)$ .
- Figure 3.21** :  $V_m(P,N,A) = f(Nc)$ .
- Figure 4.1** : Jonction entre deux neurones biologiques.
- Figure 4.2** : Analogie entre neurone biologique et artificiel.
- Figure 4.3** : Structure d'un RNA.
- Figure 4.4** : Schéma d'un réseau de neurones non bouclés.
- Figure 4.5** : Schéma d'un perceptron.
- Figure 4.6** : Schéma d'un exemple de perceptron multicouche.

**Figure 4.7 :** Schéma d'un réseau de neurones type RBF.

**Figure 5.1 :** Architecture générale du RNA à une couche cachée utilisé dans la 1<sup>ère</sup> simulation.

**Figure 5.2 :** Architecture du réseau de neurones commun utilisé (2<sup>ème</sup> cas).

**Figure 5.3 :** Variation de l'indice de réfraction en fonction de la densité.

**Figure 5.4 :** Variation de l'indice de réfraction en fonction de la température d'ébullition.

**Figure 5.5 :** Variation du facteur de caractérisation Kuop en fonction de la densité.

**Figure 5.6 :** Variation du facteur de caractérisation Kuop en fonction de la température d'ébullition.

**Figure 5.7 :** Variation de la masse molaire en fonction de la densité.

**Figure 5.8 :** Variation de la masse molaire en fonction de la température d'ébullition.

**Figure 5.9 :** Variation de la température critique en fonction de la densité.

**Figure 5.10 :** Variation de la température critique en fonction de la température d'ébullition.

**Figure 5.11 :** Variation de la pression critique en fonction de la densité.

**Figure 5.12 :** Variation de la pression critique en fonction de la température d'ébullition.

**Figure 5.13 :** Variation du volume critique en fonction de la densité.

**Figure 5.14 :** Variation du volume critique en fonction de la température d'ébullition.

**Figure 5.15 :** Variation de la viscosité à 100°F en fonction de la densité.

**Figure 5.16 :** Variation de la viscosité à 100°F en fonction de la température d'ébullition.

**Figure 5.17 :** Variation de la viscosité à 210°F en fonction de la densité.

**Figure 5.18 :** Variation de la viscosité à 210°F en fonction de la température d'ébullition.

**Figure 5.19 :** Variation de la tension superficielle en fonction de la densité.

**Figure 5.20 :** Variation de la tension superficielle en fonction de la température d'ébullition.

**Figure 5.21 :** Variation de la capacité calorifique en fonction de la densité.

**Figure 5.22 :** Variation de la capacité calorifique en fonction de la température d'ébullition.

**Figure 5.23 :** Variation du facteur acentrique en fonction de la densité.

**Figure 5.24 :** Variation du facteur acentrique en fonction de la température d'ébullition.

**Figure 5.25 :** Variation du volume molaire en fonction de la densité.

**Figure 5.26 :** Variation du volume molaire en fonction de la température d'ébullition.

**Figure 5.27 :** Variation de l'enthalpie de vaporisation en fonction de la densité.

**Figure 5.28 :** Variation de l'enthalpie de vaporisation en fonction de la température d'ébullition.

**Figure 5.29 :** Variation de la température de congélation en fonction de la densité.

**Figure 5.30 :** Variation de la température de congélation en fonction de la température d'ébullition.

**Figure 5.31 :** Variations des propriétés en fonction de la densité.

**Figure 5.32 :** Variations des propriétés en fonction de la température.

**Figure 6.1 :** Structure de la molécule considérée pour les naphènes.

**Figure 6.2 :** Structure de la molécule considérée pour les aromatiques.

**Figure 7.1 :** Logigramme du logiciel de calcul.

## *Liste des tableaux*

- Tableau 2.1** : Caractéristiques physico-chimiques du brut.
- Tableau 2.2** : Résultats de la distillation ASTM du brut.
- Tableau 2.3** : Résultats de la distillation TBP du brut.
- Tableau 2.4** : Bilan de valorisation des coupes larges.
- Tableau 2.5** : Résultats de chromatographie en phase gazeuse des légers.
- Tableau 2.6** : Caractérisation des essences.
- Tableau 2.7** : Résultats de la distillation ASTM des essences.
- Tableau 2.8** : Résultats de l'analyse chromatographique de la coupe C5-80°C.
- Tableau 2.9** : Résultats de l'analyse chromatographique de la coupe 80-165°C.
- Tableau 2.10** : Résultats de l'analyse chromatographique de la coupe C5-165°C.
- Tableau 2.11** : Caractérisation du kérosène (Coupe 165-250°C).
- Tableau 2.12** : Résultats de distillation ASTM du kérosène.
- Tableau 2.13** : Caractéristiques des Gas-Oils.
- Tableau 2.14** : Résultats de la distillation ASTM des coupes Gas-Oils.
- Tableau 2.15** : Caractéristiques des Résidus.
- Tableau 2.16** : Résultats de la distillation ASTM du Résidu 380<sup>+</sup>.
- Tableau 2.17** : Normes d'analyse utilisées.
- Tableau 3.1** : Calcul des indices de réfraction des fractions larges.
- Tableau 3.2** : Calcul des indices de réfraction des fractions étroites.
- Tableau 3.3** : Calcul des masses molaires des fractions larges (g/mol).
- Tableau 3.4** : Calcul des masses molaires des fractions étroites.
- Tableau 3.5** : Calcul des températures critiques des fractions larges.
- Tableau 3.6** : Calcul des pressions critiques des fractions larges.
- Tableau 3.7** : Calcul des volumes critiques des fractions larges.
- Tableau 3.8** : Calcul des propriétés critiques pour la simulation RNA.
- Tableau 3.9** : Calcul des tensions superficielles des fractions larges.
- Tableau 3.10** : Calcul des tensions superficielles pour la simulation RNA.
- Tableau 3.11** : Calcul des viscosités à 100°F des fractions larges.
- Tableau 3.12** : Calcul des viscosités à 210°F des fractions larges.
- Tableau 3.13** : Calcul des viscosités à 100 et 210 °F pour la simulation RNA.
- Tableau 3.14** : Calcul des capacités calorifiques des fractions larges.
- Tableau 3.15** : Calcul des capacités calorifiques pour la simulation RNA.

**Tableau 3.16** : Calcul des chaleurs de vaporisation des fractions larges.

**Tableau 3.17** : Calcul des chaleurs de vaporisation pour la simulation RNA.

**Tableau 3.18** : Calcul du Kuop des fractions larges.

**Tableau 3.19** : Kuop des fractions étroites pour la simulation RNA.

**Tableau 3.20** : Calcul des températures de congélation des fractions larges.

**Tableau 3.21** : Calcul des températures de congélation pour la simulation RNA.

**Tableau 3.22** : Calcul du facteur acentrique des fractions larges.

**Tableau 3.23** : calcul du facteur acentrique pour la simulation RNA.

**Tableau 3.24** : Calcul du volume molaire des fractions larges.

**Tableau 3.26** : Calcul du volume molaire pour la simulation RNA.

**Tableau 4.1** : Types de fonctions d'activation.

**Tableau 4.2** : Caractéristiques des algorithmes d'apprentissage.

**Tableau 4.3** : Domaines d'utilisation des différents types de RNA.

**Tableau 5.1** : Ecarts enregistrés par simulation RNA sur l'indice de réfraction.

**Tableau 5.2** : Ecarts enregistrés par simulation RNA sur le Kuop.

**Tableau 5.3** : Ecarts enregistrés par simulation RNA sur la masse molaire.

**Tableau 5.4** : Ecarts enregistrés par simulation RNA sur la température critique.

**Tableau 5.5** : Ecarts enregistrés par simulation RNA sur la pression critique.

**Tableau 5.6** : Ecarts enregistrés par simulation RNA sur le volume critique.

**Tableau 5.7** : Ecarts enregistrés par simulation RNA sur la viscosité à 100°F.

**Tableau 5.8** : Ecarts enregistrés par simulation RNA sur la viscosité à 210°F.

**Tableau 5.9** : Ecarts enregistrés par simulation RNA sur la tension superficielle.

**Tableau 5.10** : Ecarts enregistrés par simulation RNA sur la capacité calorifique.

**Tableau 5.11** : Ecarts enregistrés par simulation RNA sur le facteur acentrique.

**Tableau 5.12** : Ecarts enregistrés par simulation RNA sur le volume molaire.

**Tableau 5.13** : Ecarts enregistrés par simulation RNA sur la chaleur de vaporisation.

**Tableau 5.14** : Ecarts enregistrés par simulation RNA sur la température de congélation.

**Tableau 5.15** : Ecarts enregistrés par simulation sur réseau de neurones commun.

**Tableau 6.1** : Les différentes formes de l'équation  $F(\theta)$ .

**Tableau 6.2** : Résultats comparatifs de la méthode CDG pour la masse molaire.

**Tableau 6.3** : Résultats comparatifs de la méthode CDG pour la température critique.

**Tableau 6.4** : Résultats comparatifs de la méthode CDG pour la pression critique.

**Tableau 6.5** : Résultats comparatifs de la méthode CDG pour le volume critique.

**Tableau 6.6 :** Résultats comparatifs de la méthode CDG pour l'indice de réfraction.

**Tableau 6.7 :** Résultats comparatifs de la méthode CDG pour le volume molaire.

**Tableau 6.8 :** Résultats comparatifs de la méthode CDG pour la capacité calorifique.

**Tableau 6.9 :** Résultats comparatifs de la méthode CDG pour la tension superficielle.

**Tableau 6.10 :** Résultats comparatifs de la méthode CDG pour le facteur acentrique.

**Tableau 6.11 :** Résultats comparatifs de la méthode CDG pour la température de congélation.

**Tableau 6.12 :** Résultats comparatifs de la méthode CDG pour la chaleur de vaporisation.





# Sommaire

## SOMMAIRE

---

Introduction générale.....	1
<b>Chapitre 1 : Généralités sur le pétrole</b>	
1.1 Le pétrole.....	3
1.1.1 Histoire du pétrole.....	3
1.1.2 Qualités intrinsèques du pétrole.....	4
1.1.3 Origine du pétrole.....	4
1.1.4 Prospection du pétrole.....	5
a) Prospection géologique	
b) Prospection géophysique	
1.1.5 Production du pétrole.....	5
1.1.6 Le raffinage du pétrole brut.....	6
1.2 Composition des pétroles bruts et des produits pétroliers.....	7
1.2.1 Constituants purs.....	7
1.2.1.1 Les hydrocarbures.....	7
1.2.1.2 Les composés autres que les hydrocarbures.....	8
1.2.2 Autres composés chimiques complexes.....	8
1.3 Classification des pétroles bruts.....	9
1.4 Analyse des pétroles bruts.....	9
1.5 Procédés de séparation des pétroles bruts et des fractions pétrolières.....	11
1.5.1 Distillation des produits pétroliers légers.....	12
1.5.2 Distillation TBP (True Boiling Point).....	13
1.5.3 Découpage du pétrole brut.....	13
1.5.4 Distillation sous P réduite des produits pétroliers à point d'ébullition élevé.....	14
1.6 Analyses qualitatives et quantitatives des fractions pétrolières.....	15
1.6.1 Méthodes expérimentales.....	15
1.6.1.1 Méthodes chimiques.....	15
1.6.1.2 Méthodes physiques.....	16

## SOMMAIRE

---

a) Méthodes spectrographiques.....	16
b) Méthodes chromatographiques.....	17
1.6.1.3 Méthodes empiriques.....	18
 <b>Chapitre 2 : Etude expérimentale</b>	
2.1.1 Caractéristiques physico-chimiques du brut.....	20
2.1.2 Distillation ASTM du brut.....	21
2.1.3 Distillation TBP du brut.....	22
2.2 Bilan de valorisation des coupes larges.....	23
2.3 Analyse des fractions et résidus.....	24
2.3.1 Chromatographie en phase gazeuse des légers.....	24
2.3.2 Caractérisation des essences.....	25
2.3.2.1 Distillation ASTM des essences.....	26
2.3.2.2 Résultats de l'analyse chromatographique / Coupe C5 – 80°C.....	28
2.3.2.3 Résultats de l'analyse chromatographique / Coupe 80 – 165°C.....	29
2.3.2.4 Résultats de l'analyse chromatographique / Coupe C5 – 165°C.....	31
2.3.4 Caractérisation du kérosène / Coupe 165-250°C.....	34
2.3.4.1 Distillation ASTM Coupe 165-250°C.....	35
2.3.5 Caractérisation des GAS-OILS.....	37
2.3.5.1 Distillation ASTM des GAS-OILS.....	38
2.3.6 Caractéristiques physico-chimiques des résidus.....	41
2.3.6.1 Distillation sous pression réduite du résidu 380 <sup>+</sup> .....	42
 <b>Chapitre 3 : Les propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures</b>	
3.1 La température d'ébullition.....	46
3.2 La densité.....	50
3.3 L'indice de réfraction.....	53
3.4 La masse molaire.....	59

## SOMMAIRE

---

3.5 Les propriétés critiques.....	66
▪ Température.....	70
▪ Pression critique.....	73
▪ Volume critique.....	76
3.6 La tension superficielle.....	80
3.7 La viscosité.....	87
▪ Viscosité à 100°F	
▪ Viscosité à 210 °F	
3.8 La capacité calorifique.....	94
3.9 L'enthalpie de vaporisation.....	99
3.10 Le facteur de caractérisation de Watson Kuop.....	109
3.11 La température de congélation.....	113
3.12 Le facteur acentrique.....	118
3.13 Le volume molaire.....	121
 <b>Chapitre 4 : Les réseaux de neurones artificiels</b>	
4.1 Généralités.....	126
4.2 Principe de base.....	126
4.3 Parcimonie.....	126
4.4 Analogie biologique.....	127
4.5 Composants d'un RNA.....	128
4.5.1 Les poids synaptiques.....	128
4.5.2 Les fonctions d'activation.....	129
4.6 Apprentissage d'un RNA.....	129
4.6.1 L'apprentissage supervisé.....	130
4.6.2 L'apprentissage non supervisé.....	130
4.6.3 Les algorithmes d'apprentissage.....	130

## SOMMAIRE

---

4.6.3.1 La règle delta (apprentissage par correction d'erreur).....	130
4.6.3.2 La règle de Hebb.....	131
4.6.3.3 La règle d'apprentissage compétitif.....	131
4.7 Les types de RNA.....	133
4.7.1 Les réseaux de neurones non bouclés (Feedforward).....	133
4.7.1.1 Le perceptron.....	134
4.7.1.2 Les perceptrons multicouches PMC.....	134
4.7.1.3 Les réseaux de neurones à fonction radiale de base (RBF).....	135
4.7.1.4 Comparaison entre RBF et PMC.....	136
4.7.2 Les réseaux de neurones bouclés (Feedback).....	137

### **Chapitre 5 : Choix de l'architecture et résultats de modélisation**

5.1 Choix de l'architecture.....	138
5.1.1 Choix du type de réseau.....	138
5.1.2 Choix de la structure du réseau.....	138
5.1.3 Choix des fonctions d'activation.....	139
5.1.4 Choix de l'algorithme d'apprentissage.....	139
5.2 Résultats de simulation	
5.2.1 1 <sup>er</sup> cas : Simulation avec réseaux de neurones indépendants.....	142
5.2.2 2 <sup>ème</sup> cas : Simulation avec un réseau de neurones commun.....	170

### **Chapitre 6 : Utilisation de la méthode de contribution de groupes**

6.1 Introduction.....	176
6.2 Fondement thermodynamique.....	177
6.3 Méthodologie.....	179
6.4 Procédé du logiciel.....	184

## SOMMAIRE

---

6.5 Calculs et résultats.....186

Discussion.....192

### **Chapitre 7 : Mise au point du logiciel**

Introduction.....193

Présentation du logiciel.....193

Logigramme du logiciel de calcul.....195

Conclusion générale.....196



# Introduction Générale

## INTRODUCTION GENERALE

---

La connaissance des propriétés physico-chimiques du pétrole et des fractions pétrolières a toujours été un souci pour l'ingénieur en raffinage et pétrochimie. La maîtrise de toutes les étapes de séparation et de transformation des produits pétroliers, depuis l'acheminement du pétrole des puits jusqu'au stockage des produits finis passe par une parfaite connaissance des caractéristiques du pétrole et ses dérivés.

La détermination de ces caractéristiques commence par des essais préliminaires sur le pétrole brut et ses différents produits conformément à un protocole normalisé d'échantillonnage des produits. Des méthodes d'analyse ont été développées et normalisées pour déterminer les principales propriétés physico-chimiques qui vont conditionner leurs traitements ultérieurs et pour que les contrôles effectués par les différentes parties soient comparables. Ces spécifications correspondent, souvent, à des normes (ASTM, AFNOR, DIN, ...).

L'expérience fournit une partie des propriétés, mais dans la plupart des cas, elle présente un certain nombre de limitations du fait de sa complexité, du coût élevé et du temps de manipulation souvent important notamment pour les méthodes expérimentales lourdes telles que la détermination des propriétés critiques et les études par chromatographie en phase gazeuse, phase liquide le plus souvent couplées à la spectrométrie de masse, ainsi que la résonance magnétique nucléaire RMN, les méthodes infrarouges par transformées de Fourier et l'ultraviolet. Chaque méthode levant un coin du voile sur l'identité voire la « personnalité » du pétrole considérée en ce qu'il permet de faire ou de ne pas faire comme procédés de raffinage ou opportunité pour la pétrochimie. Par exemple une richesse en aromatiques et à la fois un plus en raffinage car elle permet, jusqu'à une certaine mesure, l'obtention d'essence à haut indice d'octane (NO) mais aussi en pétrochimie car elle ouvre la voie à tous les nombreux produits pétrochimiques qui débouchent sur le polystyrène, les polyesters et les polyamides.

Dans le but d'aboutir à cette analyse et déterminer les propriétés physiques notamment en absence d'équipements coûteux, le Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles s'est intéressé depuis une quinzaine d'années à la détermination des propriétés physiques sur la base de la connaissance des données des banques pour les corps purs ( API, TRC, DIPPR, Hand book of chemistry and physics ). Pour une vingtaine de propriétés, des corrélations ont été proposées et comparées à celles données par différents auteurs depuis plus d'un demi-siècle. Elles se basent notamment sur la loi des états correspondants et les méthodes de contributions de groupes et tout récemment sur les réseaux de neurones artificiels.

Le point de départ de notre réflexion est de partir d'une seule analyse, la TBP (True boiling point : Distillation vraie du pétrole), une distillation dans un appareil d'au moins 25 plateaux théoriques.

Dans la présente étude, nous basant justement, sur la TBP nous proposons la mise au point d'un logiciel qui calcule les propriétés physiques des corps purs, des fractions pétrolières et pétroles bruts légers en faisant la comparaison entre trois méthodes :

- La prédiction par réseaux de neurones artificiels ;
- L'utilisation de corrélations de la littérature ;



## INTRODUCTION GENERALE

---

- La prédiction par méthode de contribution des groupes sans interactions entre les molécules.

Une étude expérimentale a été réalisée au préalable au centre de recherche et de développement de SONATRACH sur un pétrole brut algérien. Les résultats expérimentaux serviront d'une part à vérifier et sélectionner les meilleures corrélations qui seront utilisées pour l'affichage sur le logiciel. D'autre part, ces valeurs seront utilisées comme base de données pour l'entraînement sur les réseaux de neurones.

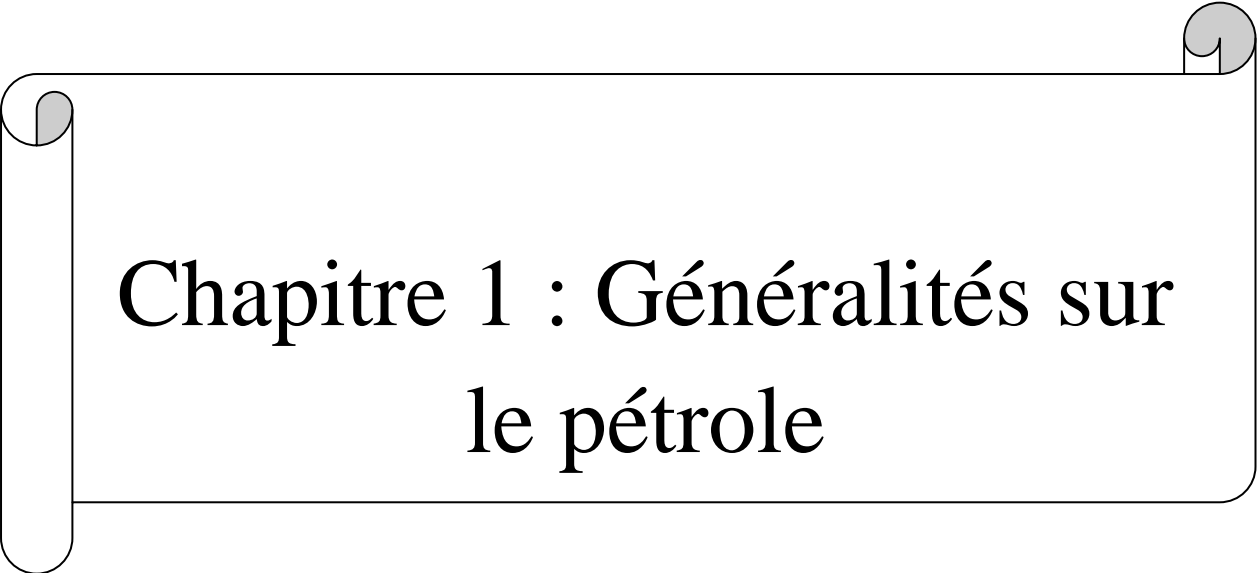
Dans les deux premiers chapitres, nous traiterons d'abord de l'origine du pétrole et les défis de l'industrie du raffinage qui poussent à une connaissance plus approfondie de ses propriétés physico-chimiques. Puis, nous exposerons les résultats expérimentaux obtenus sur le pétrole algérien étudié.

Dans le troisième chapitre de cette étude, nous présentons les différentes corrélations utilisées pour déterminer ou prédire les propriétés physiques des hydrocarbures purs et des fractions pétrolières, nous exposerons ensuite les résultats de leurs applications sur notre pétrole et la sélection des meilleures corrélations.

Les quatrième et cinquième chapitres de ce document sont réservés à une introduction aux réseaux de neurones artificiels (RNA) ainsi que le choix de l'architecture de notre réseau établi et les raisons qui nous ont poussé à la choisir.

Nous présenterons ensuite les résultats de simulation obtenus pour les propriétés physiques des fractions pétrolières issues de la distillation TBP de notre pétrole ainsi que les résultats de comparaisons effectuées avec d'autres corrélations. Nous montrerons, en définitif, la pertinence du modèle proposé. Les résultats de simulation RNA sur les corps purs, seront, quant à eux, présentés en annexe.

Enfin, nous finirons par décrire la mise au point finale du logiciel et l'algorithme de son fonctionnement.

A decorative frame resembling a scroll, with a vertical bar on the left and rounded corners. The text is centered within the frame.

# Chapitre 1 : Généralités sur le pétrole

## 1.1 Le pétrole [1]

Le **pétrole** (du mot grec *petra*, roche, et du latin *oleum*, huile) est un liquide d'origine naturelle, une huile minérale composée d'une multitude de composés organiques, essentiellement des hydrocarbures, piégé dans des formations géologiques particulières. L'exploitation de cette source d'énergie fossile et d'hydrocarbures est l'un des piliers de l'économie industrielle contemporaine, car le pétrole fournit la quasi totalité des carburants liquides — fioul, gasoil, kérosène, essence, GPL — tandis que le naphta produit par le raffinage est à la base de la pétrochimie, dont sont issus un très grand nombre de matériaux usuels — plastiques, textiles synthétiques, caoutchoucs synthétiques (élastomères), détergents, adhésifs, engrais, cosmétiques, etc. — et que les fractions les plus lourdes conduisent aux bitumes, paraffines et lubrifiants. Le pétrole dans son gisement est fréquemment associé à des fractions légères qui se séparent spontanément du liquide à la pression atmosphérique, ainsi que diverses impuretés comme le dioxyde de carbone, sulfure d'hydrogène, l'eau de formation et des traces métalliques.

Chaque gisement pétrolier recèle une qualité particulière de pétrole, déterminée par la proportion relative en molécules lourdes et légères, mais aussi par la quantité d'impuretés. L'industrie pétrolière caractérise la qualité d'un pétrole à l'aide de sa densité API, correspondant à sa « légèreté » : un brut de moins de 10 °API est plus dense que l'eau et correspond à un bitume, tandis qu'une huile de plus de 31,1 °API correspond à un brut léger. Les pétroles compris entre 10 et 45 °API étaient dits conventionnels, tandis qu'en dehors de cet intervalle les pétroles étaient dits non conventionnels ; cette définition est néanmoins évolutive car les technologies actuelles permettent de traiter par des procédés standards des pétroles jusqu'alors considérés comme exotiques : les condensats, situés au-delà des 45 °API, en sont une bonne illustration.

### 1.1.1 Histoire du pétrole [2]

La découverte du pétrole ne date pas d'aujourd'hui et son usage remonte aux origines de l'homme. Dans l'antiquité les hommes adorèrent le feu, et utilisèrent les affleurements de pétrole naturels afin de maintenir le feu sacré des temples antiques et les roches asphaltiques furent utilisées pour la construction des habitations. Toutes les civilisations qu'a connues l'humanité ont eu recours à son utilisation dans divers domaines. Il fit principalement office de combustible, mais aussi de substance médicinale et matériau de construction.

Les premiers travaux d'extraction furent réalisés par le colonel Edwin L. Drake, connu postérieurement comme "colonel Drake", qui réalisa à Titusville (Pennsylvanie), en 1859. En avril 1861, les foreuses rencontrèrent le premier puits jaillissant qui expulsait le pétrole à un rythme étonnant de 3000 barils par jour. Les préoccupations relatives au niveau de production furent ainsi dissipées. La production de Pennsylvanie passa de 45.000 en 1860 à 3 millions de barils en 1862.

Ceci engendra une frénétique vague de prospérité qui, dans le cadre de la commercialisation, vit monter et descendre les prix à un rythme vertigineux. C'est ainsi que débuta ce qui fut nommé " la course au pétrole", se caractérisant par la recherche de puits, l'exploitation immédiate et la production accélérée qui provoquèrent un épuisement prématuré de la production. Ce fut donc une époque de grande expansion économique et de rapide développement, caractérisée par une spéculation énorme et une féroce compétition.

Et c'est comme ça que l'or noir fit son apparition et est devenue depuis ; le centre des principaux enjeux géopolitiques existants jusqu'à nos jours.

### **1.1.2 Qualités intrinsèques du pétrole [2]**

Comparé aux autres sources d'énergie utilisées par l'homme avant sa découverte, c'est d'abord une source d'énergie dense : elle offre une grande quantité d'énergie pour un faible volume. C'est aussi une source d'énergie liquide : facile à pomper, à stocker, à transporter et à utiliser. Ces qualités lui permettront de détrôner rapidement le charbon pendant la première moitié du XX<sup>e</sup> siècle dans tous ses grands domaines d'utilisation : industriel, domestique et, par-dessus tout, dans le domaine des transports.

### **1.1.3 Origine du pétrole [1]**

De nombreux savants se sont penchés sur le problème de l'origine du pétrole. Deux théories sont nées : Celle de l'origine «minérale» défendue autrefois par de notables savants tels que Moissan, Sabatier et Berthelot, et celle de l'origine «organique» défendue par Engler et Hofer. C'est cette dernière théorie qui est considérée comme vraisemblable.

Pour ce qui est de l'hypothèse inorganique, plusieurs théories ont été émises, toutes fois les premiers postulats ont attesté que le pétrole se forme par l'action de métaux d'alcali sur les carbonates après quoi l'acétylène est produit par réaction des carbures avec de l'eau et ce selon Berthelot en 1866. Mendeleïev, quand à lui a proposé que l'action des acides dilués ou de l'eau chaude sur un mélange de fer et de carbures de manganèse produit à son tour un mélange d'hydrocarbures desquels le pétrole a évolué. Il y a également plusieurs théories récentes, datant des années quatre-vingt liées à la formation inorganique du pétrole, notamment celle de: Soter, Gold, Osborne, et Szatmari. Cependant, aujourd'hui, d'une manière générale mais non concluante et prouvée, on accepte que la formation du pétrole résulte principalement de l'affaiblissement de la matière organique dans la terre. En effet d'après la théorie organique ce serait surtout à partir de la microfaune (plancton), et la microflore que se serait formé le pétrole. La matière organique se serait accumulée au fond de la mer, mélangée à des sédiments fins et formant avec eux « le Sapropel » qui est un limon putréfié, la pression développée au fur et à mesure par l'accumulation des

sédiments au cours des temps géologiques, la température, l'action de bactéries en milieu réducteur, c'est-à-dire en absence d'oxygène, auraient petit à petit facilité la transformation de ce « Sapropel » en pétrole.

#### **1.1.4 Prospection du pétrole [14]**

Les méthodes de recherche des gisements varient selon que le type du site en présence change de forme ou présente certaines caractéristiques superficielles qui imposent d'elles même la démarche à suivre. Elles sont classées en deux catégories :

##### **a) Prospection géologique**

Généralement une campagne d'exploration commence toujours par une analyse des travaux antérieurs et des documents géologiques pétroliers ou non, par la suite une équipe de géologues fait une reconnaissance des surfaces choisies et en étudie les principaux affleurements pour arriver à la fin à mettre en évidence les pièges possibles ayant permis l'accumulation d'hydrocarbures sous forme de gisements. Ce travail de surface peut être aidé d'une étude photo géologique.

##### **b) Prospection géophysique**

Il arrive fréquemment qu'une étude géologique ne soit pas possible, la forme des terrains profonds étant masqués par des terrains récents. On a donc recours à des méthodes géophysiques qui sont pour la plupart des perfectionnements des méthodes qu'utilisaient les observatoires pour l'étude de la physique du globe, parmi elles : la gravimétrie, la magnétométrie, les méthodes électriques et telluriques et la méthode sismique qui est de loin la plus utilisée pour la recherche de gisements pétroliers, et il en existe deux catégories la sismique de réflexion et la sismique de réfraction.

#### **1.1.5 Production du pétrole [14]**

Compte tenu des données résultantes de l'étape de prospection, il est nécessaire de confirmer les hypothèses tenues à son issue. C'est l'étape du forage d'exploration qui seule permet de certifier la présence de pétrole. On perce la roche à l'aide d'un trépan. À terre, l'ensemble du matériel est manipulé à partir d'un mât de forage. En mer, l'appareil de forage doit être supporté au-dessus de l'eau par une plateforme métallique spécialement conçue.

Cependant, avant d'envisager l'exploitation, il est nécessaire d'évaluer la rentabilité du gisement à savoir le volume des réserves récupérables et conditions de production qui ne peuvent être déterminés qu'en procédant à des forages de délimitation en vue de délimiter le gisement.

Enfin, c'est la phase d'exploitation du gisement qui permet d'extraire le pétrole.

La technique de forage la plus répandue est celle du forage Rotatory qui s'est beaucoup renouvelée, en particulier avec les forages déviés - permettant de contourner un obstacle souterrain - ou horizontaux - permettant de traverser le réservoir sur toute

sa longueur. Les puits multi drains, quant à eux, permettent de limiter le nombre de forages, en traitant plusieurs parties du réservoir à partir d'un point unique.

### **1.1.6 Le raffinage du pétrole brut [11]**

Le raffinage est l'ensemble des opérations et procédés industriels mis en œuvre pour transformer et traiter, au moindre coût, le pétrole brut et fabriquer, à partir de ce dernier, toute une gamme de produits : essence, diesel, fuels légers et lourds, matières premières utilisées en pétrochimie, carburants d'aviation, bitumes, gaz de pétrole liquéfié (GPL), lubrifiants, kérosène, etc. Ces produits doivent répondre à des spécifications précises, dans des proportions correspondant aussi bien que possible à la demande du marché. Une analyse préliminaire, en laboratoire, permet de déterminer la qualité et la quantité de produits finis que l'on peut produire à partir d'un nouveau pétrole brut. Ainsi, un brut "léger", c'est-à-dire de faible densité, produira plus d'essence; un brut "lourd" produira, quant à lui, plus de fuels et de bitumes.

Le raffinage comprend de nombreux procédés techniques allant de la séparation à la reconstitution des molécules du pétrole brut en vue de la fabrication des produits désirés. L'opération fondamentale du raffinage est la distillation fractionnée continue dont la plupart des produits font, ensuite, l'objet de traitements supplémentaires pour en améliorer la qualité tels que : le reformage catalytique de l'essence lourde et l'hydrodésulfuration du gasoil. On obtient finalement toute une série de produits répondant aux besoins des consommateurs : le marché étant de plus en plus demandeur de coupes légères ou moyennes au détriment des coupes lourdes, Il arrive alors que les quantités ainsi produites soient insuffisantes. Il est alors nécessaire d'adjoindre aux procédés de raffinage classiques, des unités de conversion de type craquage catalytique ou thermique ou hydrocraquage, qui permettent d'obtenir des quantités supplémentaires en produits légers à partir de la dissociation des structures moléculaires des produits lourds. Des procédés de types nouveaux ont été introduits dans le raffinage moderne permettant la synthèse de composés ou de coupes étroites à partir des produits issus des opérations de conversion.

L'industrie du raffinage a accompagné le développement spectaculaire de l'industrie de l'automobile au cours de la deuxième moitié du siècle dernier. Ainsi, après avoir gagné un défi dans les années 70 et 80, en élevant l'indice d'octane des essences et en produisant plus de produits blancs, l'industrie du raffinage s'est attelée à produire des carburants propres sans plomb. Le nouveau millénaire accentue les défis de cette industrie qui doit faire face à de nouvelles contraintes de type financières, technologiques et surtout environnementales de plus en plus restrictives. Pour conjuguer développement et environnement, un certain nombre d'actions ont été menées par les états en concertation avec les acteurs concernés. C'est ainsi que les qualités des carburants sont constamment améliorées, avec des réductions de certains éléments et l'élimination d'autres plus nuisibles. A titre d'exemple, les teneurs en soufre tolérées dans les carburants ont été divisées par dix sur les vingt dernières années.

Ces nouvelles spécifications ont des répercussions importantes sur l'industrie du raffinage qui se voit ainsi obligée de faire des investissements en matière de reconfiguration de ses schémas. Dans un tel contexte, les différents procédés doivent être soigneusement optimisés pour arriver à produire des produits finis en quantités suffisantes et répondant aux spécifications, d'où l'importance de pouvoir prévoir les rendements en divers produits et leurs qualités. C'est le rôle de l'analyse des bruts, opération calquée en partie sur le raffinage. La caractérisation des produits vise, quant à elle, à déterminer leurs propriétés d'usage au moyen de méthodes expérimentales normalisées. A ces méthodes conventionnelles, viennent s'ajouter des méthodes dites prédictives qui permettent d'accéder rapidement à différentes propriétés physiques et thermodynamiques des produits pétroliers et au moindre coût. Ces dernières méthodes tendent à se généraliser, sans toutefois se substituer totalement aux méthodes expérimentales et ce, particulièrement dans la caractérisation des coupes lourdes, pour lesquelles les méthodes de prédiction restent encore peu fiables.

## 1.2 Composition des pétroles bruts et des produits pétroliers [11]

### 1.2.1 Constituants purs

Les pétroles bruts sont des mélanges complexes de corps purs, essentiellement des hydrocarbures, où la fraction contenant les heptanes et plus lourds est relativement importante. L'identification de tous les constituants d'un pétrole brut en tant qu'hydrocarbures individuels est une tâche très ardue, voire impossible, lorsque les fractions deviennent de plus en plus lourdes. En effet, le nombre de composés et la difficulté de leur description croissent avec le nombre d'atomes de carbone.

#### 1.2.1.1 Les hydrocarbures

Il est clairement établi que les hydrocarbures contenus dans le pétrole brut sont construits à partir de trois sortes seulement de composants de base que sont les groupes paraffiniques, cycloparaffiniques (naphténiques) et aromatiques.

**-Hydrocarbures paraffiniques :** appelés aussi alcanes, ces hydrocarbures sont des composés saturés dans lesquels les atomes de carbone peuvent être structurés en chaînes droites ou branchées. Leur formule générale est  $C_nH_{2n+2}$ . Les chaînes droites sont dites normales, quant aux chaînes branchées, elles contiennent deux ou plusieurs groupements méthyl ( $CH_3$ ) et sont appelées isomères.

Les composés du méthane au butane ( $C_1$  à  $C_4$ ) sont gazeux à température ambiante. A partir de 5 atomes de carbone les composés sont liquides et au delà de 18 atomes de carbone, ils sont solides. Les alcanes sont des composés qui présentent généralement une très faible réactivité. Les propriétés physiques telles que : point d'ébullition, densité, point de fusion, etc...des normales paraffines augmentent avec le nombre d'atomes de carbone. Les isomères ont des propriétés inférieures à celles des normales paraffines à même nombre d'atomes de carbone.

- **Hydrocarbures naphténiques :** Ce sont des composés cycliques saturés. Les cycles les plus communément rencontrés dans les pétroles bruts sont les dérivés

du cyclopentane et du cyclohexane. Dans ces cycles, chaque atome d'hydrogène peut être substitué par une chaîne paraffinique droite ou ramifiée dite alkyle. La formule générale de ces hydrocarbures est  $C_nH_{2n}$ .

- **Hydrocarbures aromatiques** : Les composés aromatiques sont des hydrocarbures renfermant un noyau benzénique dans leur structure. Leur formule générale est  $C_nH_{2n-6}$ . La présence dans leur formule d'au moins un cycle à trois doubles liaisons conjuguées leur confère des propriétés remarquables. Les premiers termes (benzène, toluène, xylènes) constituent des matières premières fondamentales en pétrochimie. Quant aux aromatiques lourds, ils sont en général très nuisibles (problèmes d'environnement, de santé publique, de détérioration de l'activité des catalyseurs par leur capacité à former du coke...).

### 1.2.1.2 Les composés autres que les hydrocarbures

A côté des hydrocarbures, des molécules contenant d'autres atomes que le carbone et l'hydrogène sont également présentes dans les pétroles bruts en faibles quantités comparativement aux premiers. On y distingue les composés organiques hétéroatomiques tels que les composés soufrés, oxygénés et azotés, mais, également, des composés organo-métalliques:

- **Les composés soufrés** : le soufre est présent dans les pétroles bruts avec des concentrations pouvant atteindre les 8% en poids; teneur généralement corrélée avec la densité du brut et donc sa qualité. Les composés soufrés étant très toxiques et corrosifs, leur concentration doit être réduite avant le raffinage du brut.
- **Les composés oxygénés** : les naphthènes et aromatiques lourds peuvent contenir des atomes d'oxygène pour former des aldéhydes, des cétones ou des acides. L'oxygène est responsable de l'acidité des pétroles bruts qu'on évalue en déterminant la quantité de KOH en milligrammes nécessaire pour neutraliser l'acide carboxylique dans un gramme de pétrole brut.
- **Les composés azotés** : l'azote se retrouve davantage dans les fractions lourdes sous forme d'amides, amines, carbazoles ou encore de pyridines qui peuvent donner le caractère basique aux produits pétroliers et constituer ainsi un poison pour les catalyseurs acides.
- **Les composés organo-métalliques** : les pétroles bruts renferment également des composés organo-métalliques contenant du vanadium ou du nickel. Ces composés sont communément appelés porphyrines.

### 1.2.2 Autres composés chimiques complexes

Ces composés sont présents dans les fractions les plus lourdes du pétrole et se forment par oxydation des grosses molécules polyaromatiques concentrées en hétéroéléments.

- **Les asphaltènes** : ce sont des particules de type colloïdale, de couleur noirâtre et de masse moléculaire pouvant varier de 1000 à 10 000. 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.

- **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 de 500 à 1000.

### 1.3 Classification des pétroles bruts [11]

La variation énorme dans la composition chimique des pétroles bruts rend très difficile une classification unique de ces fluides.

La caractérisation la plus grossière est la classification en pétroles « légers », « moyens » et « lourds ». Ce type de classification fait intervenir la masse volumique ou la densité API des pétroles. D'une manière approximative, les pétroles bruts dont les densités sont comprises entre 0.77 et 0.84 sont dits légers. Ceux dont les densités sont comprises entre 0.84 et 0.89 sont appelés pétroles moyens. Enfin, les pétroles dont les densités sont supérieures à 0.89 sont dits pétroles lourds.

Un autre type de classification est basé sur le caractère dominant, à savoir la répartition des trois familles chimiques principales qui les constituent : paraffinique, naphthénique et aromatique.

Dans son ouvrage sur l'industrie du raffinage, Normand (1977) présente la classification de SACCHANNEN qui classe les bruts en trois catégories : bruts paraffiniques, bruts naphthéniques et bruts asphaltiques.

Plus tard, Wauquier et ses collaborateurs (1994) ont défini onze groupes différents de pétroles bruts d'après la masse volumique de la coupe essence lourde et celle du résidu de distillation à une température d'ébullition supérieure à 350°C.

Ces différentes classifications restent cependant assez imprécises, d'où l'introduction par les chercheurs d'autres critères pour discriminer entre les différents types de pétroles bruts. IL s'agit du facteur de caractérisation Kuop, de l'indice de corrélation de Huang ou encore du facteur I/d (rapport de l'indice de corrélation et de la densité).

### 1.4 Analyse des pétroles bruts

La diversité des pétroles bruts et des produits qui en dérivent ainsi que la complexité de leurs compositions, entraînent des conditions de production, de transport, de stockage et de raffinage adaptées, d'où la nécessité d'une caractérisation de ces produits par la détermination de leurs propriétés d'usage et de leur compositions.

L'analyse des pétroles bruts et des fractions qui en sont issues fait intervenir différentes techniques de fractionnement et d'analyses physiques et chimiques. Le schéma de la figure (1.1) illustre les différentes méthodes mises en œuvre pour une connaissance approfondie d'un pétrole brut.

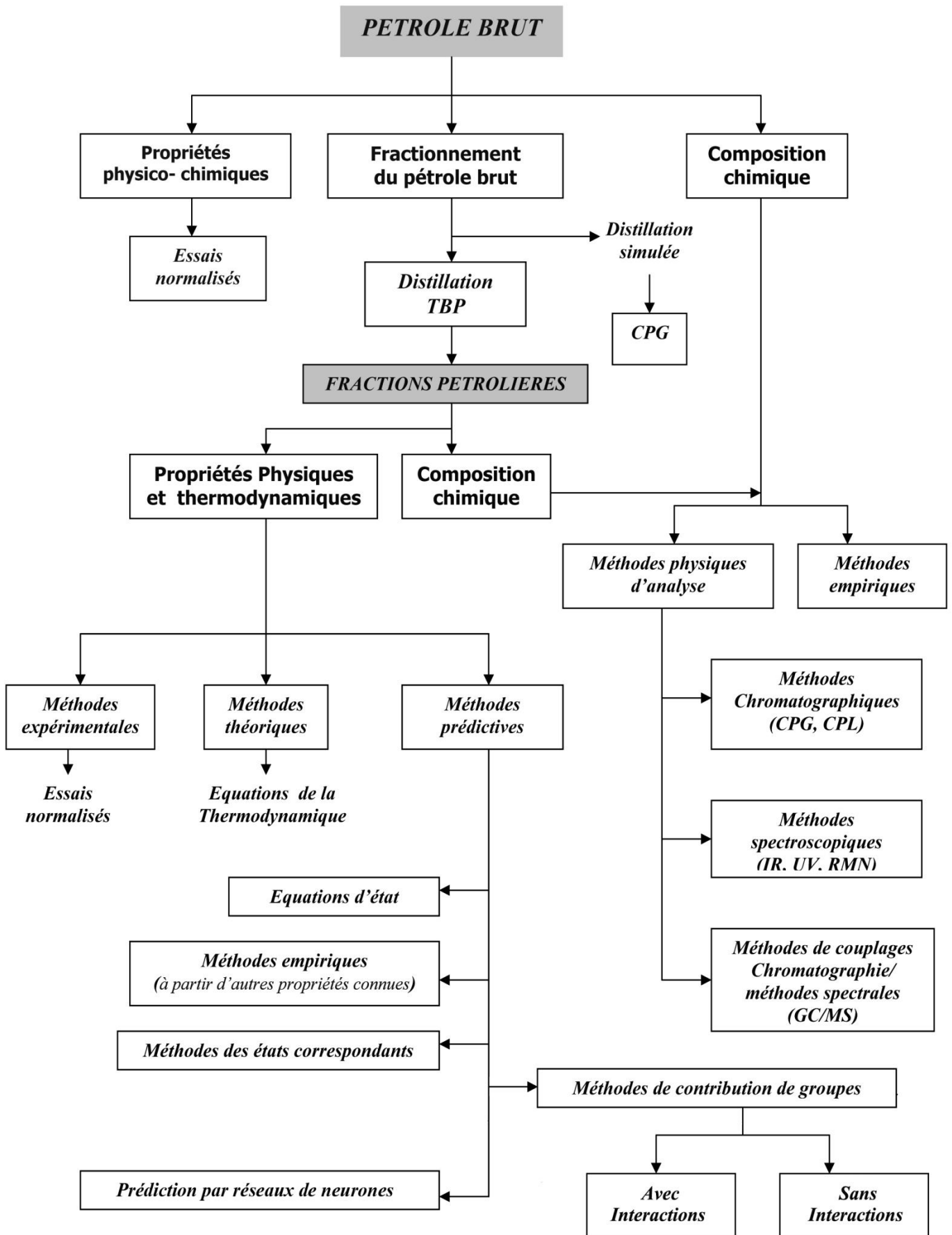


Figure 1.1 : Méthodes d'analyse d'un pétrole brut [11]

---

## 1.5 Procédés de séparation des pétroles bruts et des fractions pétrolières [16]

### Introduction

La première opération d'une raffinerie de pétrole est de séparer le brut en plusieurs fractions qui seront traitées ultérieurement pour fournir des produits commerciaux. Ce procédé physique de séparation est appelé « **distillation** ». Il repose sur la différence des températures d'ébullitions des composants d'un mélange.

### Principe de la distillation

La distillation se fait le plus souvent pour une change liquide mais elle peut être utilisée pour fractionner un mélange gazeux ; c'est la distillation réfrigérée. La deuxième phase est générée au fond de colonne par chauffage (reflux vapeur) et en tête par refroidissement (reflux liquide).

Le principe de fonctionnement d'une colonne de distillation est simple, tout en travaillant à pression constante. Il consiste à déplacer les équilibres de phases à l'aide d'un gradient de température créée par une source froide (le condenseur) qui crée un flux de liquide froid descendant dans la colonne et une source chaude (le rebouilleur) générant un flux de vapeur chaude montant.

Pour assurer les transferts de matière et de chaleur entre ces deux reflux, des éléments de contact sont placés à l'intérieur d'une virole, ils sont constitués soit par des plateaux, dont le principe est de faire barboter la vapeur dans une rétention liquide provoquée par un barrage, coupant la phase liquide, soit par un garnissage, constitué le plus souvent par un tréillis métallique dispersant les deux phases, assurant une bonne surface d'échange entre les fluides circulant à contre courant.

Les différentes étapes de distillation utilisées pour traiter le pétrole brut, sont résumées sur le schéma suivant :

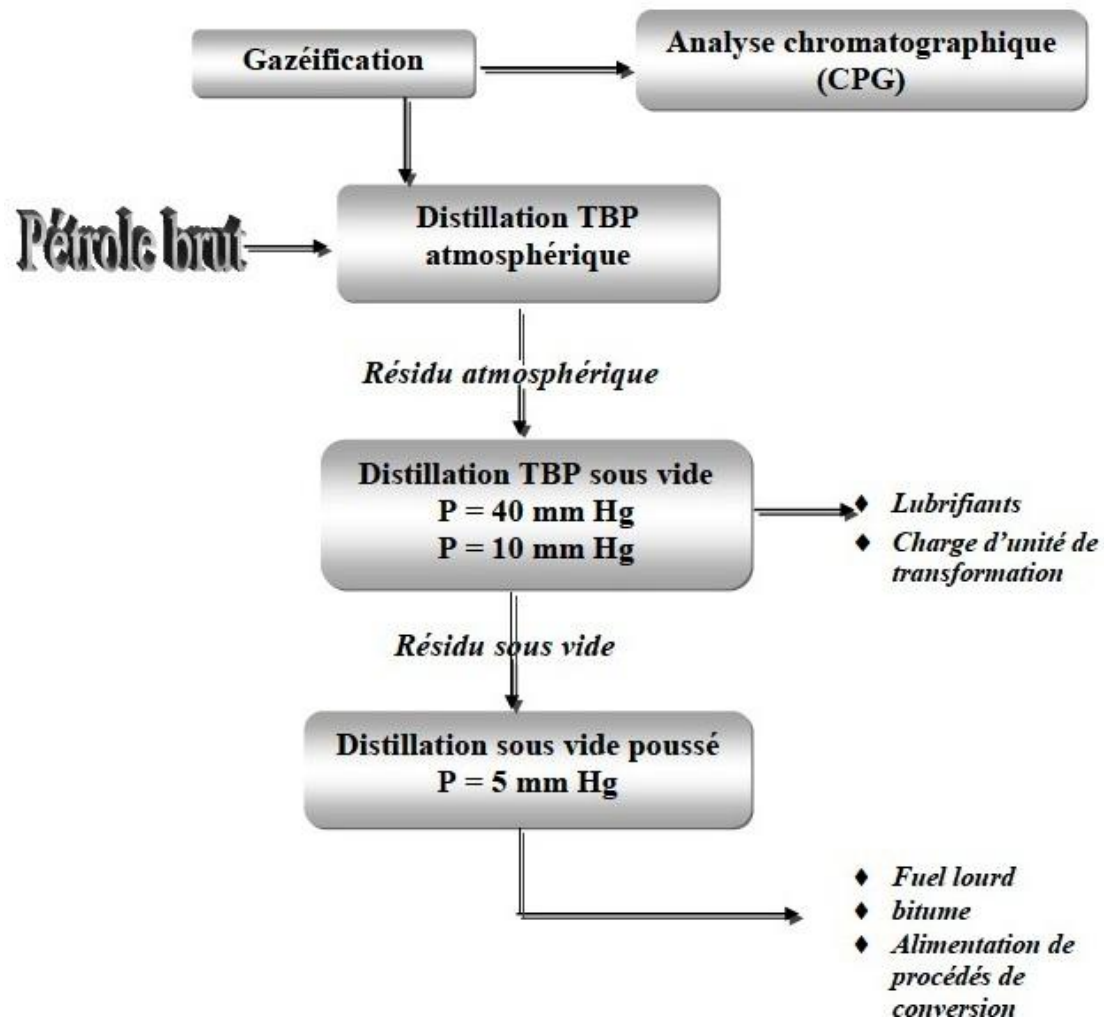


Figure 1.2 : Etapes de distillation d'un pétrole brut [16]

### 1.5.1 Distillation des produits pétroliers légers [2]

#### Définition

Cette distillation qui est généralement utilisée au laboratoire, s'effectue sur les produits dont les points d'ébullition s'étendent de 0 à 400°C. Elle est applicable aux pétroles bruts et aux fractions pétrolières selon la norme **ASTM D 86**.

De plus, elle est beaucoup moins sélective que la distillation **TBP**, mais son avantage réside dans le temps court qu'elle nécessite.

Intérêt :

La distillation des produits pétroliers légers permet de prévoir le comportement de la coupe pétrolière ou du brut. La courbe ASTM (c'est à dire la température d'ébullition en fonction du pourcentage volumique distillé) fournit à l'utilisateur une idée précieuse sur la composition du brut. Les points **10%**, **50%** et **90%** de cette courbe sont assez représentatifs de la teneur du brut en composés légers, moyens et lourds.

### 1.5.2 Distillation TBP (True Boiling Point) – Point d'ébullition vrai

#### *Définition*

La distillation **TBP** correspond à une technique de laboratoire permettant de donner une image presque exacte de la composition d'un pétrole brut, par la mesure de la température d'ébullition des constituants qui le composent.

Elle présente une haute sélectivité de séparation, puisqu'elle décompose le pétrole en une cinquantaine de coupes ayant un intervalle de distillation très étroit. Ceci, va nous permettre de les considérer comme des hydrocarbures purs fictifs dont le point d'ébullition sera égal à la moyenne arithmétique des températures initiale et finale de distillation :

$$T_{\text{mav}} = \frac{T_i + T_f}{2} \quad (1.1)$$

La **TBP** est d'abord effectuée sous une pression atmosphérique jusqu'à ce que la température dans le bouilleur atteigne une limite correspondant au début de cracking du résidu. Nous avons alors recours à une distillation sous vide. Si le résidu obtenu est relativement important, on procède à une autre distillation sous un vide plus poussé [10].

#### *Intérêt :*

La distillation **TBP** permet :

- De tracer la courbe de distillation, c'est à dire le profil de répartition des hydrocarbures contenus dans le brut (pourcentages massiques ou volumiques en fonction de leurs différentes températures d'ébullition).
- La courbe de distillation elle même est d'une grande importance. Elle donne les rendements en différentes coupes en poids et en volume.

La distillation **TBP** des pétroles bruts comporte deux étapes:

- La première étape sous pression atmosphérique.
- La seconde sous un vide de 40 mmHg puis de 10 mmHg.

### 1.5.3 Découpage du pétrole brut

La courbe **TBP** (qui présente la variation des pourcentages volumiques cumulés des fractions pétrolières récupérées en fonction de leurs températures d'ébullition), permet d'effectuer le découpage du pétrole brut, dans le but de déterminer les rendements des différents produits connus dans l'industrie pétrolière et les comparer avec les spécifications exigées par les normes.

On donnera un exemple de découpage de pétrole brut, où les différentes coupes sont classées par ordre croissant de poids moléculaires et par intervalle de distillation.

	Gaz combustible	$C_1-C_2$
	Propane	$C_3$
0°C	Butane	$C_4$
140 – 180°C	Essence 2 à 4 coupes	légère C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub> lourde
180 – 250°C	Kérosène	$C_{10}-C_{14}$
250 – 440°C	Gas-oil 2 à 3 coupes	léger C <sub>14</sub> -C <sub>20</sub> moyen lourd
440 – 570°C	Distillats 2 à 4 coupes	$C_{20}^+$
	Résidu sous vide	

↓  
Température d'ébullition normale

**Figure 1.3** : Fractionnement du pétrole brut (exemple d'un pétrole Algérien) [16]

### 1.5.4 Distillation sous pression réduite des produits pétroliers à point d'ébullition élevé :

#### *Définition*

C'est une distillation réservée uniquement aux fractions trop lourdes (cas du résidu issu de la distillation **TBP**).

En effet, selon cette dernière, la limite de chauffage d'un produit pétrolier sans risque de craquage de ses molécules est de 380°C à pression atmosphérique. C'est pourquoi, le raffineur a recours à une distillation sous un vide très poussé de quelques millimètres de mercure.

Cette opération est poursuivie jusqu'à une température liquide maximale de 400°C à la pression du test conformément à la norme **ASTM D 1160**.

Intérêt :

- La distillation sous vide a pour but d'extraire au résidu de la **TBP** des distillats lourds destinés à alimenter des unités de conversion afin d'obtenir des produits à haute valeur ajoutée.
- Elle permet dans des cas particuliers d'obtenir des bases d'huile pour la fabrication des lubrifiants.
- Elle permet la production des fuels lourds, et la fabrication des bitumes à partir du résidu sous vide.

#### *Mode opératoire*

Le résidu atmosphérique R380+ issu de la **TBP** est distillé à des températures prédéterminées et très précisément contrôlées, sous une pression réduite de 5 mmHg.

## 1.6 Analyses qualitatives et quantitatives des fractions pétrolières

### *Introduction*

Lors de la découverte d'un nouveau gisement de pétrole brut, on procède à une série d'analyses en vue d'évaluer la composition du produit et de fixer les rendements en centaines fractions. Ces renseignements permettront au raffineur de prévoir les unités à utiliser pour le traitement de ce nouveau brut, ainsi que leur capacité.

L'analyse des coupes pétrolières est réalisée dans des conditions strictement définies. Les normes qui peuvent paraître trop détaillées sont très importantes. Plusieurs méthodes sont utilisées pour analyser quantitativement et qualitativement les fractions pétrolières, ces méthodes peuvent être classées en deux catégories :

- Les méthodes expérimentales qui nécessitent un matériel très lourd et coûteux faisant appel à un personnel compétent, et un temps de travail généralement long. Parmi celles-ci, la **CPG** a été appliquée judicieusement et a permis la détermination qualitative et quantitative des constituants des fractions distillant entre 50 et 150 °C. Cependant, on remarque que les problèmes essentiels rencontrés se situent au niveau de l'établissement de la composition des fractions lourdes du pétrole.
- Les méthodes empiriques qui donnent la composition des fractions pétrolières sur la base de la connaissance de grandeurs physiques accessibles facilement par expérience.

### 1.6.1 Méthodes expérimentales [16]

L'industrie pétrolière connaît depuis longtemps un certain nombre de méthodes qui permettent de déterminer la teneur en telle ou telle classe d'hydrocarbures. Il est devenu possible, depuis une trentaine d'années de séparer les fractions étroites en hydrocarbures individuels. Ces méthodes peuvent être chimiques, physico-chimiques ou physiques.

#### 1.6.1.1 Méthodes physico-chimiques de séparation

##### 1.6.1.1.1 Méthodes chimiques

Les méthodes chimiques prévoient une action chimique du réactif sur les hydrocarbures d'une classe déterminée (arènes ou alcènes), dont la qualité des produits issus de la réaction est révélée par la variation du volume ou par la quantité des produits. Ces méthodes sont en plus nette régression. Ceci est vraisemblablement dû au fait que les différences des réactivités des différentes familles d'hydrocarbures disparaissent de plus en plus lorsque la masse moléculaire augmente; en particulier, les chaînes latérales suffisamment longues et nombreuses peuvent masquer les propriétés du cycle.

Les hydrocarbures aromatiques présentent cependant une réactivité chimique plus marquée que les autres hydrocarbures. Ainsi les méthodes chimiques: sulfonation et nitration permettent de les séparer et même de les doser. De toutes ces méthodes, la sulfonation est la plus employée.

### 1.6.1.1.2 Méthodes physiques

Elles sont les plus pertinentes et les plus répandues. Ces méthodes concernent les propriétés optiques; elles sont destinées non seulement à déterminer les quantités d'arènes, de cyclo-alcanes dans un produit donné, mais aussi à examiner les compositions hybrides du point de vue de leur teneur en différentes unités structurales (noyaux aromatiques et alicycliques, substituants alcoyles). Cela se fait au moyen de différentes techniques :

-*Méthodes spectrographiques* : infrarouges, ultraviolet, spectrométrie de masse et RX.

-*Méthodes chromatographiques* : chromatographie en phase gazeuses, en phase liquide ainsi que le couplage de la chromatographie en phase gazeuse avec la spectrométrie de masse GC/MS.

#### Méthodes spectrographiques :

Les spectrographiques reposent sur les propriétés optiques. Ces méthodes occupent depuis quelques années une place prépondérante dans le domaine d'analyse. Elles peuvent être classées selon le type de spectre utilisé.

#### a- Spectrographie infrarouge "IR"

Dans le cas des essences, la spectrographie infrarouge permet de déterminer en principe les hydrocarbures individuels saturés jusqu'à 120°C, et tous les hydrocarbures aromatiques depuis le benzène jusqu'aux composés en C10. Cependant, cette méthode devient de moins en moins applicable dans le domaine 200-300°C, par suite du très grand nombre de constituants présents dans une fraction et du manque de spectre de référence de produits purs. De plus, lorsque le poids moléculaire des hydrocarbures augmente, les spectres d'adsorption infrarouge des corps d'une même famille deviennent identiques et tendent vers un spectre limite.

Certains auteurs ont proposé de doser, à la place des hydrocarbures individuels, les différents groupes fonctionnels, c'est-à-dire les groupements: CH<sub>3</sub>, CH et C. les différentes méthodes qui ont été proposées utilisent soit l'adsorption dans le proche infrarouge (800-900 cm<sup>-1</sup>), soit des longueurs d'ondes caractéristiques des groupements fonctionnels.

#### b- Spectrométrie ultraviolette "UV" :

La spectrométrie ultraviolette permet d'identifier et de doser les hydrocarbures aromatiques, qui sont les seuls hydrocarbures à donner des spectres d'adsorption caractéristiques dans le domaine 200-400 millimicrons. Alors que le nombre d'isomères et les spectres trop voisins des hydrocarbures aromatiques mononucléaires ne permettent pas de les distinguer, le diphényl et les tétrahydronaphtalènes ont des spectres analogues à ceux des benzènes substitués mais déplacés légèrement vers de plus grandes longueurs d'onde.



---

### **c- Spectrométrie de masse "SM":**

La spectrométrie de masse est une technique de détection extrêmement sensible qui permet de déterminer des structures moléculaires.

La spectrométrie de masse est souvent couplée avec un système de chromatographie en phase gazeuse, et cette association, d'une méthode séparative et d'une méthode d'identification, permet d'étudier des mélanges complexes à l'état de traces (quelques nanogrammes de mélange).

### **Méthodes chromatographiques**

La chromatographie est une méthode physique d'analyse qui permet de séparer les constituants d'un mélange en utilisant les différences entre les constantes d'équilibre de ces corps lors de leur partage entre une phase mobile dans laquelle ils sont solubles et, une phase dite fixe ou stationnaire qui exerce sur eux un effet retardateur, on cite comme exemple la chromatographie en phase gazeuse.

### **a- Chromatographie en phase gazeuse "CPG" :**

#### ***Introduction***

L'analyse des pétroles par chromatographie en phase gazeuse (**CPG**) a fait l'objet de nombreux travaux depuis l'apparition de cette technique dans les années cinquante, utilisant les divers procédés : analyse isotherme et programmation de température.

De plus, parmi les méthodes modernes, offrant les meilleures possibilités de détection d'hydrocarbures, on cite principalement, la **CPG**, sur colonne capillaire. Elle est utilisée lorsque la tension de vapeur du soluté est appréciable et s'adapte aux mélanges complexes.

#### ***Définition***

C'est une méthode physique de séparation dans laquelle les composants se partagent entre deux phases non miscibles : une phase fixe (ou stationnaire) constituée par un solvant, et une phase mobile gazeuse désignée sous le nom du gaz vecteur.

La séparation se fait le long d'une colonne contenant la phase stationnaire [20].

#### ***Intérêt***

La **CPG** permet :

- De réaliser la séparation des constituants.
- D'identifier ces constituants (analyse qualitative).
- De mesurer les quantités des produits séparés (analyse quantitative) de plus, la **CPG** présente l'avantage d'être rapide et ne demande qu'une très faible quantité d'échantillon (quelques microlitres « µl ») [20].

## **b- Couplage de la chromatographie en phase gazeuse avec la spectrométrie de masse GC/MS :**

### ***Introduction***

On peut obtenir des procédés d'analyse très performants en associant sur un même appareillage des méthodes basées sur des principes de mesure distincts et donc avec des sélectivités différentes : on parle de couplage. Une technique de couplage suppose en général une interface entre des appareils qui, en temps ordinaire, peuvent être utilisés pour effectuer des analyses.

### ***Définition***

Le couplage chromatographie en phase gazeuse à la spectrométrie de masse a connu, depuis une vingtaine d'années, un extraordinaire essor, et ce couplage est très utile. C'est en fait, la seule technique qui permet de séparer, la plus part du temps, d'identifier et de déterminer la structure des constituants d'un mélange complexe sur des quantités très faibles.

Une conséquence importante de l'utilisation de l'association CG/MS sur des mélanges complexes est le nombre élevé de spectres produits en peu de temps.

L'exploitation de ces spectres (couplage, éventuellement mesure d'intensité, dessin du spectre normalisé, comparaison avec des spectres de composés connus) prends un temps considérable. Aussi utilise-t-on aujourd'hui des ordinateurs qui effectuent automatiquement l'acquisition et la normalisation des spectres, comparent le spectre inconnu avec les spectres connus dans une bibliothèque de spectres.

### **1.6.1.1.3 Méthodes empiriques**

Comme il n'est pas possible de connaître individuellement les constituants d'une fraction pétrolière on se contente de connaître la composition globale et la masse molaire en chacune des familles d'hydrocarbures, plusieurs méthodes ont été développées pour connaître la composition des fractions pétrolières. Nous citons par exemple :

#### **Corrélation de Riazi – D'aubert ( I )**

##### **Pour les fractions pétrolières légères**

$$\mathbf{X_p} = 257.0 - 287,7 * \mathbf{SpGr} - 2,876 * \mathbf{CH} \quad (1.2)$$

$$\mathbf{X_n} = 52,641 - 0,7494 * \mathbf{X_p} - 2,1811 * \mathbf{m} \quad (1.3)$$

$$\mathbf{X_a} = 100 - ( \mathbf{X_p} + \mathbf{X_n} ) \quad (1.4)$$

Avec :

$$\mathbf{m} = \mathbf{M} * ( \mathbf{n} - 1,4750 ) \quad (1.5)$$

$$\mathbf{CH} = 17,220 * \exp(8,25 * 10^{-3} * \mathbf{Teb} + 16,94 * \mathbf{SpGr} - 6,94 * 10^{-3} * \mathbf{Teb} * \mathbf{SpGr}) * \mathbf{Teb} - 2,725 * \mathbf{SpGr} - 6,79 \quad (1.6)$$

Teb : Température d'ébullition en °R.

**Corrélations d'El Hadi-Chitour**

**Fractions pétrolières légères (  $T_{eb} < 200^{\circ}\text{C}$  )**

$$\mathbf{X_p} = -1851,93 + 27,21487 * T_{nf} + 1265,791 * RI \quad (1.7)$$

$$\mathbf{X_n} = 1887,669 - 15,51166 * T_{nf} - 1458,581 * RI \quad (1.8)$$

$$\mathbf{X_a} = -13,8938 - 11,23265 * T_{nf} + 275,006 * RI \quad (1.9)$$

**Fractions pétrolières Lourdes ( $T_{eb} > 200^{\circ}\text{C}$ )**

$$\mathbf{X_p} = -1644,78 - 30,44434 * SpGr - 4,112763 * M_{nf} + 25,3538 * T_{nf} + 1226,675 * RI \quad (1.10)$$

$$\mathbf{X_n} = 2731,640 - 221,6668 * SpGr + 9,585018 * M_{nf} - 33,8914 * T_{nf} - 1959,842 * RI \quad (1.11)$$

$$\mathbf{X_a} = -1063,99 + 247,8869 * SpGr - 5,467181 * M_{nf} + 8,68007 * T_{nf} + 806,8379 * RI \quad (1.12)$$

Avec :

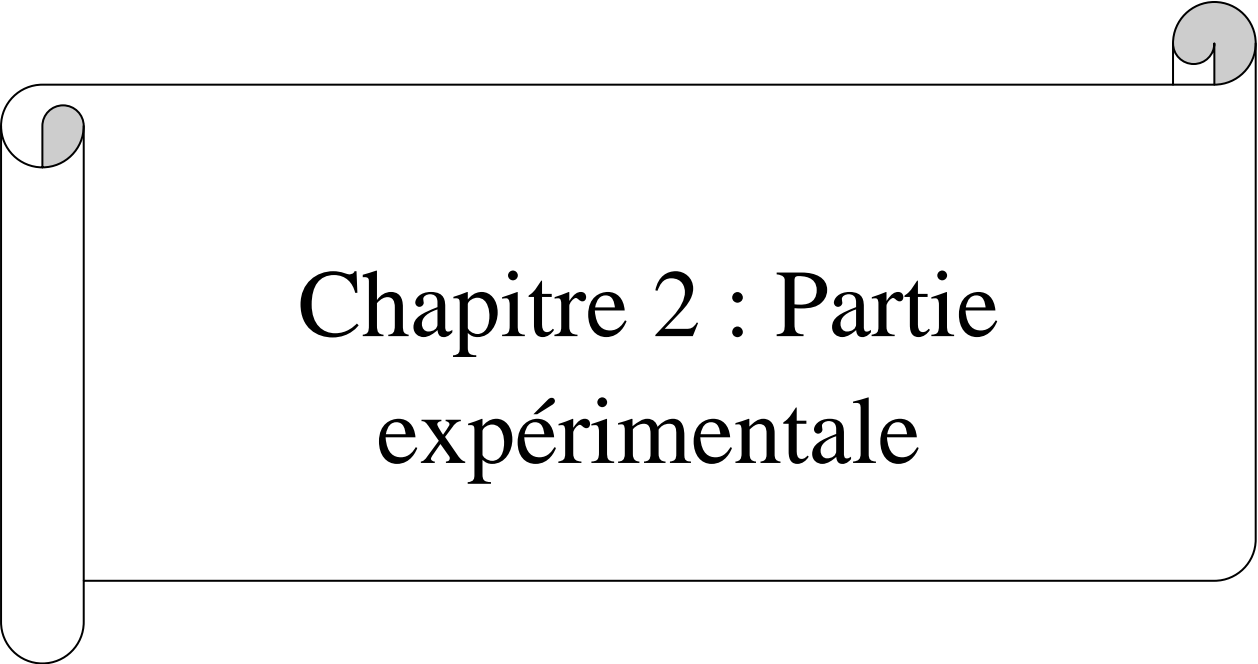
$$\mathbf{M_{nf}} = [(10 * M)^{1/3} / (n_{D20} - 1)] \quad (1.13)$$

$$\mathbf{T_{nf}} = [(10 * T_{eb})^{1/3} / (n_{D20} - 1)] \quad (1.14)$$

**M<sub>nf</sub>** et **T<sub>nf</sub>** : sont respectivement la **masse molaire** et la **température d'ébullition** en fonction de l'indice de réfraction **n<sub>D20</sub>**.

$$\mathbf{CH} = [100 / (2,55312 * K_{uop} - 0,00222 * T_{eb} - 14,77326)] - 1 \quad (1.15)$$

T<sub>eb</sub> : Température d'ébullition en °R.



## Chapitre 2 : Partie expérimentale

### 2.1.1 Caractéristiques physico-chimiques du brut

Caractéristiques	Résultats
Densité à 15°C	0.8040
°API	44.3
Viscosité cinématique en cSt à:	
• 20.0 °C /68 °F	3.62
• 37.8 °C /100 °F	2.43
Tension de vapeur Reid, Kg / cm <sup>2</sup>	0.721*
Teneur en eau par extraction, % vol	Nulle.
Teneur en eau et sédiments, BSW, % vol	Nulle
Teneur en résidu Conradson, % pds	0.946
Teneur en soufre,% pds	0.0448
Point d'écoulement, °C	-28
Point d'éclair, Vase fermé, °C	< 15
Teneur en azote, PPM	476.4
Facteur de caractérisation, KUOP	12.30
Poids moléculaire g / mol	207
Pouvoir calorifique supérieur, Kcal/ Kg	11080

**Tableau 2.1** : Caractéristiques physico-chimiques du brut Algérien étudié.

\*Nous remarquons que la tension de vapeur du pétrole brut est anormalement élevée puisqu'elle a l'ordre de grandeur de la TVR d'une essence légère. Devant ce résultat qui semble être une erreur, nous avons tenu à vérifier cette valeur en utilisant l'abaque d'estimation de la tension de vapeur Reid à partir des points 5% et 20 % de la distillation ASTM du brut (disponibles dans le tableau 2.2).

En utilisant cet abaque, nous trouvons que la tension de vapeur du brut serait de 0.34, ce qui est plus logique comme ordre de grandeur pour un pétrole brut léger. Nous gardons ce résultat en estimant qu'il y a eu une anomalie lors de la mesure expérimentale.

2.1.2 Distillation ASTM du brut

Caractéristiques	Résultats
Point initial, °C	34
5 %Vol	-
10 //	90
20 //	1.28.5
30 //	165
40 //	210
50 //	258
60 //	311
70 //	356
80 //	377
90 //	390
95 //	392
Point Final, °C	-
Distillat, % vol	93
Résidu //	Formation de coke
Pertes //	-

Tableau 2.2 : Résultats de la distillation ASTM du brut.

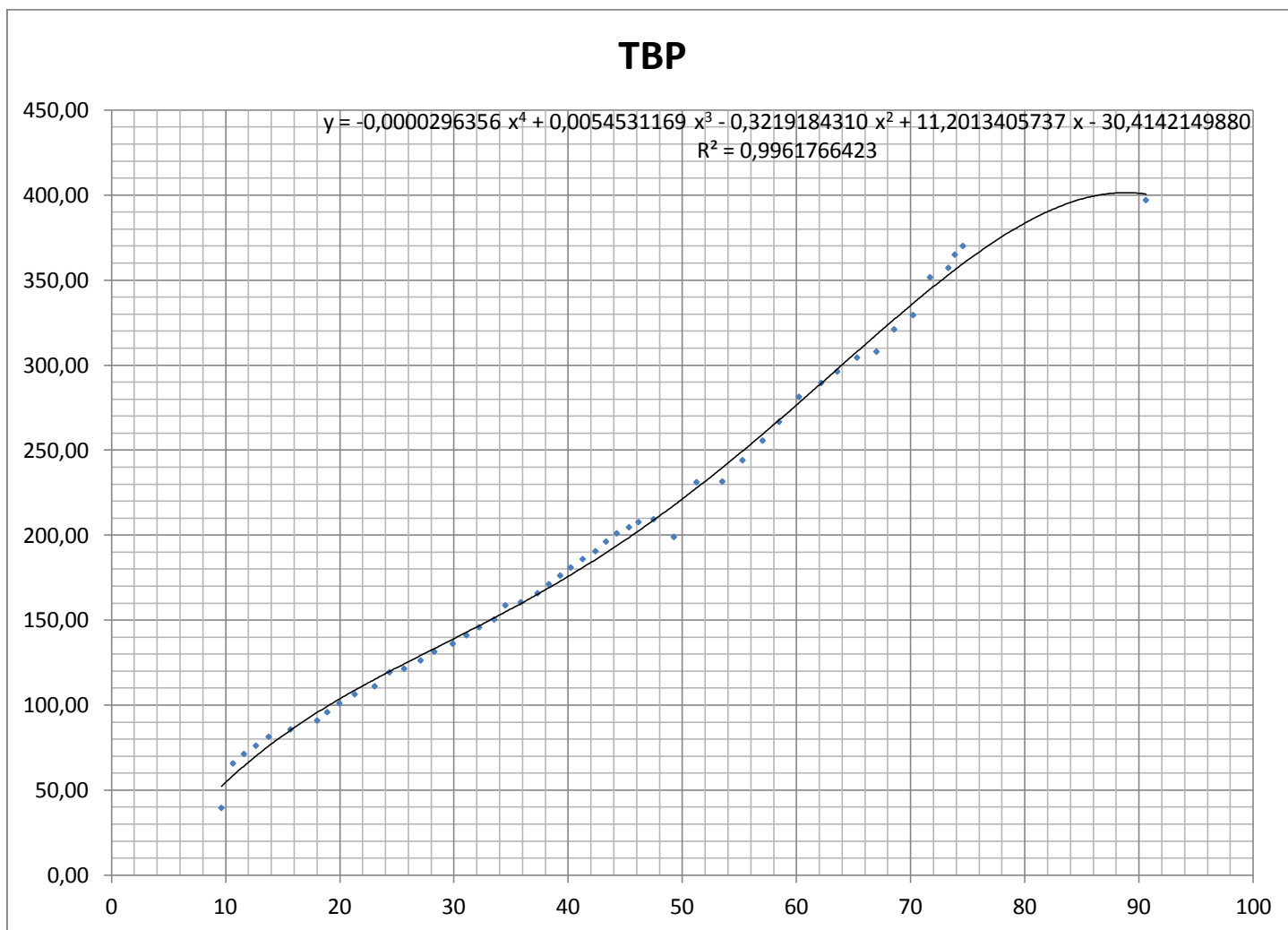


Figure 2.1 : Courbe de distillation TBP du pétrole brut.

**2.1.3 Distillation TBP du brut**

Fraction n°	T °C à 760mmHg	% Poids	% Poids cumulés	Densité à 15°C	% Volume	% Volume cumulés	Indice de Réfraction à 20°C	Kuop
Légers	<17	2,9	2,9	0,5742	4,06	4,06	-	-
1	17-65	4,53	7,43	0,6491	5,58	9,64	1,3725	12,72
2	65-70	0,86	8,29	0,6736	1,02	10,66	1,3858	12,59
3	70-75	0,81	9,1	0,6816	0,96	11,62	1,388	12,51
4	80-85	0,91	10,01	0,6892	1,05	12,67	1,3909	12,43
5	85-90	0,98	10,99	0,6971	1,12	13,79	1,3948	12,35
6	90-95	1,68	12,67	0,7051	1,91	15,7	1,398	12,26
7	95-100	2,07	14,74	0,7108	2,33	18,03	1,4003	12,22
8	100-105	0,8	15,54	0,7265	0,88	18,91	1,4085	12,01
9	105-110	0,97	16,51	0,7287	1,07	19,98	1,4097	12,03
10	110-115	1,22	17,73	0,7303	1,34	21,32	1,4109	12,06
11	115-120	1,61	19,34	0,7333	1,75	23,07	1,4127	12,06
12	120-125	1,2	20,54	0,7385	1,3	24,37	1,4153	12,06
13	125-130	1,19	21,73	0,7454	1,28	25,65	1,4197	11,97
14	130-135	1,35	23,08	0,7503	1,44	27,09	1,4222	11,94
15	135-140	1,13	24,21	0,7535	1,2	28,29	1,4245	11,94
16	140-145	1,53	25,74	0,7564	1,62	29,91	1,4258	11,94
17	145-150	1,14	26,88	0,7601	1,2	31,11	1,4278	11,93
18	150-155	1,06	27,94	0,7649	1,11	32,22	1,4307	11,90
19	155-160	1,26	29,2	0,7696	1,31	33,53	1,4336	11,87
20	160-165	0,95	30,15	0,7746	0,99	34,52	1,4364	11,87
21	165-170	1,3	31,45	0,777	1,35	35,87	1,4376	11,85
22	170-175	1,43	32,88	0,7795	1,47	37,34	1,4387	11,86
23	175-180	0,96	33,84	0,782	0,99	38,33	1,44	11,87
24	175-180	0,96	34,8	0,7843	0,99	39,32	1,441	11,88
25	180-185	0,9	35,7	0,7857	0,92	40,24	1,442	11,90
26	185-190	1,03	36,73	0,7879	1,05	41,29	1,4432	11,91
27	190-195	1,1	37,83	0,7912	1,12	42,41	1,445	11,90
28	195-200	0,91	38,74	0,7944	0,92	43,33	1,46	11,90
29	200-205	0,93	39,67	0,7958	0,94	44,27	1,4471	11,92
30	205-210	1,07	40,74	0,7968	1,08	45,35	1,4476	11,95
31	210-215	0,83	41,57	0,7984	0,83	46,18	1,4482	11,96
32	215-220	1,32	42,89	0,802	1,32	47,5	1,4505	11,95
33	220-230	1,81	44,7	0,8157	1,78	49,28	1,4562	11,81
34	230-240	2,02	46,72	0,8166	1,98	51,26	1,457	11,87
35	240-250	2,31	49,03	0,8226	2,26	53,52	1,4617	11,86
36	250-260	1,82	50,85	0,8273	1,77	55,29	1,4643	11,87
37	260-270	1,82	52,67	0,8309	1,76	57,05	1,4662	11,89
38	270-280	1,49	54,16	0,8342	1,44	58,49	1,4684	11,92
39	280-290	1,81	55,97	0,8348	1,74	60,23	1,4686	11,98
40	290-300	2,03	58	0,8367	1,95	62,18	1,469	12,03
41	300-310	1,47	59,47	0,84	1,41	63,59	1,47	12,05
42	310-320	1,82	61,29	0,8438	1,73	65,32	1,4725	12,06
43	320-330	1,8	63,09	0,8508	1,7	67,02	1,4762	12,03
44	330-340	1,65	64,74	0,8562	1,55	68,57	1,479	12,02
45	340-350	1,78	66,52	0,8623	1,66	70,23	1,4833	12,00
46	350-360	1,59	68,11	0,8627	1,48	71,71	1,4836	12,06
47	360-370	1,73	69,84	0,8648	1,61	73,32	1,4847	12,09
48	370-375	0,6	70,44	0,8671	0,56	73,88	1,4856	12,11
49	375-380	0,77	71,21	0,869	0,71	74,59	1,4861	12,11
50	380-530	17,78	88,99	0,8847	16,03	90,62	1,4991	12,25
Résidu	530	11,01	100	0,938	9,38	100	-	-

**Tableau 2.3 : Résultats de la distillation TBP du brut Algérien.**

Le tracé de l'indice de réfraction et du Kuop en fonction du % volumique laisse à penser que selon la fraction, l'indice de réfraction peut augmenter ou diminuer. On peut remarquer que le Kuop peut croître ou décroître selon la composition de la fraction.

## 2.2 Bilan de valorisation des coupes larges

COUPES	D 15/4	% Poids	Position sur brut	% Volume	Position sur brut
Légers + Pertes < PI	0.5742	02.90	00.00- 02.90	04.06	00.00 -04.06
Essence légère c 5- 80°C	0.6625	07.11	02.90-10.01	08.61	04.06-12.67
Essence totale c 5- 165 °C	0.7205	28.55	02.90-31.45	31.81	04.06-35.87
Essence lourde 80-165 °C	0.7408	21.44	10.01-31.45	23.20	12.67 -3:5.87
Kérosène 165- 250°C	0.7993	17.58	31.45 -49.03	17.65	35.87-53.52
Gas-oils légers 250-320 °C	0.8355	12.26	49.03-61.29	11.80	53.52-65.32
250-375 °C	0.8425	21.41	49.03 -70.44	20.36	53.52-73.88
Gas-oil lourd 320-375 °C	0.8599	09.15	61.29 -70.44	08.56	65.32-73.88
Gas-oil total 165-350 °C	0.8189	35.07	31.45-66.52	34.36	35.87 -70.23
Fuel 380-530 °C	0.8847	17.78	71.21-88.99	16.03	74.59-90.62
Résidus 350+	0.9021	33.48	66.52-100.00	29.77	70.23-100.00
375+	0.9094	29.56	70.44-100.00	26.12	73.88-100.00
380+	0.9108	28.79	71.21-100.00	25.41	74.59-100.00
530+	0.9380	11.01	88.99-100.00	09.38	90.62-100.00

**Tableau 2.4 :** Bilan de valorisation des coupes larges.

Jusqu'à 165°C, nous avons pour ce pétrole près de 34 % de léger. Si on pousse jusqu'à 200°C comme limite supérieure des essences (28 premières fractions), nous arriverons à 38,74 %



### 2.3 Analyse des fractions et résidus

Dans le but d'approcher la composition et indépendamment des méthodes empiriques, nous présentons dans les tableaux les analyses en chromatographie en phase gazeuse ainsi que l'analyse quantitative

#### 2.3.1 Chromatographie en phase gazeuse des légers

CONSTITUANTS	% Poids	% Volume
C2	0.01	0.01
C3	0.33	0.53
i C4	0.48	0.69
n C4	1.75	2.41
i C5	0.26	0.33
n C5	0.07	0.09
Total	2.90	4.06

**Tableau 2.5** : Résultats de chromatographie en phase gazeuse des légers.

(\*)Analyse effectuée par le service chromatographie CRD/SH de Boumerdes.

### 2.3.2 Caractérisation des essences

Toujours dans le domaine de la valorisation du pétrole brut, nous donnons les propriétés de fractions pétrolières essence conformément aux normes d'analyse Afnor ou ASTM réalisées au CRD/SH de Boumerdes par les techniciens d'analyse.

COUPES	Essence légère C5-80°C	Essence lourde 80-165°C	Essence totale C5-165°C
Rendement sur brut			
% Pds	07.11	21.44	28.55
% Vol	08.61	23.20	31.81
Position sur brut			
% Pds	02.90-10.01	10.01-31.45	02.90-31.45
% Vol	04.06-12.67	12.67-35.87	04.06-35.87
Densité à 15 °C	0.6625	0.7408	0.7205
° API	81.9	53.3	64.7
Indice de réfraction à 20 °C	1.3790	1.4122	1.4079
Point d'aniline, °C	-	55	-
Tension de vapeur Reid, Kg/cm <sup>2</sup>	0.78	0.16	0.40
Corrosion à la lame de cuivre, 3H à 50°C	-	Négatif	Négatif
Teneur en soufre, PPM	-	7.70	-
Poids moléculaire, g/mole	86	116	112
Facteur de caractérisation, KUOP	12.75	12.10	12.10
Teneur en carbone: ( C.P.G.) *			
Aromatiques, % C A	00.00	4.01	04.17
Naphténiques,% C N	11.38	25.84	35.39
Paraffiniques, % C P	88.62	70.15	60.44

**Tableau 2.6 :** Caractérisation des essences.

D'une manière globale, les résultats sont cohérents. Même si le facteur Kuop est le même pour les deux dernières fractions, la composition en différentes familles n'est pas la même. Cela suggère que les naphténiques substitués de la troisième fraction ont des longueurs de chaînes qui augmentent, ce n'est pas la nature du cycle qui change.

## 2.3.2.1 Distillation ASTM des essences

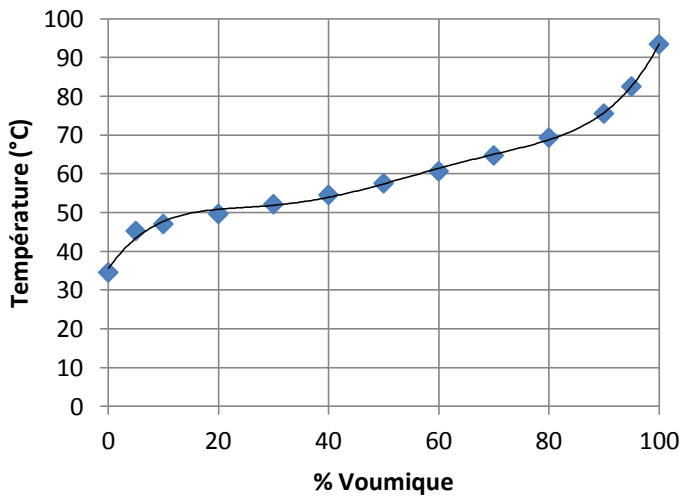
COUPES	Essence légère C5-80°C	Essence lourde 80-165°C	Essence totale C5-165°C
Rendement sur brut			
% Pds	07.11	21.44	28.55
% Vol	08.61	23.20	31.81
Position sur brut			
% Pds	02.90-10.01	10.01-31.45	02.90-31.45
% Vol	04.06-12.67	12.67-35.87	04.06-35.87
Point initial, °C	34.6	91.8	42.8
5 % Vol	45.3	101.5	67.3
10 //	47.1	104.5	74.1
20 //	49.7	108.7	83.2
30 //	52.2	112.6	91.8
40 //	54.6	117.1	100.4
50 //	57.6	121.7	108.7
60 //	60.7	127.0	117.3
70 //	64.8	133.3	126.2
80 //	69.4	140.7	136.7
90 //	75.6	149.4	146.5
95 //	82.6	156.2	155.9
Point Final, °C	93.5*	165.0	160.5*
Distillat, % vol	97.9	98.9	97.1
Résidu //	0.5	0.8	0.9
Pertes //	1.6	0.3	2.0

Tableau 2.7 : Résultats de la distillation ASTM des essences.

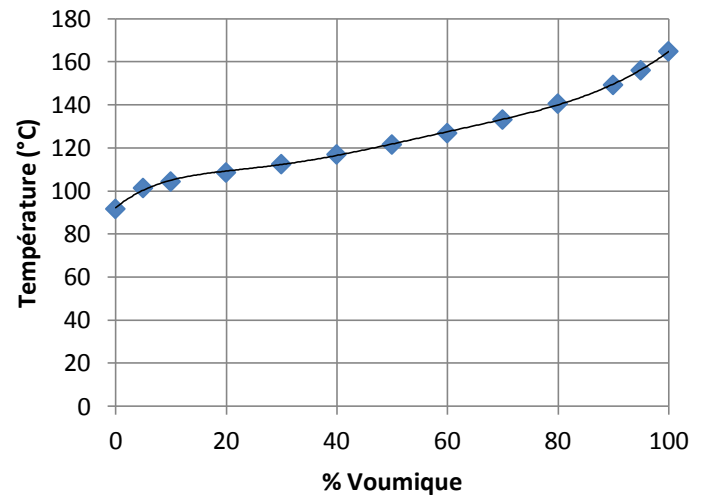
\*Le point final de la distillation de l'essence légère et totale ne correspond pas à l'intervalle de distillation. Cela peut être dû à une erreur de manipulation à moins que le Point final n'est pas le point final de la distillation auquel cas il faut considérer le % vol du distillat, ce qui est plus cohérent car à 165°C nous avons 98,9 % de distillat et à 160,5 C nous avons 97,1.

*Courbes de distillation ASTM des essences*

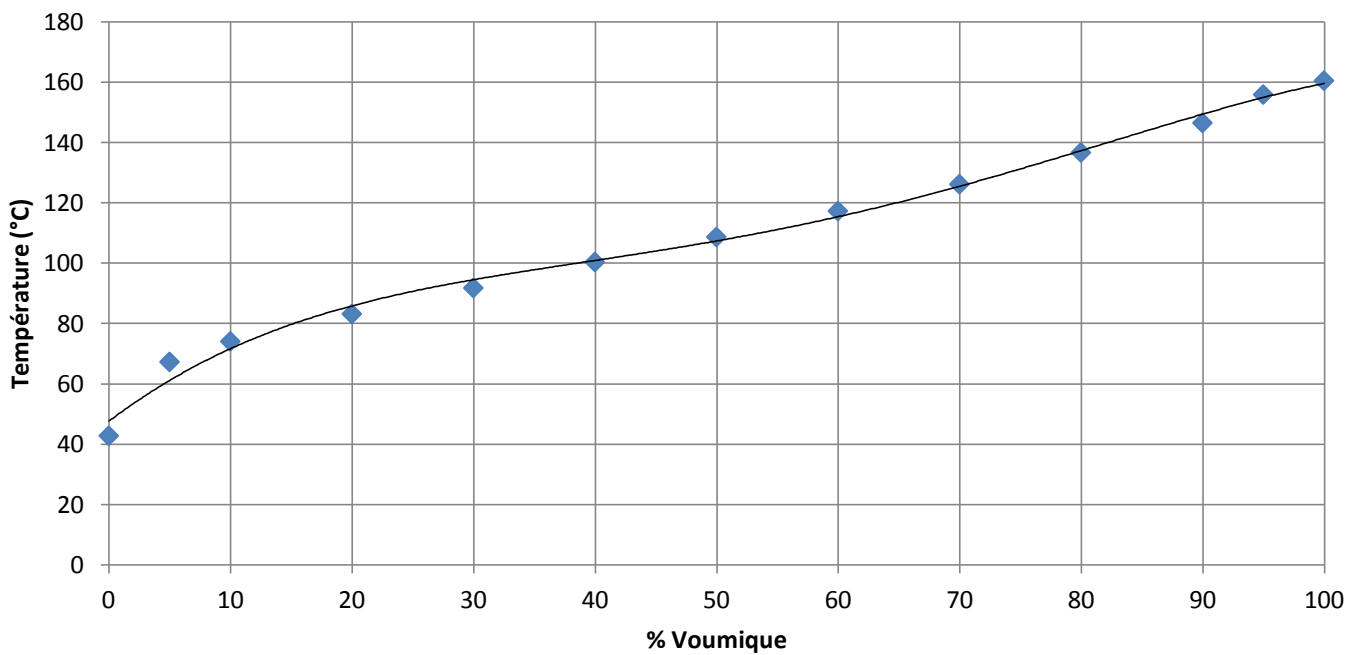
**Courbe de distillation ASTM  
Essence : C5-80 °C**



**Courbe de distillation ASTM  
Essence lourde : 80-165 °C**



**Courbe de distillation ASTM  
Essence Totale : C5-165 °C**



## 2.3.2.2 Résultats de l'analyse chromatographique / Coupe C5 – 80°C

CONSTITUANTS	% MASSIQUE
<b>Paraffiniques :</b>	88.62
Ibutane	0,13
n butane	1,59
i pentane	14,6
n Pentane	23,67
2 Méthyl Pentane	13,08
3 Méthyl Pentane	7,21
n Hexane	17,73
2.2 Diméthyl Butane	1,16
2,2,3 Triméthyl Butane	0,56
2 Méthyl Hexane	1,66
3 Méthyl Hexane	1,41
2.4 Diméthyl Pentane	1,07
n Heptane	0,79
3.3 Diméthyl Pentane	0,11
2.3 Diméthyl Butane	3,56
2.2 Diméthyl Pentane	0,29
<b>Naphténiques :</b>	11.38
Méthyl Cyclopentane	5,18
Cyclohexane	3,42
1 Trans 3 Diméthyl Cyclopentane	0,38
1 Cis 3 Diméthyl Cyclopentane	0,28
1 Trans 2 Diméthyl Cyclopentane + 3 éthyl Pentane	0,86
1.1 Diméthyl Cyclopentane	0,65
Méthyl Cyclohexane	0,61
<b>Total</b>	100.00

**Tableau 2.8 :** Résultats de l'analyse chromatographique de la coupe C5-80°C.

La proportion paraffinique de cette fraction est dominante. La composition étant :

$$\%P=88,62 ; \quad \%N= 11,38 ; \quad \%A= 0.$$

### 2.3.2.3 Résultats de l'analyse chromatographique / Coupe 80 – 165°C

De même, nous avons recueilli les résultats de l'analyse qualitative et quantitative de la fraction 80-165°C :

CONSTITUANTS	% MASSIQUE
<b>Paraffiniques :</b>	70.15
i Butane	0,15
n Butane	1,08
n Pentane	7,1
i Pentane	4,32
2.2.3 Triméthyl Butane	0,29
2.2 Diméthyl Butane	0,36
2.3 Diméthyl Butane	0,99
2 Méthyl Pentane	4,39
3 Méthyl Pentane	2,44
n Hexane	6,43
2.4 Diméthyl Pentane	0,59
3.3 DiméthylPen'iane	0,1
2 Méthyl Hexane	2,78
3 Méthyl Hexane	2,71
2.2 Diméthyl Hexane	0,87
n Heptane	5,94
2.2 Diméthyl Pentane	0,16
2.4 Diméthyl Hexane	0,67
2.3.5 Triméthyl Hexane	0,17
2.3.4 Triméthyl Héxane	0,08
2.2.4 Triméthyl Hexane	0,11
2.2.5 Triméthyl Hexane	0,09
2.3 Diméthyl Hexane	0,55
2.5 Diméthyl Hexane	0,4
2.5 Diméthyl Heptane	0,93
2 Méthyl Heptane	2,11
4 Méthyl Heptane	1,55
3 Méthyl Heptane	3,46
n Octane	4,87
4 Méthyl Octane	2,67
3 Méthyl Octane+ 2 Méthyl Octane	1,83
2.2 Diméthyl Octane	0,25
3.3 Diéthyl Pentane	0,15
3.5 Diméthyl Heptane	0,24
n Nonane	3,35
3 Méthyl Nonane	0,67
4 Méthyl Nonane	0,61
2 Méthyl Nonane	0,52
n Décane	1,45
iso Paraffines C10	0,68
2.3 Diméthyl Octane	0,6
3.6 Diméthyl Octane	0,74

4 Méthyl Décane	0,18
2.2 Diméthyl Heptane	0,52
<b>Naphténiques :</b>	25.84
Cyclopentane	2,41
1Méthyl 1 Ethyl Cyclohexane	1,02
Méthyl Cyclopentane	2,35
1 Trans 3 Diméthyl Cyclopentane	0,64
1 Cis 3 Diméthyl Cyclopentane	0,61
Méthyl Cis 4 Ethyl Cyclohexane	0,83
1 Trans 2 Diméthyl Cyclopentane	1,38
1 Trans 4 Diméthyl Cyclohexane	1,04
Méthyl Cyclohexane	5,22
1Méthyl 2 Propyl Cyclopentane.	0,79
1 Cis 2 Trans 4 Cis Triméthyl Cyclohexane	0,74
1 Cis 2 Trans 4 Triméthyl Cyclohexane	0,18
1.1 Diméthyl Cyclo Pentane	0,66
1 Trans 2 Cis 4 Triméthyl Cyclopentane	0,57
1 Trans 2 Cis 3 Triméthyl Cyclopentane	0,39
1 Méthyl Trans 3 Ethyl Cyclopentane	0,08
1.1 Diméthyl Cyclohexane	0,31
1 Cis 3 Diméthyl Cyclohexane	0,16
1 Méthyl Cis 2 Ethyl Cyclopentane	0,33
1 Ethyl 2,3 Diméthyl Cyclohexane	0,52
1 Trans 2 Diméthyl Cyclohexane	0,82
n Butyl Cyclopentane	0,35
1.1.3 Triméthyl Cyclohexane	0,73
1.1.4 Triméthyl Cyclohexane	0,52
i Propyl Cyclohexane	0,23
n Propyl Cyclohexane	0,89
n Propyl Cyclopentane	1,81
i Propyl Cyclopentane	0,26
<b>Aromatiques :</b>	04.01
Toluène	0,08
Ethyl Benzène	0,14
p. Xylène+m. Xylène	0,32
Q.xylène	0,23
Tertbutyl Benzène	0,22
n Propyl Benzène	0,28
1Méthyl 2 Ethyl benzène+ 1 Méthyl 3Ethyl benzène.	0,13
1,3,5 Triméthyl Benzène	0,14
Aromatique C9	0,63
1.2.4 Triméthyl Benzène	0,49
1.2.3 Triméthyl Benzène	0,2
Non identifiés	1,15
<b>Total</b>	100.00

**Tableau 2.9 :** Résultats de l'analyse chromatographique de la coupe 80-165°C.

La composition déterminée par CPG est la suivante :

$$\%P=70,15 ; \quad \%N= 25,84 ; \quad \%A= 4,01.$$

### 2.3.2.4 Résultats de l'analyse chromatographique / Coupe C5 – 165°C

CONSTITUANTS	% MASSIQUE
<b>Paraffiniques :</b>	60.44
i Butane	0.46
n Pentane	0.74
3 Méthyl Heptane	4.29
2.2 Diméthyl Butane	0.26
Cyclo Pentane+2.3 Diméthyl butane	0.33
2 Méthyl Pentane	2.33
3 Méthyl Pentane	1.79
n Hexane	4.00
2.2 Diméthyl Pentane	0.68
2.4 Diméthyl Pentane	0.85
2.2.3 Triméthyl Butane	0.65
3.3 Diméthyl Pentane	0.43
2 Méthyl Hexane	3.41
2.4 Diméthyl Hexane	1.19
3 Méthyl Hexane	3.88
n Heptane	8.50
2.2 Diméthyl Hexane	1.88
2.5 Diméthyl Hexane	0.37
2.2.5 Triméthyl Hexane	0.25
2.3 Diméthyl Hexane	0.60
2 Méthyl Heptane	2.10
4 Méthyl Heptane	1.85
2.4.4 Triméthyl Hexane	0.25
n Octane	5.77
2.3.5 Triméthyl Hexane	0.28
2.5 Diméthyl Heptane	1.65
2.2 Diméthyl Heptane	0.69
2.3 Diméthyl Octane	0.71
3.6 Diméthyl Octane	0.60
4 Méthyl Octane+ 2 Méthyl Octane	1.89
3 Méthyl Octane	1.59
4 Méthyl Nonane	0.46
n Nonane	3.03
Isoparaffine C10	0.64
3 Méthyl Nonane	0.74
n.Décane	1.30
<b>Naphténiques :</b>	35.39
Méthyl Cyclopentane	2.10
Cyclohexane	2.63



1 Trans 3 Diméthyl Cyclopentane	0.95
1 Cis 3 Diméthyl Cyclopentane	0.79
1 Trans 2 Diméthyl Cyclopentane + 3 Ethyl Pentane	2.42
Méthyl Cyclohexane	8.01
1 Trans 2 Diméthyl Cyclohexane	1.25
1.1 Diméthyl Cyclohexane	0.89
1 Cis 2 trans 4 Triméthyl Cyclohexane	0.21
1 Trans 2 Cis 4 Triméthyl Cyclopentane	0.91
1 Trans 2 Cis 3 Triméthyl Cyclopentane	0.63
Isopropyl Cyclopentane	0.65
1 Méthyl 4 isopropyl Cyclohexane	0.89
1.1 Diméthyl Cyclopentane	1.24
1 Trans 4 Diméthyl Cyclohexane	1.68
1.13 Triméthyl Cyclohexane	1.02
1.Cis 2 Trans Triméthyl Cyclohexane	0.36
1 Méthyl Trans 3 Ethyl Cyclopentane	0.60
1 Méthyl 2 propyl Cyclopentane	1.12
1 Méthyl 1 Ethyl Cyclohexane	2.12
1 Méthyl cis 4 Ethyl Cyclohexane	1.14
n propyl Cyclohexane	0.45
1.1.4 Triméthyl Cyclohexane	0.90
1 propyl Cyclohexane	0.32
n Propyl Cyclopentane	2.11
<b>Aromatiques :</b>	<b>04.17</b>
Toluène	0.07
Ethyl Benzène	0.06
p. Xylène +m.Xylène	0.30
o. Xylène	0.80
n propyl Benzène	0.69
1Méthyl 2 Ethyl Benzène	0.10
1.35 Triméthyl Benzène	0.10
Aromatique C9	0.44
1.2.4 Triméthyl Benzène	0.65
1.23 Triméthyl Benzène	0.31
Aromatiques non identifiés	0.29
Tert. Butyl Benzène	0.36
<b>Total</b>	<b>100.00</b>

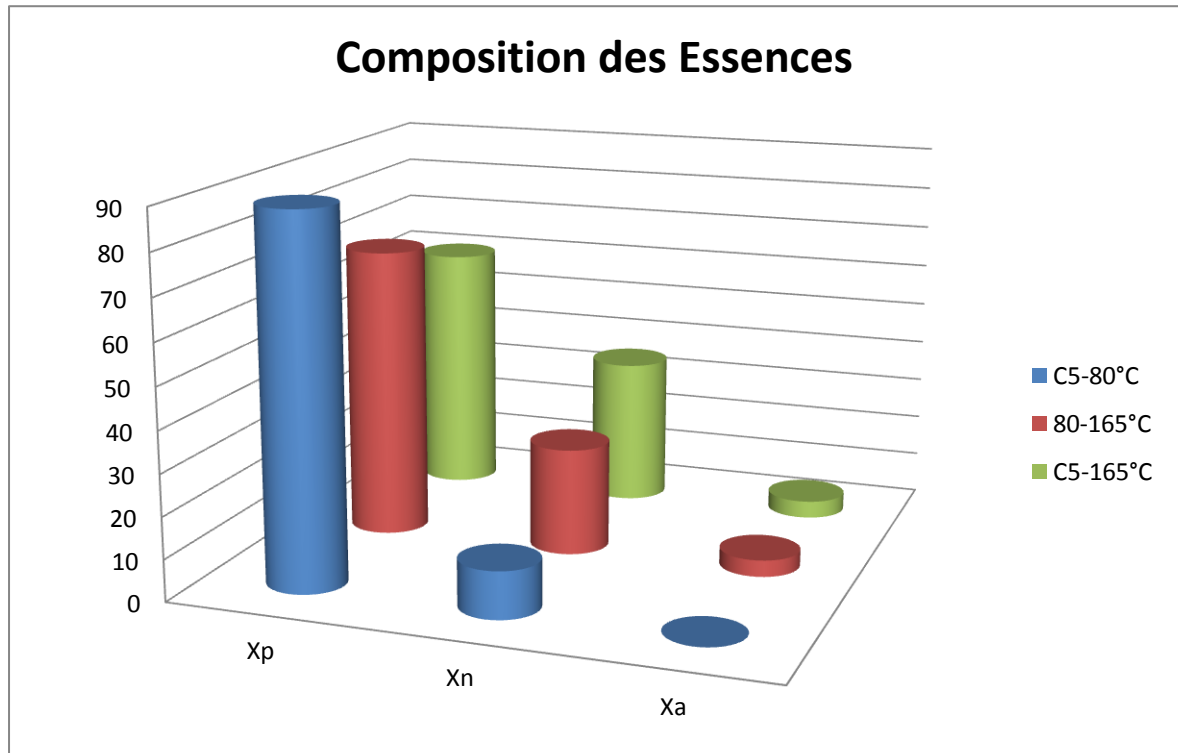
**Tableau 2.10 :** Résultats de l'analyse chromatographique de la coupe C5-165°C.

La composition déterminée par CPG est la suivante :

$$\%P = 60,44 ; \quad \%N = 35,39 ; \quad \%A = 4,17.$$

→ La tendance est donc naphténo-paraffinique

Nous donnons sur les histogrammes suivants la composition des fractions essences pour une meilleure visualisation :

*Composition des essences*

Cet histogramme illustre clairement que les structures paraffiniques du départ diminuent au profit de structures mixtes naphthéno-paraffiniques.

### 2.3.4 Caractérisation du kérosène / Coupe 165-250°C

La même analyse a été réalisée pour les kérosènes et les Gas-Oils conformément aux normes d'analyses.

COUPE	165-250°C
Rendement sur brut	
%Pds	17.58
%Vol	17.65
Position sur brut	
%Pds	31.45-49.03
%Vol	35.87-53.52
Densité à 15 °C	0.7993
° API	45.4
Indice de réfraction à 20 °C	1.4493
Viscosité cinématique en cSt à :	
• 20.0°C / 68°F	1.96
• 37.8°C / 100°F	1.37
• 50.0°C / 122°F	1.18
Teneur en soufre, % pds	0.0022
Corrosion à la lame de cuivre, 3H à 50 °C	Négatif
Point d'aniline, °C	60.6
Indice d'acidité, mg KOH / g	0.032
Point d'éclair, vase fermé, °C	58
Poids moléculaire, g / mol	164
Facteur de caractérisation, KUOP	11.91
Pouvoir calorifique supérieur, Kcal / Kg	11050
Teneur en carbone : ( PNA ) *	18.71
- Aromatiques, % C A	22.54
- Naphténiques, % C N	58.75
- Paraffiniques, % C P	
Teneur en : (**)	
-Monoaromatiques,% pds	14.81
-Diaromatiques,% pds	02.16
-Polyaromatiques, %pds	00.00

**Tableau 2.11** : Caractérisation du kérosène (Coupe 165-250°C).

\* La teneur en carbone a été calculée par la méthode (n.d.P.A).

\*\* La teneur en mono et polyaromatiques a été obtenue par spectrophotométrie U.V.

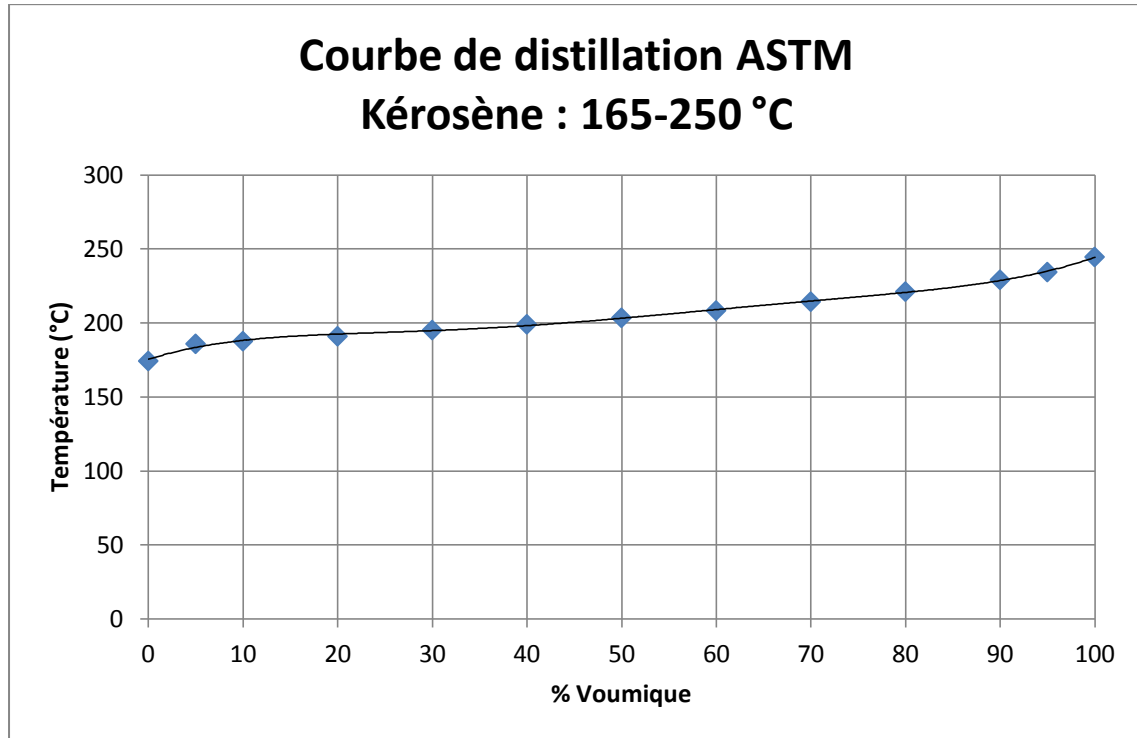
Le poids moléculaire de 164 g/mol suggère un hydrocarbure moyen autour de C13 mais avec des hydrocarbures pour les dernières fractions autour du C18. Le point d'aniline élevé confirme la prédominance des paraffines et des structures cycliques substituées.

### 2.3.4.1 Distillation ASTM Coupe 165-250°C

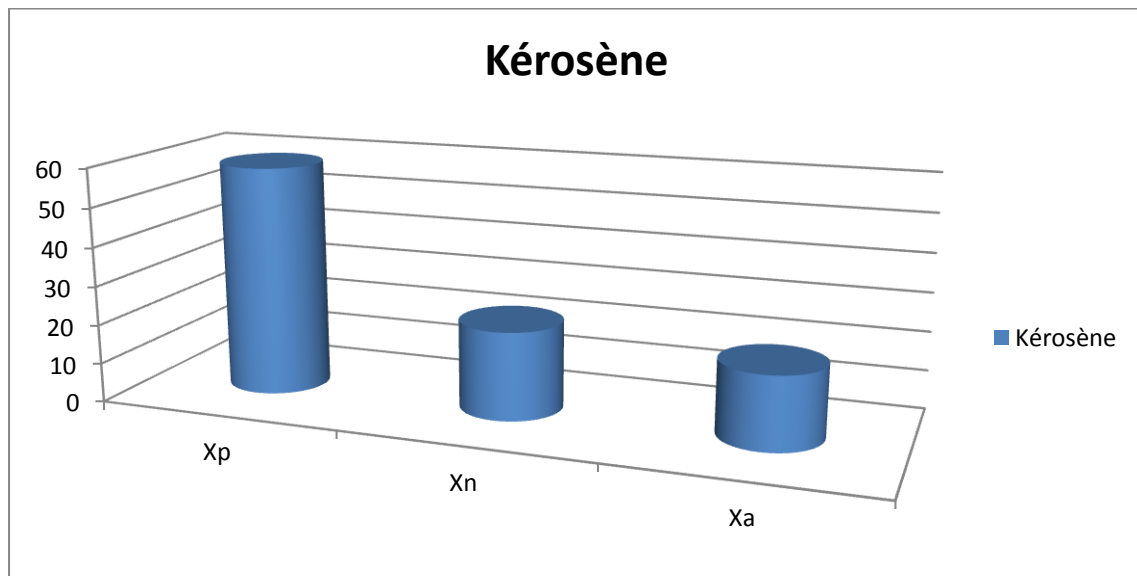
COUPE	165-250°C
Rendement sur brut	
%Pds	17.58
%Vol	17.65
Position sur brut	
%Pds	31.45-49.03
%Vol	35.87-53.52
Point initial, °C	174.3
5     %Vol	185.9
10    //	187.7
20    //	191
30    //	195.2
40    //	199.1
50    //	203.5
60    //	208.4
70    //	214.4
80    //	221.2
90    //	229.2
95    //	234.4
Point Final, °C	244.6
Distillat, % vol	98.8
Résidu    //	1.0
Pertes    //	0.2

**Tableau 2.12** : Résultats de distillation ASTM du kérosène.

*Courbe de distillation ASTM du Kérosène*



*Composition du kérosène*



%P = 58,75 ;    %N = 22,54 ;    % A = 18,71.

Les compositions déterminées par la méthode n.d.P.A nous indique la présence d'Aromatiques et l'existence de paraffines à longue chaîne.

2.3.5 Caractérisation des GAS-OILS

COUPE	250-320°C	250-375°C	165-350°C	320-375°C
Rendement sur brut				
%Pds	12.26	21.41	35.07	09.15
%Vol	11.80	20.36	34.36	08.56
Position sur brut				
%Pds	49.03-61.29	49.03-70.44	31.45-66.52	61.29-70.44
%Vol	53.52-65.32	53.52-73.88	35.87-70.23	65.32-73.88
Densité à 15°C	0.8355	0.8425	0.8189	0.8599
API	37.7	36.3	41.1	32.9
Indice de réfraction à 20 °C	1.4687	1.4733	1.4592	1.4819
Viscosité cinématique en cSt à :				
• 20 °C/68 °F	5.87	8.13	3.63	19.15
• 37.8°C / 100°F	3.69	4.86	2.20	9.71
• 50 °C / 122 °F	2.84	3.63	1.91	6.80
• 70 °C / 158 °F	2.03	2.50	1.45	4.26
• 98.9°C/210°F	1.35	1.61	0.73	2.47
Indice Diesel	64	62	63	60
Indice de Cétane	59	57	58	55
Corrosion à la lame de cuivre, 3H à 50°C	Négatif	Négatif	Négatif	Négatif
Point d'écoulement, °C	-17	-9	-25	12
Couleur ASTM	0.5 L	0.SL	0.5 L	1.0 L
Point d'aniline, °C	76	77.4	68.2	84
Indice d'acidité, mg KOH / g	0.029	0.033	0.0544	0.0380
Température limite de filtrabilité, °C	-19	-8	-24	6
Poids moléculaire, g / mole	223	240	196	282
Pouvoir calorifique supérieur, Kcal / Kg	10940	10930	11000	10870
Facteur de caractérisation, KUOP	11.97	12.07	12.02	12.05
Teneur en soufre, % pds	0.0108	0.0279	0.0124	0.0597
Teneur en carbone : ( PNA ) *				
- Aromatiques, % C A	16.91	17.91	17.30	16.59
- Naphténiques, % C N	15.49	13.56	20.08	11.60
- Paraffiniques, % C P	67.60	68.53	62.62	71.81
Teneur en : ( ** )				
-Monoaromatiques,% pds	12.46	12.42	16.98	12.83
-Diaromatiques,% pds	08.63	08.63	04.54	06.21
-Polyaromatiques, % pds	00.58	00.59	00.00	04.30

Tableau 2.13 : Caractéristiques des Gas-Oils.

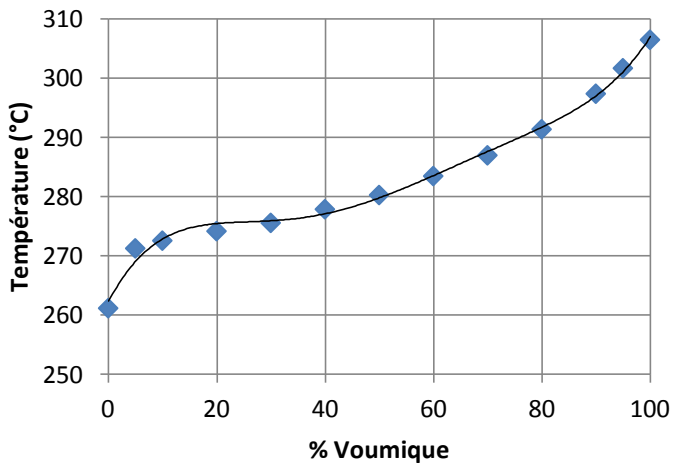
## 2.3.5.1 Distillation ASTM des GAS-OILS

COUPE	250-320°C	250-375°C	165-350°C	320-375°C
Rendement sur brut				
%Pds	12.26	21.41	35.07	09.15
%Vol	11.80	20.36	34.36	08.56
Position sur brut				
%Pds	49.03-61.29	49.03-70.44	31.45-66.52	61.29-70.44
%Vol	53.52-65.32	53.52-73.88	35.87-70.23	65.32-73.88
Point initial, °C	261.2	264.8	179.1	312
5     %Vol	271.3	277.9	193.5	328
10    //	272.6	279.9	199.7	331
20    //	274.2	283.0	208.9	333
30    //	275.6	287.2	220.3	335
40    //	277.9	292.7	233.2	336.5
50    //	280.3	298.4	247.3	338
60    //	283.5	305.5	261.8	340
70    //	287.0	313.1	276.4	342
80    //	291.4	322.1	291.3	344
90    //	297.4	332.8	306.3	349
95    //	301.7	340.1	315.6	352
Point Final, °C	306.5	344.2	320.7	356
Distillat, % vol	98.4	98.0	98.2	98
Résidu   //	1.4	1.6	1.3	1.7
Pertes   //	0.2	0.4	0.5	0.3

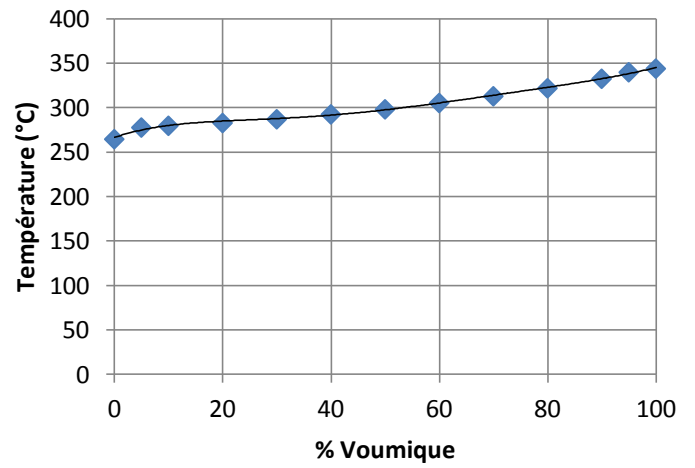
Tableau 2.14 : Résultats de la distillation ASTM des coupes Gas-Oils.

*Courbes de distillation ASTM des Gas-Oils*

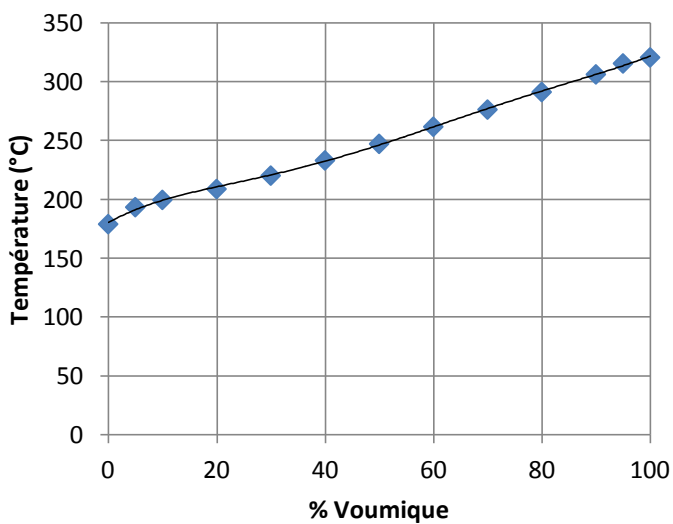
**Courbe de distillation ASTM  
Gasoil léger : 250-320 °C**



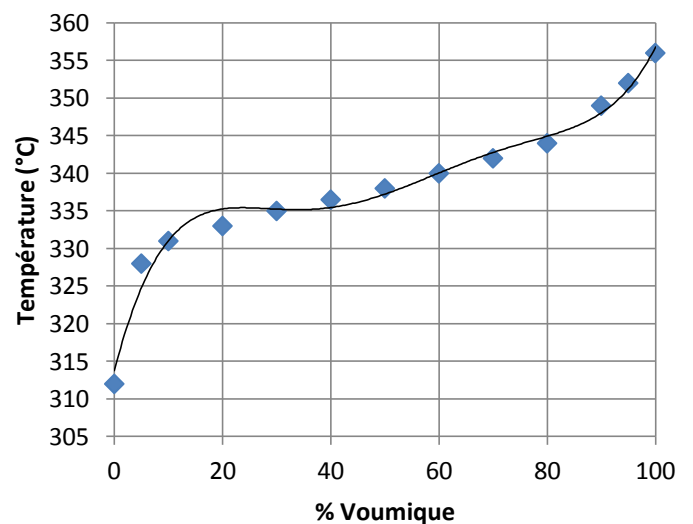
**Courbe de distillation ASTM  
Gasoil léger : 250-375 °C**



**Courbe de distillation ASTM  
Gasoil Total : 165-350 °C**

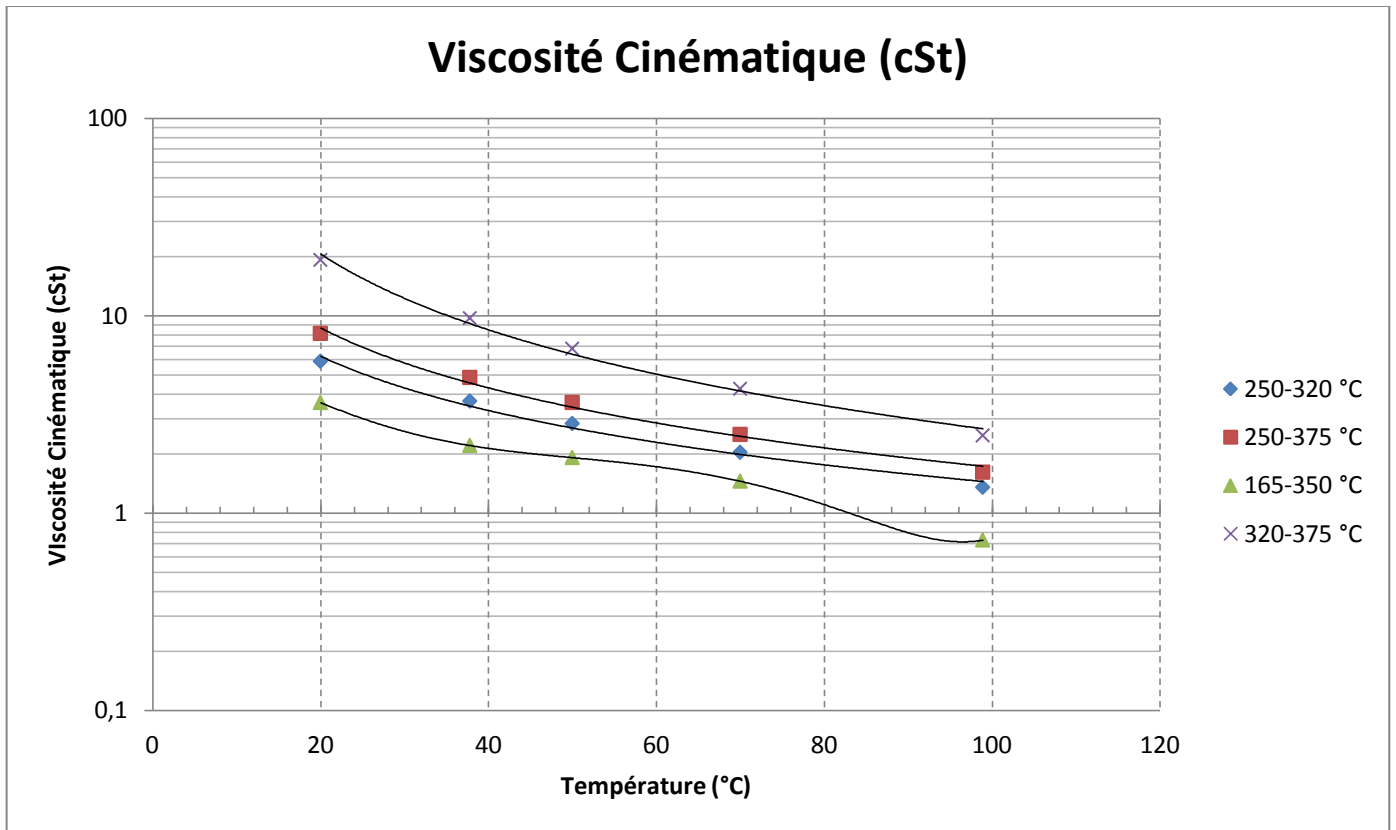


**Courbe de distillation ASTM  
Gasoil lourd : 320-375 °C**

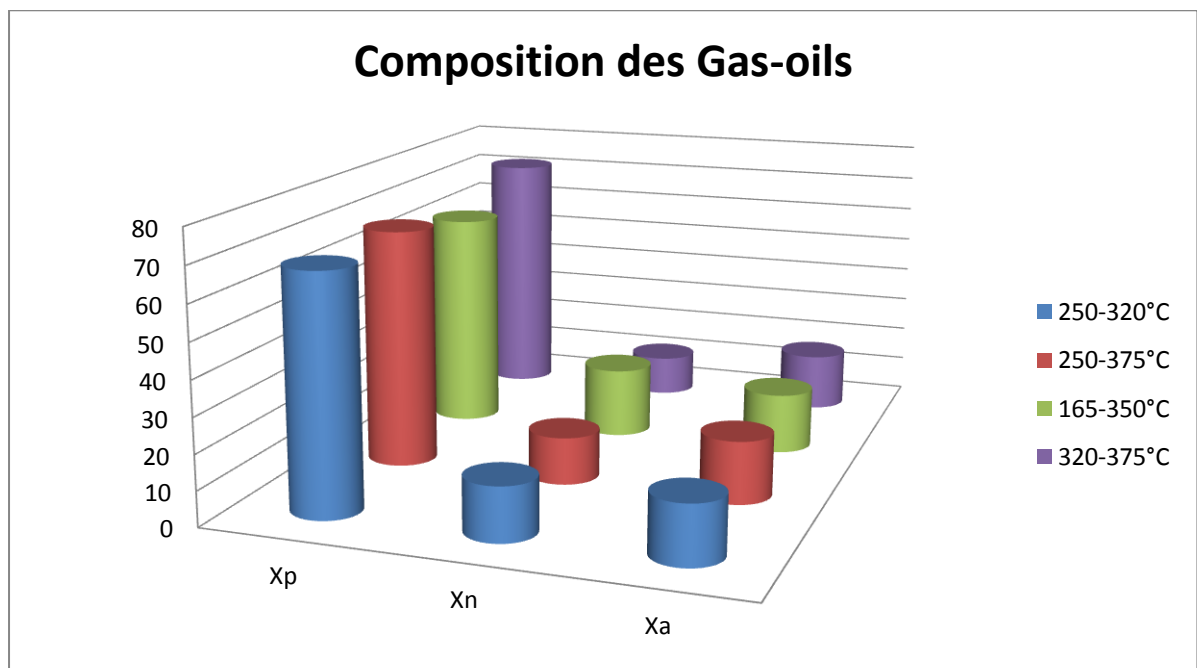




*Courbes de viscosité des Gas-Oils*



*Composition des fractions Gas-Oils*



La composition des fractions Gas-Oils indique la présence d'aromatiques en % importants par rapport aux fractions essences. Mais la structure paraffinique reste dominante.

## 2.3.6 Caractéristiques physico-chimiques des résidus

COUPE	350 <sup>+</sup>	375 <sup>+</sup>	380 <sup>+</sup>
Rendement sur brut			
%Pds	33.48	29.56	28.79
%Vol	29.77	26.12	25.41
Position sur brut			
%Pds	66.52-100.00	70.44-100.00	71.21-100.00
%Vol	70.23-100.00	73.88-100.00	74.59-100.00
Densité à 15°C	0.9021	0.9094	0.9108
°API	25.2	23.9	23.7
Viscosité cinématique en cSt à :			
• 50 °C /122 °F	82.29	123.18	133.31
• 70 °C /158 °F	31.91	49.03	51.75
• 98.9°C/210°F	13.27	17.63	18.62
Pouvoir calorifique supérieur, Kcal/Kg	10760	10750	10740
Point d'écoulement, °C	+12	+14	+15
Teneur en cendre, %pds	0.001	0.0034	0.0042
Poids moléculaire, g / mole	425	435	445
Teneur en résidu conradson, %pds	2.17	2.55	3.54
Facteur de caractérisation, KUOP	12.15	12.15	12.15
Teneur en soufre, % pds	0.1163	0.1234	0.1259
Teneur en métaux, ppm :			
• Na	-	-	2.76
• K	-	-	1.50
• V	-	-	0.50
• Ni	-	-	0.23
• Mn	-	-	0
• Mg	-	-	7.52
• Ca	-	-	7.52
• Cu	-	-	0.05
• Fe	-	-	0.80
• Co	-	-	0
• Zn	-	-	0.55
• Pb	-	-	0
• Cr	-	-	0
• Al	-	-	0.50

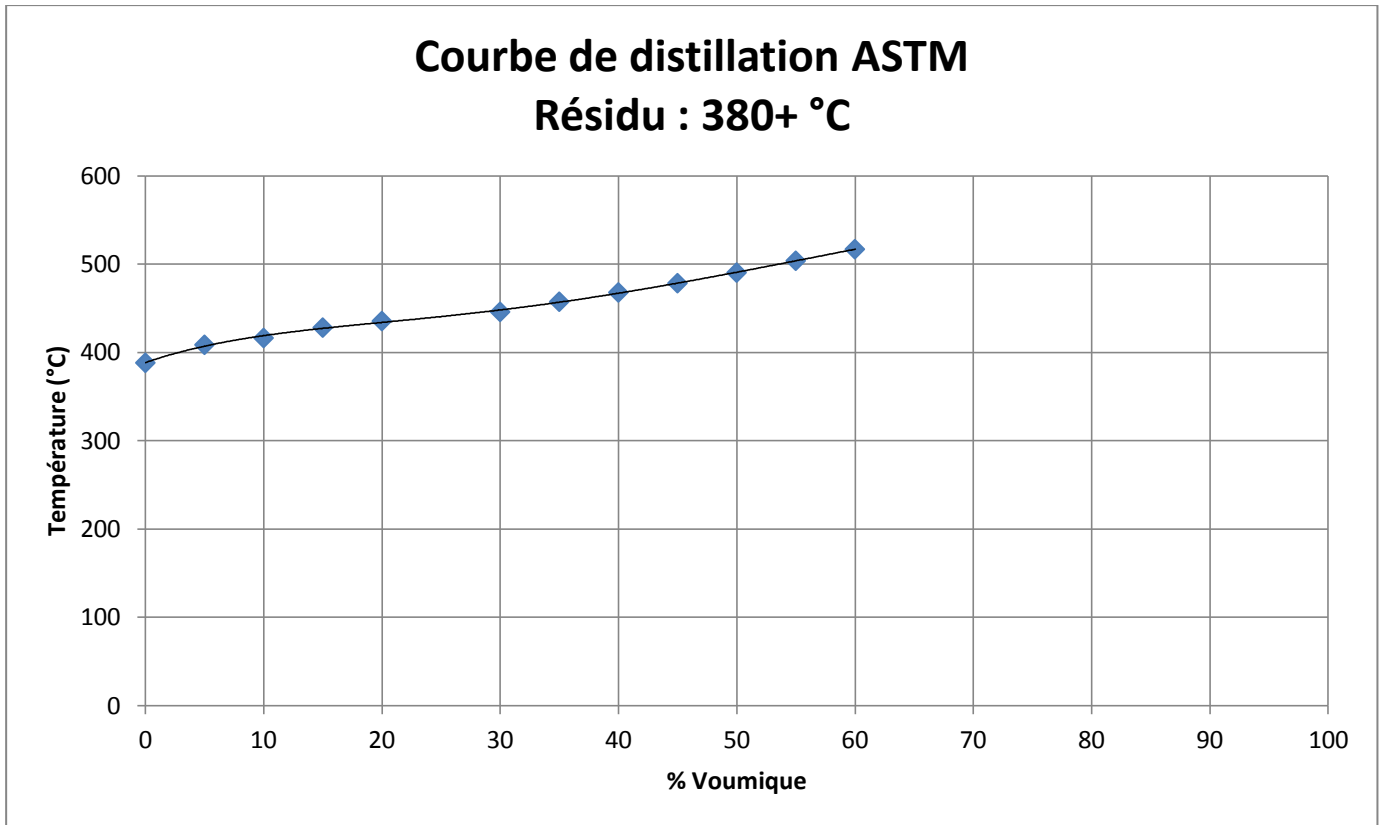
Tableau 2.15 : Caractéristiques des Résidus.

2.3.6.1 Distillation sous pression réduite du résidu 380<sup>+</sup>

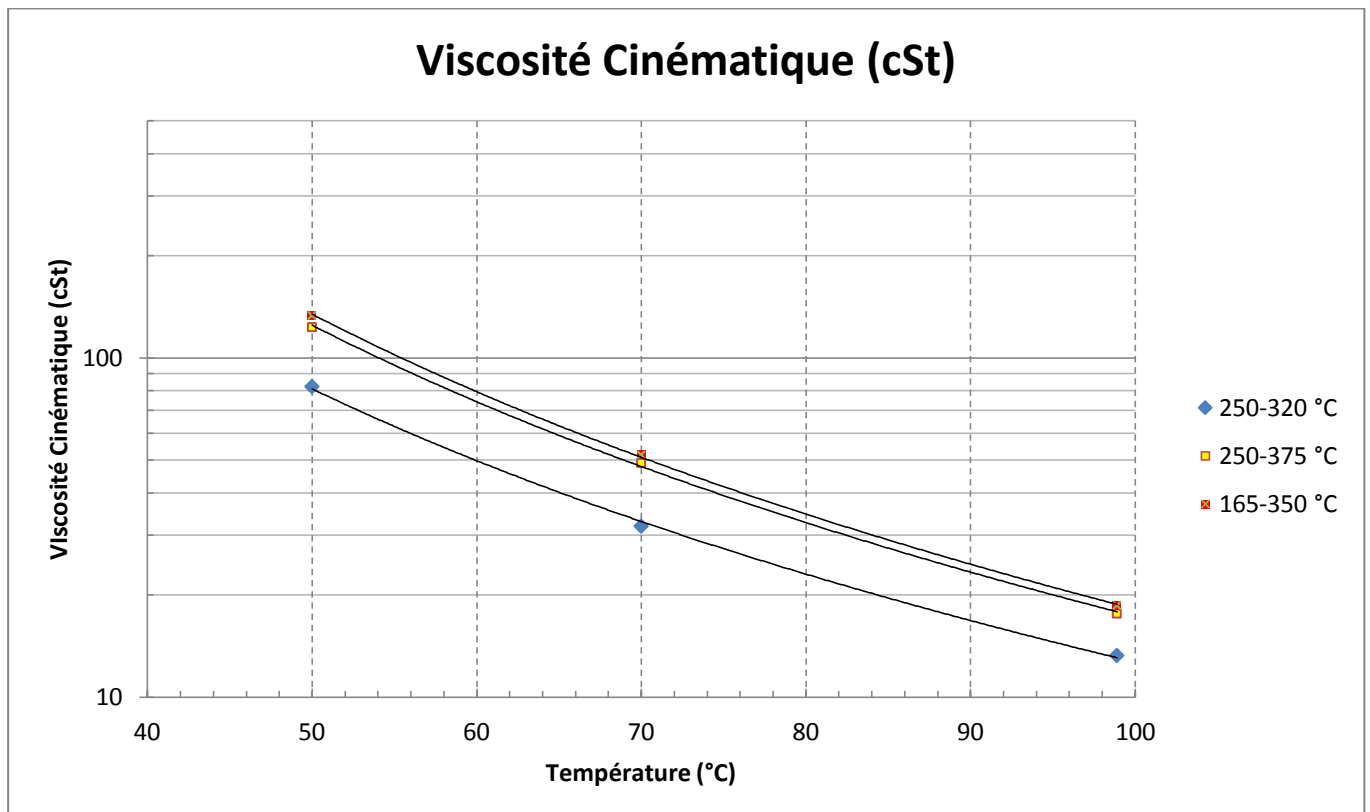
COUPE	380 <sup>+</sup>
Rendement sur brut	
%Pds	28.79
%Vol	25.41
Position sur brut	
%Pds	71.21-100.00
%Vol	74.59-100.00
Point initial, °C	388.3
5     %Vol	408.7
10    //	416.4
15    //	428.2
20    //	435.6
30    //	446.0
35    //	457.5
40    //	468.0
45    //	478.5
50    //	490.5
55    //	503.9
60    //	517.0
Point Final, °C	530.3
Distillat, % vol	64.5
Résidu   //	-

Tableau 2.16 : Résultats de la distillation ASTM du Résidu 380<sup>+</sup>.

*Courbe de distillation ASTM du Résidu 380+ (°C)*



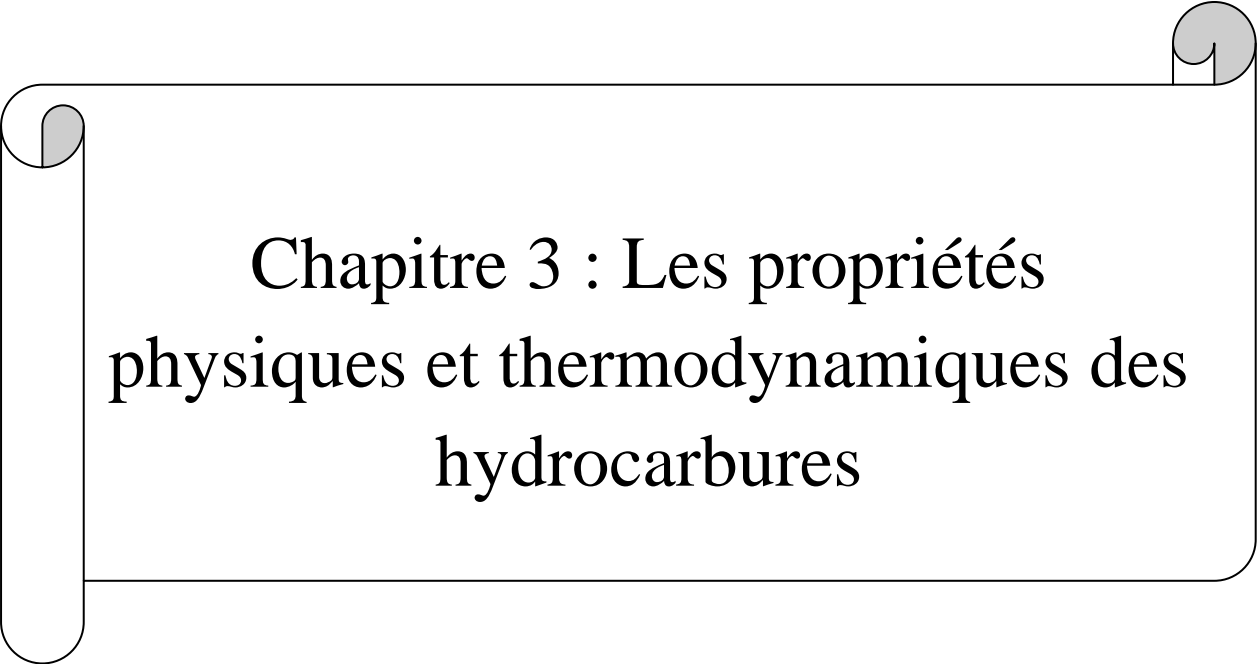
*Courbes de Viscosité des Résidus*



## Méthodes utilisées

Déterminations	Normes
Echantillonnage	Total 547 / 76
Densité	Densimètre électronique
Viscosité cinématique	NF T 60 -100
Teneur en eau par extraction	NF T 60 -113
Teneur en eau et sédiments, BSW	NF T 07 -320
Teneur en soufre	ASTM D 4294-83
Teneur en soufre	ASTM D 5453
Point d'écoulement	NF T 60 -105
Température limite de filtrabilité	NF 07 - 042
Teneur en mono,di,polyaromatiques	Spectrométrie (ultra-violet)
Indice d'acidité	NF T 60 - 112
Teneur en azote	ASTM D 5453
Teneur en cendres	ASTM D 482
Couleur ASTM	ASTM D - 1500
Indice de cétane	Diesel Index
Point d'éclair, Vase clos	NF M 07- 011
Corrosion à la lame de cuivre	NF M 07 - 0 15
Point d'aniline	NF M07 - D21
Indice de réfraction	Réfractomètre ABBE
Teneur en carbone conradson	N FT 60 -116
Tension de vapeur Reid	NFM07 - 007
Analyse PNA	Méthode n .d .P .A
Poids moléculaire	UOP 375-59
Facteur de caractérisation, KUOP	UOP 375-59
Pouvoir calorifique supérieur	Hougen et Watson
Teneur en métaux	Spectroscopie d'absorption atomique
Distillation ASTM	ASTM D 86

Tableau 2.17 : Normes d'analyse utilisées.

A decorative frame resembling a scroll, with a vertical bar on the left and rounded corners. The text is centered within the frame.

Chapitre 3 : Les propriétés  
physiques et thermodynamiques des  
hydrocarbures

### Introduction

Tout au long de ce chapitre, nous aborderons le problème de la détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures purs, de leurs mélanges et plus particulièrement des fractions pétrolières directement issues de notre partie expérimentale.

Les propriétés étudiées sont classées en six grandes familles :

-Les propriétés thermiques : température d'ébullition, température de congélation, chaleur de vaporisation, facteur acentrique.

-Les propriétés critiques : température critique, pression critique, volume critique.

-Les propriétés de transport : densité, masse molaire, volume molaire, tension superficielle, viscosité à 100 et 210 °F.

-Les propriétés optiques : indice de réfraction.

-Les propriétés thermodynamiques : capacité calorifique.

-Les propriétés spécifiques au pétrole brut : Facteur de caractérisation de Watson Kuop.

Chaque propriété sera traitée en adoptant la démarche suivante : en premier lieu, nous donnerons une définition de la propriété ainsi qu'un exposé de son fondement thermodynamique, quand il existe. Nous décrirons ensuite, brièvement, les méthodes de mesure expérimentales. Enfin, nous présenterons, les méthodes de calcul disponibles dans la littérature et qui permettent d'estimer cette propriété dans le cas des corps purs, puis dans le cas des mélanges simples et enfin dans le cas des fractions pétrolières.

Nous présenterons ensuite les résultats de l'application de ces corrélations sur nos fractions pétrolières, et cela dans le but de sélectionner les quatre meilleures équations pour chaque propriété qui seront utilisées pour le calcul dans le panel « corrélations » du logiciel.

D'autre part, ce chapitre a aussi pour but de fournir les valeurs les plus précises possible de certaines propriétés qui ne sont pas disponibles expérimentalement sur les fractions étroites issues de la distillation TBP. Les valeurs des propriétés de ces fractions étant amenées à être utilisées pour la simulation sur réseaux de neurones, il est important qu'elles soient déterminées avec la plus grande pertinence à défaut d'avoir les valeurs expérimentales.

### 3.1 La température d'ébullition

Le point d'ébullition est défini comme la température à laquelle la pression de vapeur saturée d'un liquide est égale à la pression atmosphérique environnante. C'est donc le point où l'évaporation du liquide devient rapide.

#### Température d'ébullition des hydrocarbures

La température d'ébullition des hydrocarbures normaux augmente avec le nombre d'atomes de carbone, ceci résulte de l'augmentation des forces intermoléculaires lorsque la longueur de la chaîne augmente, l'introduction de ramification sur le squelette de la chaîne carbonée principale réduit le point d'ébullition, car la présence de chaînes latérales éloigne les chaînes principales et diminue donc les forces d'attraction entre elles, ainsi le pentane boue à 36°C, l'iso pentane à 28°C, et le néo pentane à 9.5°C. Pour ce qui est des naphtènes, les tensions du cycle engendrent un point d'ébullition supérieur à celui des paraffines pour un même nombre d'atomes de carbone. Il en est de même pour les aromatiques.

La température d'ébullition des hydrocarbures purs augmente avec la masse molaire et, à nombre de carbone égal, elle croît des paraffines aux aromatiques.

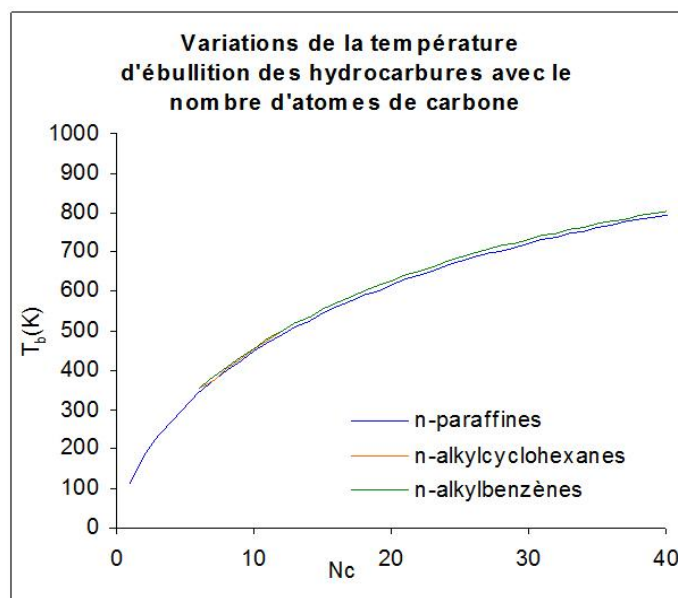


Figure 3.1 :  $T_{eb}(P,N,A) = f(N_c)$  [11]

#### CAS DES CORPS PURS

##### Equation de Sudgen [8]

Cette méthode est basée sur les contributions de groupes

$$T_{eb} = \frac{637 * Rd + B}{[P]} \quad (3.1)$$

$T_{eb}$  : température d'ébullition en °K

$Rd$  : réfraction molaire



P : Parachor

B : constante dépend de la nature chimique du composé.

### Equation de Stiel et Thodos [8]

Elle est valable pour les hydrocarbures aliphatiques saturés.

$$T_b = 1209 - [1163 / (1 + 0.0742 N^{0.85})] \quad (3.2)$$

T<sub>b</sub> : température d'ébullition normale (K)

N : nombre d'atome de carbone dans le composé.

### Equation de Kreglewski-Zwolinski [8]

Cette équation est valable pour la famille des alcanes.

$$\ln (1071.28 - T_b) = 6.97596 - 0.116307 N^{2/3} \quad (3.3)$$

T<sub>b</sub> : température d'ébullition normale.

N : nombre d'atomes de carbone.

Le maximum de déviation atteint est de 0.1%.

### Corrélation de Zidelkheir- Chitour [34]

Ces auteurs ont proposé deux types de corrélations basées sur la contribution de groupement CH<sub>2</sub> à pression atmosphérique.

#### Corrélation de type I

$$T_b = (T_b)_6 + P[1 - K^{(N-6)}] \quad (3.4)$$

Avec :

T<sub>b</sub> : température d'ébullition en °C

N : nombre d'atome de carbone N > 6.

P, K : constantes dépendantes de la famille d'hydrocarbures

Les valeurs de P et K sont données dans le tableau suivant :

#### Corrélation de type II

C'est une corrélation polynomiale dont la variable est le nombre d'atome de carbone.

$$T_b = A + B.N + C.N^2 + D.N^3 + E.N^4 \quad (3.5)$$

Avec :

T<sub>b</sub> : température d'ébullition en °C

N : nombre d'atomes de carbone N > 6.

A, B, C, D, E : constantes dépendantes des familles d'hydrocarbures.

### CAS DES MELANGES DE CORPS PURS

Pour les mélanges simples, la température d'ébullition moyenne du mélange est considérée pour une première approximation comme une propriété additive ; pour un mélange de composition connue, nous pouvons appliquer en première approximation la formule suivante :

$$T_{ebm} = \frac{\sum X_i * T_{ebi}}{\sum X_i} \quad (3.6)$$

$T_{ebm}$  : température d'ébullition du mélange.

$X_i, T_{ebi}$  : fraction molaire et température d'ébullition du constituant  $i$

Cette règle est d'autant plus valable que les hydrocarbures appartiennent à la même famille et que les points d'ébullitions ne sont pas trop éloignés.

### CAS DES FRACTIONS PETROLIERES

Pour les fractions pétrolières, nous parlerons plutôt de température moyenne d'ébullition correspondant à la température du point 50% de la distillation. Celle-ci est déterminée à partir des courbes de distillation TBP et ASTM en rajoutant des incréments à la température moyenne pondérée  $T_{mav}$ .

Pour une détermination rapide de la composition, on réalise, au laboratoire, une distillation ASTM, pour une connaissance plus précise, c'est la distillation TBP qui est mise en forme. Les résultats de distillation sont habituellement traduits graphiquement sous forme de courbes de températures (en tête de colonne) en fonction du pourcentage volumétrique recueilli. Selon les différents pourcentages, nous obtenons trois températures moyennes d'ébullition, correspondant au point 50% volumétrique ( $T_V$ ), pondérale ( $T_P$ ), et molaire ( $T_m$ ). La valeur moyenne pondérée des trois valeurs définies précédemment est la température moyenne pondérée ou température mean-average ( $T_{mav}$ ). La température mean-average est déterminée par des abaques.

Pour déterminer cette température ( $T_{mav}$ ) il est nécessaire de connaître le parcours de la courbe de distillation, c'est-à-dire  $T(10\%)$ ,  $T(50\%)$ ,  $T(70\%)$ ,  $T(90\%)$  et  $T(100\%)$ . La température volumétrique pour un pétrole brut s'écrit, à partir de la TBP.

$$T_V = [T(10\%) + 4T(50\%) + T(100\%)]/4 \quad (3.7)$$

$$\text{La pente } S \text{ s'écrit : } S = [T(70\%) - T(10\%)] / 60 \quad (3.8)$$

A partir de la courbe ASTM nous déduisons la température volumétrique pour les fractions pétrolières.

$$T_V = [T(10\%) + 2xT(50\%) + T(90\%)]/4 \quad (3.9)$$

$$\text{Et la pente : } S = [T(70\%) - T(10\%)] / 60$$

Il est nécessaire de définir alors les incréments nécessaires pour atteindre les autres températures, la température moléculaire  $T_m$ , la température pondérale  $T_P$  et enfin la température pondérée  $T_{mav}$ .

$$T_v = T_p + \beta \quad (3.10)$$

$$T_v = T_m + \gamma \quad (3.11)$$

$$T_v = T_{mav} + \alpha \quad (3.12)$$

$\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  sont des incréments lus sur des abaques, on porte l'incrément en fonction de la pente, pour les températures volumétriques considérées.

### 3.2 La densité

La densité est le rapport du poids d'un certain volume d'échantillonnage de l'hydrocarbure pris à une température donnée sur le poids du même volume d'eau prise à 4°C dans le cas des liquides. La densité standard est donnée par la relation suivante :

$$d_4^{20} = \frac{\text{Poids d'un volume de produit pris à } 20^\circ\text{C}}{\text{Poids du même volume d'eau pris à } 4^\circ\text{C}} \quad (3.13)$$

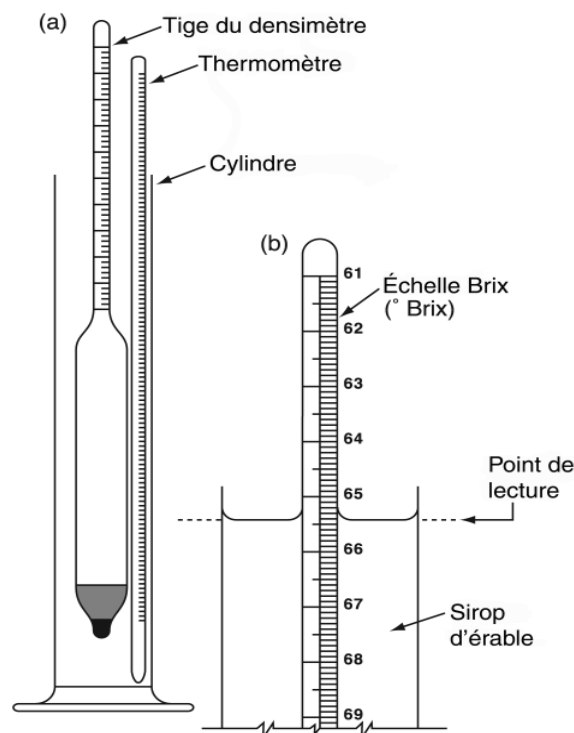
Pour les gaz, nous faisons appel soit à la masse volumique exprimée en Kg/m<sup>3</sup> ou à la densité par rapport à l'air.

La terminologie anglo-saxonne utilise density pour la masse volumique et Specific Gravity pour la densité ; définie pour une même température standard, soit 60°F (Sg 60/60°F), c'est-à-dire environ la densité prise à 15°C.

Un autre concept est utilisé également pour la mesure de la densité : degré API, défini par l'American Petroleum Institut comme étant une fonction hyperbolique de la specific gravity donnée par la relation :

$$^\circ\text{API} = 141,5/\text{SpGr} (60/60^\circ\text{F}) - 131,5 \quad (3.14)$$

Expérimentalement, la densité est une propriété physique dont la mesure est simple et rapide. Les dispositifs utilisés à cet effet, sont à titre d'exemples, le pycnomètre et l'aéromètre.



**Figure 3.2 :** Principe de mesure de la densité à l'aide d'un aéromètre.

Cette propriété est fréquemment utilisée pour classer, d'une manière approximative les pétroles bruts en :

- Bruts légers :  $0,76 \leq d \leq 0,82$ .
- Bruts moyens :  $0,82 < d < 0,86$ .
- Bruts moyennement lourds :  $0,86 \leq d < 0,90$ .
- Bruts lourds :  $> 0,90$ .

La densité des hydrocarbures purs croit des paraffines aux aromatiques, les naphènes ont des densités intermédiaires entre les deux. Elle est directement proportionnelle au nombre de carbone pour les familles des paraffines et des naphènes, mais inversement proportionnelle à ce dernier concernant les aromatiques. Les densités des trois familles tendent vers une valeur limite qui correspond à la densité du groupement  $-CH_2-$  qui a été fixée à 0.856.

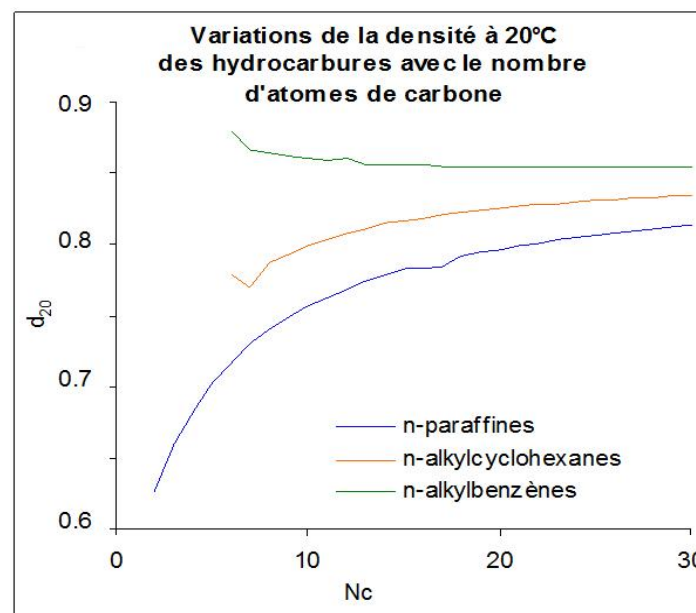


Figure 3.3 :  $d(P,N,A) = f(Nc)$  [11]

### Corrélations utilisées pour la prédiction de la densité

De nombreux auteurs ont eu recours à des artifices mathématiques afin d'estimer la densité des corps purs, des mélanges d'hydrocarbures et des fractions pétrolières.

#### Méthode de Gunn et Yamada [22]

Cette méthode des états correspondants a été choisie à cause de son applicabilité générale, sa haute précision et le large domaine de température qu'elle couvre.

$$1/\rho = VSC V_r^{(0)} (1 - \omega \Gamma) \tag{3.15}$$

$$VSC = R T_c/PC (0.2970 - 0.0967 \omega) \tag{3.16}$$

$$V_r^{(0)} = 0.33593 - 0.33953 Tr + 1.51941 Tr^2 - 2.02512 Tr^3 + 1.11422 Tr^4 \tag{3.17}$$

$$0.2 \leq Tr \leq 0.8$$

$$V_r(0) = 1.0 + 1.3 (1-Tr)^{0.5} \log_{10} (1-Tr) - 0.50879 (1-Tr) - 0.91534 (1-Tr)^2 \quad (3.18)$$

$$0.8 \leq Tr \leq 1.0$$

$$\Gamma = 0.29607 - 0.09045 Tr - 0.04843 Tr^2 \quad (3.19)$$

Erreurs attendues :

L'erreur moyenne reportée par Gunn et Yamada sur 32 composés différents est inférieure à 0.5% avec une déviation maximale < 2.2%. Dans l'intervalle de température inférieure à TR=0.8 les déviations maximales étaient < 0.5%.

### Méthode de Rackett [12]

Cette corrélation, très simple, se base sur les propriétés critiques Tc, Pc et Vc et donne de bons résultats.

$$1/\rho = R T_c/P_c ZRA^{(1+(1-Tr)^{2/7})} \quad (3.20)$$

$$ZRA = P_c V_c / (R T_c) \quad (3.21)$$

Erreurs attendues :

L'erreur moyenne est inférieure à 0.5% pour toutes les catégories excepté les acides organiques et les alcools où l'erreur variait entre 1% et 1.5%.

### Corrélation de Holder [6]

$$SpGr = a*(T^*)^4 + b*(T^*)^2 + c*(T^*) + d / T^* + e / T^* \quad (3.22)$$

Avec :

$$T^* = (T_{eb} / 555,6)$$

T<sub>eb</sub> : Température d'ébullition en K.

➤ Quand 322 < T<sub>eb</sub> < 476,7K

$$a = -34,13500 \quad b = 177,53590 \quad c = -251,30503.$$

$$d = -24,67120 \quad e = 0 \quad f = 133,14142.$$

➤ Quand 476.7 < T<sub>eb</sub> < 794K

$$a = 0 \quad b = 0 \quad c = -0,572794.$$

$$d = -4,48665 \quad e = 1,759976 \quad f = 4,293929.$$

### Corrélation de Riazi – Daubert [6]

$$d_4^{20} = 0.982554 * T_{eb}^{0.002016} * SpGr^{-1.0055} \quad (3.23)$$

Avec : T<sub>eb</sub> : Température d'ébullition en K.

M = 70 – 300 g/mole.

### 3.3 Indice de réfraction

Les rayons lumineux changent leur vitesse et direction en passant d'un milieu à un autre. Ce phénomène est appelé « réfraction ».

Le rapport entre le sinus de l'angle d'incidence «  $i$  » et le sinus de l'angle de réfraction «  $r$  » est une constante indépendante de la valeur de l'angle d'incidence pour un angle donné.

$$n = \frac{\sin(r)}{\sin(i)} \quad (3.24)$$

$n$  : indice de réfraction.

L'indice de réfraction est une propriété physique que l'on peut facilement déterminer au laboratoire à l'aide d'un réfractomètre, le plus utilisé étant le réfractomètre d'Abbe.

Généralement, cet indice est mesuré par rapport à la raie D jaune du sodium de longueur d'onde 589.3 nm et à une température de 20°C. Il est alors noté :  $n_D^{20}$ .

L'indice de réfraction varie avec la température. En effet, lorsque la température augmente, la densité diminue, par suite, le faisceau lumineux rencontre moins de molécules sur son trajet et l'indice est plus faible. Cet effet de la température est traduit par la relation suivante :

$$n_D^{20} = n_D^T - 4.10^{-4}(T - 20) \quad (3.25)$$

L'indice de réfraction présente un grand intérêt non seulement pour les corps purs, mais aussi pour les mélanges de corps purs et les fractions pétrolières. Pour les hydrocarbures, l'indice de réfraction est d'autant plus petit que la teneur relative en hydrogène est plus élevée. Il varie dans le même sens que la densité. La figure suivante montre l'évolution des indices de réfraction des hydrocarbures purs en fonction du nombre d'atomes de carbone.

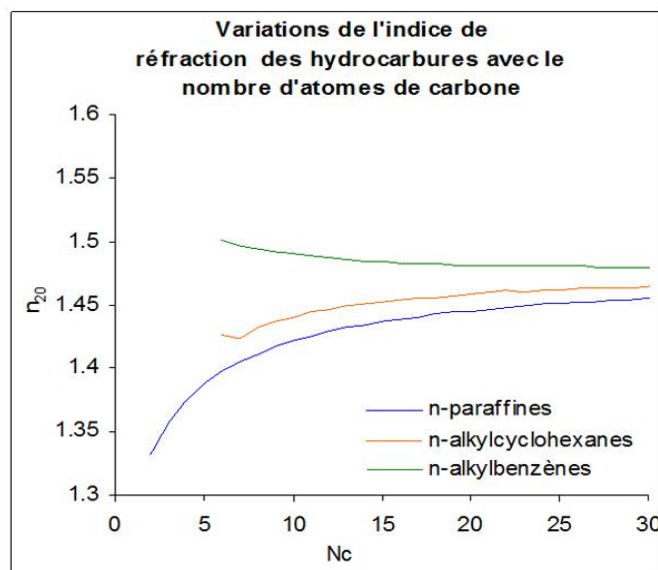


Figure 3.4 :  $n(P,N,A) = f(N_c)$  [11]

L'indice de réfraction des hydrocarbures purs peut être calculé en utilisant différentes corrélations dont celles proposées par Lipkin et Martin ou encore Zidelkheir et Chitour (1993). Skander et Chitour (1997) ont établi des équations spécifiques à différentes familles d'hydrocarbures. Leurs expressions sont de la forme :

$$n_{20} = a + b / [1 + (\frac{N_c}{c})^d] \quad (3.26)$$

Une autre méthode consiste à déduire l'indice de réfraction à partir de l'indice de corrélation de Huang.

L'indice de réfraction des mélanges simples peut être déterminé par une simple pondération molaire des indices des différents constituants.

### CAS DES CORPS PURS

#### Equation de sellmeir-Drude [6]

Ces auteurs présentent une corrélation de la forme :

$$n - 1 = \frac{B}{V_0^2 - V^2} \quad (3.27)$$

n : indice de réfraction

B : constante caractéristique de la substance

$$B = N * \frac{e}{3.14 * m_0} \quad (3.28)$$

$V_0$  : fréquence des électrons intervenant dans la dispersion

V : fréquence de la lumière

e : charge de l'électron

$m_0$  : masse de l'électron

N : nombre d'électrons dispersés par millimètre

$$N = \frac{k * d * b * A}{M} \quad (3.25)$$

k : nombre d'électron dispersés par liaison par formule

b : nombre de liaisons par molécule

d : densité

M : masse molaire

A : nombre d'Avogadro.

### CAS DES MELANGES DE CORPS PURS [6]

En admettant l'additivité des contributions, on peut déduire l'indice de réfraction d'un mélange d'hydrocarbure ou d'une fraction pétrolière connaissant la composition selon l'équation :

$$n_m = n_P * X_P + n_N * X_N + n_A * X_A \quad (3.29)$$



**Corrélation de Dermoune-Chitour [33]**

Pour ces corrélations la température d'ébullition doit être comprise entre 40 et 200°C

$$n_P = 4.062 \cdot 10^{-4} * M + 2.001 \cdot 10^{-4} * T_{eb} + 1.3235 \quad (3.30)$$

$$n_N = 1.336 \cdot 10^{-4} * M + 0.739 \cdot 10^{-4} * T_{eb} + 1.4063 \quad (3.31)$$

$$n_A = -9.993 \cdot 10^{-5} * M - 5.313 \cdot 10^{-5} * T_{eb} + 1.51 \quad (3.32)$$

**Corrélation de Zidelkheir-Chitour [34]**

Les corrélations liants l'indice de réfraction au nombre d'atome :

$$n_P = 256 + 0.029 * N - 0.018 * N^2 + 5.311 \cdot 10^{-5} * N^3 - 5.991 \cdot 10^{-7} * N^4 \quad (3.33)$$

$$n_N = 1.322 + 0.0215 * N - 0.014 * N^2 + 4.351 \cdot 10^{-5} * N^3 - 5.041 \cdot 10^{-7} * N^4 \quad (3.34)$$

$$n_O = 1.277 + 0.027 * N - 0.017 * N^2 + 5.156 \cdot 10^{-5} * N^3 - 5.882 \cdot 10^{-7} * N^4 \quad (3.35)$$

$$n_A = 1.531 - 0.079 * N - 0.0005 * N^2 + 0.0217 * N^3 - 0.0002 * N^4 \quad (3.36)$$

**Corrélation de Skander-Chitour [15]**

Ils proposent une équation générale de la forme :

$$n_{20} = a + b / [1 + (\frac{N_c}{c})^d] \quad (3.37)$$

Les constantes a, b, c et d dépendant des familles d'hydrocarbures.

Enfin, s'agissant des fractions pétrolières, la corrélation de Lipkin et Martin est valable. De même qu'il est possible de déterminer une valeur moyenne de cette propriété connaissant les indices de réfraction des hydrocarbures moyens représentatifs des trois familles d'hydrocarbures : paraffines, naphènes et aromatiques et les pourcentages de chacune des trois familles dans le mélange.

**Corrélation de Lipkin et Martin [49]**

$$nD^{20} = \frac{69.878d4^{20} - 0.4044 A d4^{20} - 0.797 A + 136.566}{5.543d4^{20} - 0.746 A + 126.683} \quad (3.38)$$

Avec  $A = 55.3 + [3516 / (M+12)]$ .

M = masse molaire en (g/mole).

**Corrélation de Riazi-Daubert :**

Riazi et Daubert proposent une corrélation basée sur la connaissance de l'indice de corrélation :

$$nD^{20} = \left( \frac{(I + 1)}{(I - 1)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.39)$$

$$I = 0.3824 T_{eb}^{-0.02269} Spgr^{0.9118} \quad (3.40)$$

$T_{eb}$  : température d'ébullition en °C.

Certaines autre caractéristiques importantes sont dérivées de l'indice de réfraction, c'est le cas de l'intercepte de réfraction  $R_i$  et l'indice de corrélation I.

### Calculs et résultats

Fraction	Expérience	Riazi-Daubert	Dev (%)	Lipkin-Martin	Dev (%)
<b>Brut</b>	-	1,4489	-	1,4466	-
<b>Essences</b>					
C5-80 °C	1,379	1,3714	0,55	1,3758	0,23
80-165 °C	1,4122	1,4151	0,20	1,4131	0,07
C5-165 °C	1,4079	1,4041	0,27	1,4042	0,26
<b>Kérosène 165-250 °C</b>	1,4493	1,4475	0,12	1,4420	0,50
<b>Gasols</b>					
250-320 °C	1,4687	1,4673	0,09	1,4602	0,58
250-375 °C	1,4733	1,4709	0,16	1,4638	0,65
165-350 °C	1,4592	1,4580	0,08	1,4521	0,49
320-375 °C	1,4819	1,4806	0,09	1,4723	0,65
<b>Résidus</b>					
350+	-	1,5039	-	1,4925	-
375+	-	1,5080	-	1,4957	-
380+	-	1,5088	-	1,4964	-
Moyenne			0,20		0,43

Fraction	Skander-Chitour	Dev (%)	Dermoune-Chitour	Dev (%)
<b>Brut</b>	1,4468	-	1,4653	-
<b>Essences</b>				
C5-80 °C	1,3806	0,11	1,3770	0,14
80-165 °C	1,4113	0,07	1,4093	0,20
C5-165 °C	1,4129	0,35	1,4070	0,06
<b>Kérosène 165-250 °C</b>	1,4379	0,79	1,4440	0,36
<b>Gasols</b>				
250-320 °C	1,4453	1,59	1,4693	0,04
250-375 °C	1,4475	1,75	1,4783	0,34
165-350 °C	1,4425	1,15	1,4581	0,07
320-375 °C	1,4508	2,10	1,4960	0,94
<b>Résidus</b>				
350+	1,4571	-	1,5180	-
375+	1,4565	-	1,5197	-
380+	1,4565	-	1,5216	-
Moyenne		0,99		0,27

**Tableau 3.1** : Calcul des indices de réfraction des fractions larges.

D'après les valeurs expérimentales des indices de réfraction et leur comparaison avec les résultats obtenus par les différentes corrélations, on constate que l'équation la plus adéquate pour le calcul de l'indice de réfraction des fractions pétrolières est celle de Riazi-Daubert. Les méthodes de Skander-Chitour et Dermoune-Chitour donnent également des valeurs correctes, leur déviation légèrement plus élevée est expliquée par le fait que ces corrélations doivent être appliquées avec soin lorsqu'on dépasse des températures d'ébullition de 200°C. La comparaison de ces corrélations utilisées sur des fractions ayant des  $T_{eb}$  inférieures à 200°C a donné des pourcentages d'erreur de 0.17% et 0.10% respectivement, cela prouve la fiabilité de ces corrélations pour une  $T_{eb} < 200$ .

Pour cette raison, nous utiliseront les 4 équations lors de l'affichage des résultats sur l'interface du logiciel pour des  $T_{eb} < 200^\circ\text{C}$ , lorsque cette dernière dépasse cette valeur, l'affichage se fera uniquement sur les 2 premières équations et ceci à l'aide d'une boucle "If". Cela a pour but d'éviter la confusion et le risque d'erreur pour l'utilisateur.

En ce qui concerne les fractions étroites, l'entraînement sur réseaux de neurones se fera directement sur les valeurs expérimentales de l'indice de réfraction, ce qui est une bonne chose car ça nous permettra de comparer avec les valeurs obtenues à l'aide des modèles mathématiques ainsi que par la méthode de contribution de groupes.

Fraction	$n_D^{20}$ (expérimental)	$n_D^{20}$ (R-D)	Dev (%)
FP N° 1	1,3725	1,3644	0,59
FP N° 2	1,3858	1,3778	0,58
FP N° 3	1,388	1,3822	0,42
FP N° 4	1,3909	1,3865	0,32
FP N° 5	1,3948	1,3909	0,28
FP N° 6	1,398	1,3954	0,18
FP N° 7	1,4003	1,3986	0,12
FP N° 8	1,4085	1,4076	0,06
FP N° 9	1,4097	1,4088	0,07
FP N° 10	1,4109	1,4096	0,09
FP N° 11	1,4127	1,4112	0,11
FP N° 12	1,4153	1,4140	0,09
FP N° 13	1,4197	1,4180	0,12
FP N° 14	1,4222	1,4207	0,10
FP N° 15	1,4245	1,4225	0,14
FP N° 16	1,4258	1,4241	0,12
FP N° 17	1,4278	1,4261	0,12
FP N° 18	1,4307	1,4288	0,13
FP N° 19	1,4336	1,4315	0,15
FP N° 20	1,4364	1,4342	0,15
FP N° 21	1,4376	1,4356	0,14
FP N° 22	1,4387	1,4369	0,12
FP N° 23	1,44	1,4382	0,12
FP N° 24	1,441	1,4395	0,11
FP N° 25	1,442	1,4402	0,13
FP N° 26	1,4432	1,4414	0,13
FP N° 27	1,445	1,4432	0,12
FP N° 28	1,46	1,4450	1,03
FP N° 29	1,4471	1,4457	0,10
FP N° 30	1,4476	1,4462	0,10
FP N° 31	1,4482	1,4470	0,08
FP N° 32	1,4505	1,4491	0,09
FP N° 33	1,4562	1,4576	0,09
FP N° 34	1,457	1,4573	0,02
FP N° 35	1,4617	1,4609	0,06
FP N° 36	1,4643	1,4634	0,06
FP N° 37	1,4662	1,4653	0,06
FP N° 38	1,4684	1,4670	0,10
FP N° 39	1,4686	1,4670	0,11
FP N° 40	1,469	1,4680	0,07
FP N° 41	1,47	1,4698	0,01
FP N° 42	1,4725	1,4719	0,04
FP N° 43	1,4762	1,4760	0,01
FP N° 44	1,479	1,4790	0,00
FP N° 45	1,4833	1,4825	0,06
FP N° 46	1,4836	1,4822	0,09
FP N° 47	1,4847	1,4834	0,09
FP N° 48	1,4856	1,4846	0,07
FP N° 49	1,4861	1,4856	0,03
FP N° 50	1,4991	1,4946	0,30

Tableau 3.2 : Calcul des indices de réfraction des fractions étroites.

### 3.4 La Masse Molaire

La masse molaire d'une substance est définie comme étant la masse d'une mole de cette substance.

La masse molaire est une caractéristique physico-chimique très importante. Dans le cas des produits pétroliers, ce paramètre présente un intérêt particulier, car il fournit la valeur «moyenne» de la masse moléculaire des corps constituant telle ou telle fraction pétrolière.

La mesure de la masse molaire de l'hydrocarbure peut être réalisée au laboratoire par ébulliométrie, cryoscopie, spectrométrie de masse et osmométrie.

La masse moléculaire d'un corps pur est aisément calculée à partir de sa structure chimique.

La détermination de la masse moléculaire d'un mélange de corps purs est quant à elle obtenue en pondérant en moles les masses molaires des différents constituants :

$$M = \sum M_I \cdot x_I \quad (3.41)$$

$x_I$  étant la fraction molaire du constituant I dans le mélange.

Lorsqu'on ne dispose pas de mesure directe, la masse molaire des fractions pétrolières peut être estimée à partir de la connaissance de la température d'ébullition et de la densité standard, ou encore à partir des viscosités à 100°F et 210°F et de la densité.

#### CAS DES CORPS PURS

Les masses molaires des hydrocarbures sont portées dans des tables, d'autre part, Dermoune-Abbas Turki-Chitour ont porté graphiquement la masse molaire en fonction d'autres propriétés physiques telles que la densité, l'indice de réfraction, l'enthalpie de vaporisation, etc. Il est donc possible de connaître la propriété physique et la formule de cet hydrocarbure, de retrouver la masse molaire par simple lecture, connaissant la famille à laquelle appartient l'hydrocarbure.

#### Méthode graphique du Kuop

La masse molaire des hydrocarbures purs peut être estimée par des courbes isopropriétés, connaissant le Kuop, la densité et la température d'ébullition, Whuithier rapporte un abaque proposé par Nelson, Watson et Murphy.

#### Equation de Hersh [6]

Elle s'écrit sous la forme suivante :

$$\text{Log}M = 0.0019764 \cdot T_{eb} + 1.939436 + \text{Log}(2.1500 - n_D^{20}) \quad (3.42)$$

M : masse molaire

$T_{eb}$  : température d'ébullition normale (°C)

$n_D^{20}$  : indice de réfraction à 20°C.

**Equation de Robert [49]**

Elle est de la forme :

$$M = 1705.45 * n_D^{20} + 792.93 * d_4^{20} + 40553 PA - 3287 \quad (3.43)$$

$d_4^{20}$  : densité à 20°C par rapport à l'eau à 4°C  
PA : point d'aniline.

**CAS DES MELANGES DE CORPS PURS**

La détermination de la masse molaire ne pose pas de problème pour un mélange de corps purs, car c'est une propriété additive, il est donc possible d'écrire :

$$M = \frac{\sum X_i * M_i}{\sum X_i} \quad (3.44)$$

$x_i$  : fraction molaire du constituant  $i$   
 $M_i$  : masse molaire.

**CAS DES FRACTIONS PETROLIERES**

En déterminant la composition de la fraction pétrolière en paraffine, naphène, aromatiques, nous pouvons calculer la masse de la fraction pétrolière en utilisant l'additivité des propriétés des fractions

$$M = M_P * X_P + M_N * X_N + M_A * X_A \quad (3.45)$$

MP, MN et MA masses moléculaires des hydrocarbures de type paraffines, naphènes et aromatiques.

Cependant, différentes abaques ont été établis et proposés par Maxwell et qui donnent la masse molaire en fonction de la température d'ébullition et de la densité. La déduction graphique est facile à faire, mise à part les abaques, différentes équations existent et sont proposés ci après.

**Equation de Voinov [12]**

Voinov propose deux équations pour les hydrocarbures suivants :

*Pour les alcènes :*

$$M_{moy} = 0.3 * T_{moy} + 0.001 * T_{moy}^2 + 60 \quad (3.46)$$

*Pour les cycloalcanes :*

$$M_{moy} = (7 * Kuop - 21.5) + (0.76 - 0.04 * Kuop) * T_{moy} + (0.0003 * Kuop - 0.00245) * T_{moy}^2 \quad (3.47)$$

$T_{moy}$  : température moyenne d'ébullition.  
Cette équation est valable dans le cas où le  $Kuop$  varie de 10.0 à 12.5.

**Corrélation du projet ASPEN [40]**

Cette corrélation ne fait intervenir que la température d'ébullition.

$$M = \exp(0.001423 * T_{eb} + 3.6444) \quad (3.48)$$

$T_{eb}$  : température d'ébullition en R°.

**Corrélation de Kuppou-Bardon [6]**

Ces auteurs proposent de relier la masse molaire au facteur de caractérisation et à la température d'ébullition, selon la forme suivante :

$$M = \left( \frac{T_{eb}}{A} \right)^A \quad (3.49)$$

Avec :

$$A = 22.31 + 1.68 * Kuop \quad (3.50)$$

$$B = 1.27 + 0.071 * Kuop \quad (3.51)$$

$T_{eb}$  : température d'ébullition en K.

$Kuop$  : facteur de caractérisation de Watson.

**Corrélation de l'API [6]**

Cette équation donne de faibles erreurs pour une température d'ébullition inférieure à 800°F.

$$M = 204.38 * (T_{eb})^{0.118} * Sg^{1.88} * \exp(0.00218 * T_{eb}) * \exp(-3.07 * Sg) \quad (3.52)$$

$T_{eb}$  : température d'ébullition en °R

$Sg$  : specific gravity 60/60°F.

**Corrélation de Riazi-Daubert [49]**

$$M = 1.6607 \times 10^{-4} T_b^{2.1962} SG^{-1.0164} \quad (3.53)$$

Cette équation prédit avec précision la masse moléculaire des hydrocarbures et fractions pétrolières ayant un nombre de carbone < 25. Elle a été évaluée sur divers échantillons de fractions liquides avec d'autres corrélation par Tsonopoulos et Al. L'équation a été modifiée afin d'inclure les hydrocarbures lourds ayant une masse moléculaire pouvant atteindre les 700. L'équation devient alors :

$$M = 42.965 [\exp(2.097 \times 10^{-4} T_b - 7.78712 SG + 2.08476 \times 10^{-3} T_b SG)] T_b^{1.26007} SG^{4.98308} \quad (3.54)$$

Cette équation peut être appliquée aux hydrocarbures ayant une masse moléculaire allant de 70 à 700 ce qui est équivalent à des températures de 27 à 580 °C et une API de 14.4 à 93. Cette équation est aussi précise pour les fractions légères ( $M < 300$ ) avec une AAD moyenne de 3.5%, pour les fractions lourdes, on obtient une AAD d'environ 4.7%. Cette équation est reconnue par l'API-TDB comme la méthode standard d'estimation de la masse moléculaire des fractions pétrolières dans l'industrie.

Pour les fractions pétrolières lourdes dont le point d'ébullition ne peut être estimé, Riazi et Daubert ont développé une équation à trois paramètres incluant la viscosité cinématique basée sur la masse moléculaire des fractions lourdes dans l'intervalle 200-800 g/mole.

$$M = 223.56 \left[ v_{38(100)}^{(-1.2435 + 1.1228SG)} v_{99(210)}^{(3.4758 - 3.038SG)} \right] SG^{-0.6665} \quad (3.55)$$

Les trois paramètres d'entrée sont les viscosités cinématiques en (cSt) à 38 et 98.9°C ainsi que la SpGr. Il est à noter que les viscosités à deux températures différentes représentent deux paramètres indépendants : Un pour la valeur de la viscosité et l'autre pour l'effet de la température sur la viscosité qui est une autre caractéristique d'un composé. L'utilisation d'un troisième paramètre (SpGr) est nécessaire pour caractériser la complexité des hydrocarbures lourds suivent une équation à trois paramètres en ce qui concerne l'énergie potentielle.

Cette équation est seulement recommandée dans le cas où la température d'ébullition n'est pas disponible.

#### Corrélation de Lee-Kesler [49]

La masse moléculaire est liée à la température d'ébullition et la SpGr à travers la relation empirique suivante :

$$\begin{aligned} M = & -12272.6 + 9486.4SG + (8.3741 - 5.9917SG)T_b \\ & + (1 - 0.77084SG - 0.02058SG^2) \\ & \times (0.7465 - 222.466/T_b)10^7/T_b \\ & + (1 - 0.80882SG + 0.02226SG^2) \\ & \times (0.3228 - 17.335/T_b)10^{12}/T_b^3 \end{aligned} \quad (3.56)$$

Cette corrélation est recommandée pour une utilisation jusqu'à une température d'ébullition d'environ 750 K.



**Corrélation de Gossens [49]**

Plus récemment, Goossens a corrélié la masse molaire en fonction de la température d'ébullition et de la densité en utilisant les données sur 40 hydrocarbures purs et 23 fractions pétrolières :

$$M = 0.01077T_b^\beta / d_4^{20} \quad (3.57)$$

Avec :  $\beta = 1.52869 + 0.06486 \ln[T_b/(1078 - T_b)]$  (3.58)

La banque de données utilisée pour élaborer cette équation couvre un intervalle de nombre de carbone allant de C5 à C120 ( $M \sim 70$  à 1700), toutefois, son application pratique n'atteint souvent pas des fractions aussi lourdes car les données de distillation ne sont généralement pas disponibles.

Des méthodes graphiques sont également disponibles dans la littérature. L'abaque dite du Kuop est très utilisée dans l'industrie pétrolière. D'autres abaques donnent cette propriété en fonction de la viscosité cinématique à 100°F et 210°F.

**Calculs et résultats**

Etant donné nous avons déterminé les valeurs expérimentales des masses molaires pour les fractions larges (essence, kérosène, gasoils, résidus), nous testons les différentes corrélations et selon les pourcentages de déviations obtenus, nous sélectionnerons les meilleures corrélations selon les intervalles de température ou de densité qui serviront pour le calcul des masses molaires des fractions étroites.

Ces dernières seront utilisées pour la simulation par réseaux de neurones.

Fraction	Valeurs expérimentales	Riazi-Daub (2-50)	Dev (%)	Riazi-Daub (2-51)	Dev (%)
<b>Essences</b>					
C5-80 °C	86	89,43	3,84	82,97	3,52
80-165 °C	116	118,02	1,71	116,61	0,53
C5-165 °C	112	101,14	9,70	99,68	11,00
<b>Kérosène 165-250 °C</b>	164	162,48	0,93	165,31	0,79
<b>Gasoils</b>					
250-320 °C	223	215,00	3,59	225,75	1,22
250-375 °C	240	237,88	0,88	253,10	5,17
165-350 °C	196	197,55	0,79	204,22	4,02
320-375 °C	282	263,72	6,48	287,36	1,86
<b>Résidus</b>					
350+	425	363,69	14,42	435,40	2,39
375+	435	380,39	12,55	463,64	6,18
380+	445	383,68	13,78	469,32	5,18

**Tableau 3.3 :** Calcul des masses molaires des fractions larges (g/mol).

Fraction	Aspen	Dev (%)	Gossens	Dev (%)	Lee Kesler	Dev (%)
<b>Essences</b>						
C5-80 °C	90,67	5,15	88,11	2,40	87,22	1,40
80-165 °C	107,26	7,53	113,88	1,82	121,46	4,50
C5-165 °C	98,80	11,79	98,39	12,15	102,82	8,19
<b>Kérosène 165-250 °C</b>	131,55	19,78	156,35	4,66	171,19	4,20
<b>Gasols</b>						
250-320 °C	160,20	28,16	210,50	5,60	233,01	4,30
250-375 °C	172,37	28,18	235,51	1,87	260,51	7,87
165-350 °C	149,84	23,55	191,86	2,11	211,26	7,22
320-375 °C	188,10	33,30	265,55	5,83	293,83	4,02
<b>Résidus</b>						
350+	251,95	40,72	399,51	6,00	423,27	0,41
375+	263,84	39,35	425,78	2,12	444,98	2,24
380+	266,22	40,18	431,11	3,12	449,24	0,94

**Tableau 3.3** (suite)

L'analyse des résultats nous permet de conclure que la meilleure répartition pour le calcul de la masse molaire des fractions étroites se fait selon les intervalles suivants :

Pour  $T_{eb} < 200^{\circ}\text{C}$  :

→ Corrélation de Riazi-Daubert (2-50).

Pour  $200^{\circ}\text{C} < T_{eb} < 300^{\circ}\text{C}$  :

→ Corrélation de Riazi-Daubert (2-51).

Pour  $T_{eb} > 300^{\circ}\text{C}$  :

→ Corrélation de Lee-Kesler.

Les calculs donnent les résultats suivants :

Fraction	Masse Molaire (g/mol)
FP N° 1	77,56
FP N° 2	89,11
FP N° 3	91,25
FP N° 4	93,05
FP N° 5	95,02
FP N° 6	96,50
FP N° 7	98,78
FP N° 8	99,53
FP N° 9	102,33
FP N° 10	105,31
FP N° 11	107,74
FP N° 12	112,07
FP N° 13	112,35
FP N° 14	114,61
FP N° 15	117,37
FP N° 16	119,91
FP N° 17	122,53
FP N° 18	124,82
FP N° 19	127,02
FP N° 20	131,69
FP N° 21	132,50
FP N° 22	135,65
FP N° 23	138,86
FP N° 24	141,94
FP N° 25	144,95
FP N° 26	148,05
FP N° 27	150,70
FP N° 28	154,13
FP N° 29	159,83
FP N° 30	162,36
FP N° 31	164,42
FP N° 32	165,34
FP N° 33	156,30
FP N° 34	180,56
FP N° 35	180,15
FP N° 36	189,73
FP N° 37	199,03
FP N° 38	208,21
FP N° 39	221,60
FP N° 40	229,08
FP N° 41	235,05
FP N° 42	249,93
FP N° 43	252,19
FP N° 44	264,69
FP N° 45	272,31
FP N° 46	296,66
FP N° 47	302,47
FP N° 48	310,86
FP N° 49	316,34
FP N° 50	344,42

**Tableau 3.4 :** Calcul des masses molaires des fractions étroites.

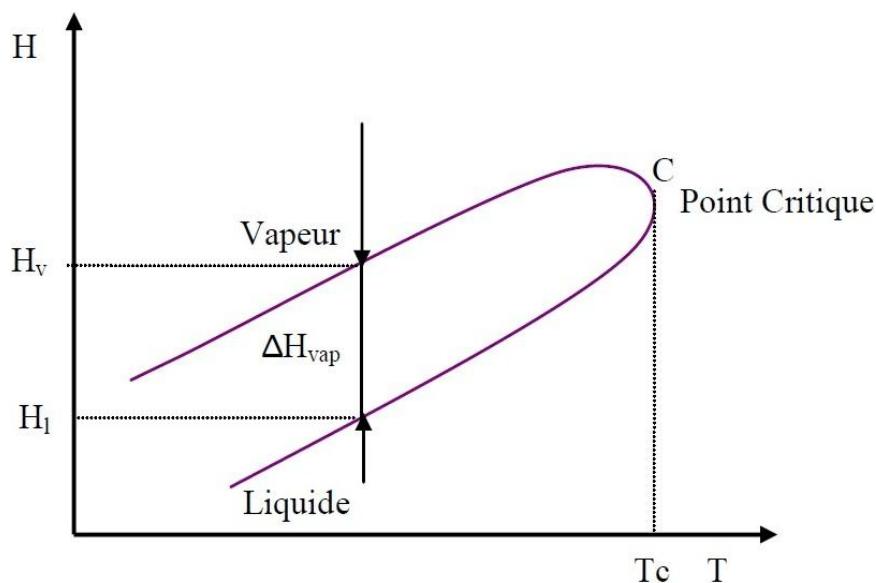
Etant donné que nous ne possédons pas les valeurs expérimentales des masses molaires des fractions pétrolières étroites, ce sont ces valeurs qui seront utilisées lors de la simulation sur les réseaux de neurones. Lors de l'exécution sur l'interface du logiciel, cette valeur sera comparée à celles obtenues à partir de chaque corrélation ainsi que celle calculée par la méthode de contribution de groupes.

### 3.5 Les propriétés critiques

#### Fondement thermodynamique

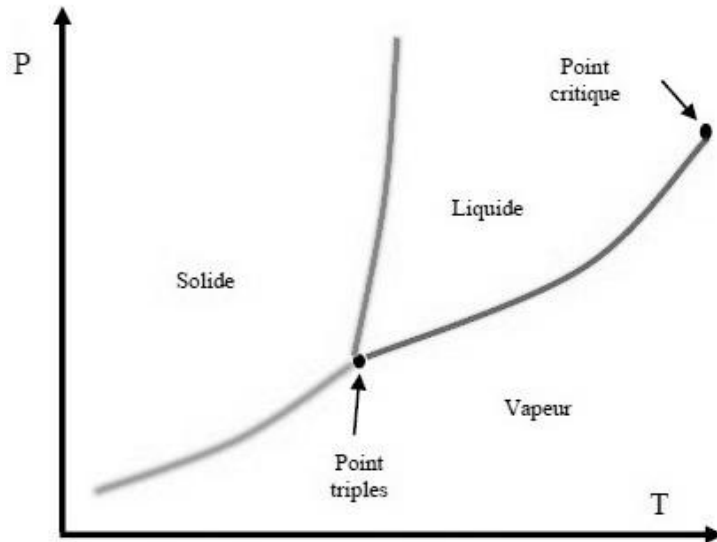
Les propriétés critiques sont des caractéristiques physiques des corps purs. La température et la pression critiques définissent le point limite supérieur de la courbe de tension de vapeur, au-delà duquel le changement de phase n'est plus observé. En ce point, la densité et la composition des deux phases liquide et vapeur sont identiques; la séparation d'un tel mélange est donc impossible en ce point. La connaissance du point critique permet de prévoir le comportement des substances dans un large domaine de températures et de pressions par le biais de la loi des états correspondants ou des équations d'état.

Dans un domaine de coordonnées pression-température, les équilibres de sublimation, de fusion et de vaporisation d'un corps pur sont représentés par trois courbes qui convergent au point triple et délimitent les domaines relatifs aux états liquide, solide et gaz. Dans le cas d'un mélange, la courbe d'équilibre de vaporisation se décompose en deux courbes: courbe de bulle et courbe de rosée.



**Figure 3.5 :** Représentation graphique de la chaleur de vaporisation d'un corps pur.

Cependant, malgré ces différences entre les courbes P-V-T des corps purs et des mélanges de corps purs, dans les deux cas, l'équilibre entre la phase liquide et la phase gazeuse est impossible au-delà d'un point "C" appelé point critique. Ce point, qui a pour coordonnées T<sub>c</sub>, P<sub>c</sub>, V<sub>c</sub> (température, pression et volume critiques), constitue la limite au-dessus de laquelle la coexistence des deux phases liquide et vapeur n'est plus possible, il correspond à l'identité parfaite des propriétés du liquide et de la vapeur : densité, indice de réfraction, etc., en particulier la chaleur de vaporisation devient nulle.



**Figure 3.6 :** Diagramme P-T d'un corps pur.

L'isotherme passant par le point critique "C" présente un point d'inflexion, souvenir d'un palier de liquéfaction évanescent. Cette caractéristique de l'isotherme critique se traduit alors par les deux expressions algébriques suivantes :

$$\left( \frac{\delta P}{\delta V} \right)_{T_c} = 0 \quad (3.59)$$

$$\left( \frac{\delta^2 P}{\delta V^2} \right)_{T_c} = 0 \quad (3.60)$$

Ces deux Equations constituent le critère de stabilité thermodynamique auquel doivent obéir toutes les équations d'état.

### Méthodes d'analyses [22] [6]

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.

Pour les deux méthodes, une vidéo permet de visualiser l'image de la cellule et un ordinateur enregistre la propriété critique mesurée. Pour les substances instables thermiquement, il faut effectuer les mesures de température et de pression lorsque le temps de séjour dans la cellule est très faible et ceci afin de limiter les réactions de décomposition.

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.

Les variations d'un certain nombre de propriétés physiques, en fonction de la pression et de la température, sont quelques fois mieux représentées dans un système à coordonnées réduites :

Température réduite :  $Tr = T / T_c$  (température absolue)

Pression réduite :  $Pr = P / P_c$

### Fractions pétrolières

L'étude des équilibres liquide-vapeur montre qu'un mélange d'hydrocarbures admet également un point critique vrai, correspondant à l'impossibilité d'un changement de phase. Ce point critique C correspond à la jonction de la courbe de bulle et de la courbe de rosée du mélange, représenté à la figure 10, au dessus du lieu des points critiques des hydrocarbures paraffiniques. Nous avons déjà été amenés à établir une équivalence entre une fraction complexe et un hydrocarbure pur fictif par la définition de la température moyenne pondérée. Ici également, nous pouvons rechercher cette équivalence en considérant un hydrocarbure fictif ayant une courbe de tension de vapeur moyenne comprise entre la courbe de bulle et de rosée. Cet hydrocarbure aurait un point critique vrai C', situé sur le lieu précédent, que l'on appellera le point pseudo-critique de la fraction. Ses coordonnées pseudo-critiques  $T_{pc}$  et  $P_{pc}$  seront utilisées dans le calcul des conditions réduites  $Tr$  et  $Pr$ , ce qui permettra d'obtenir les corrélations exactes des propriétés physiques de la fraction dans le système réduit, au même titre que pour les hydrocarbures purs.

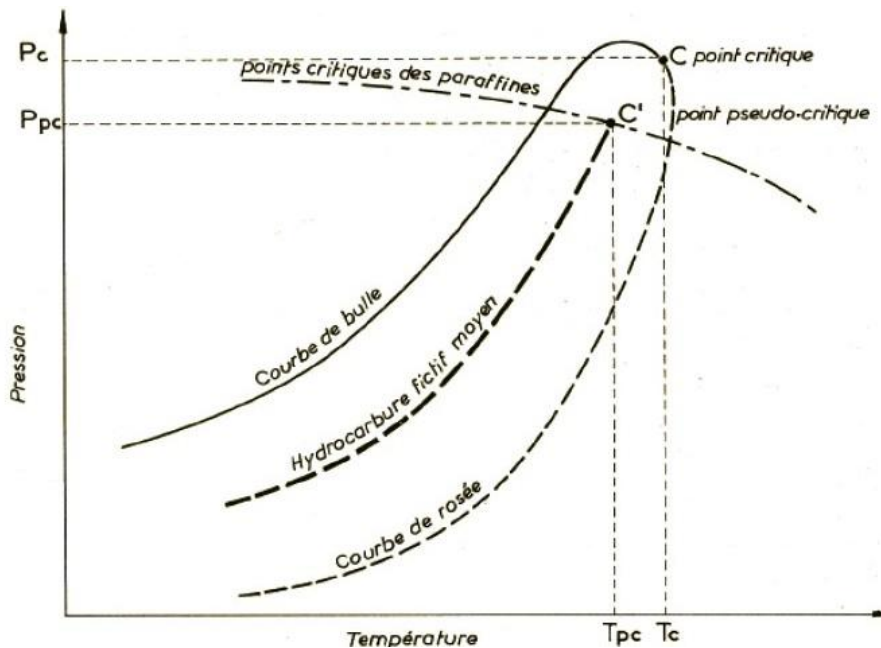


Figure 3.7 : Points critiques et pseudo- critiques d'un mélange.

La détermination de ces coordonnées pseudo critiques s'opère :

Pour les mélanges à nombre fini de constituants, en pondérant moléculairement les températures et pressions critiques des hydrocarbures purs composant le mélange, selon la méthode W.B.Key ;

Pour une fraction complexe, en utilisant des corrélations empiriques faisant intervenir la température d'ébullition moyenne, la densité et le facteur de caractérisation Kuop de la fraction. Parmi ces corrélations, celles de Hougen et Watson

Par ailleurs, des abaques permettent l'estimation des points critiques vrais des fractions.

Les variations des températures, pressions et volumes critiques des hydrocarbures purs en fonction des nombres d'atomes de carbone des séries homologues sont représentées respectivement dans les figures suivantes qui montrent que les températures et les volumes critiques augmentent avec le nombre d'atomes de carbone, tandis que les pressions critiques diminuent au fur et à mesure que les molécules s'alourdissent.

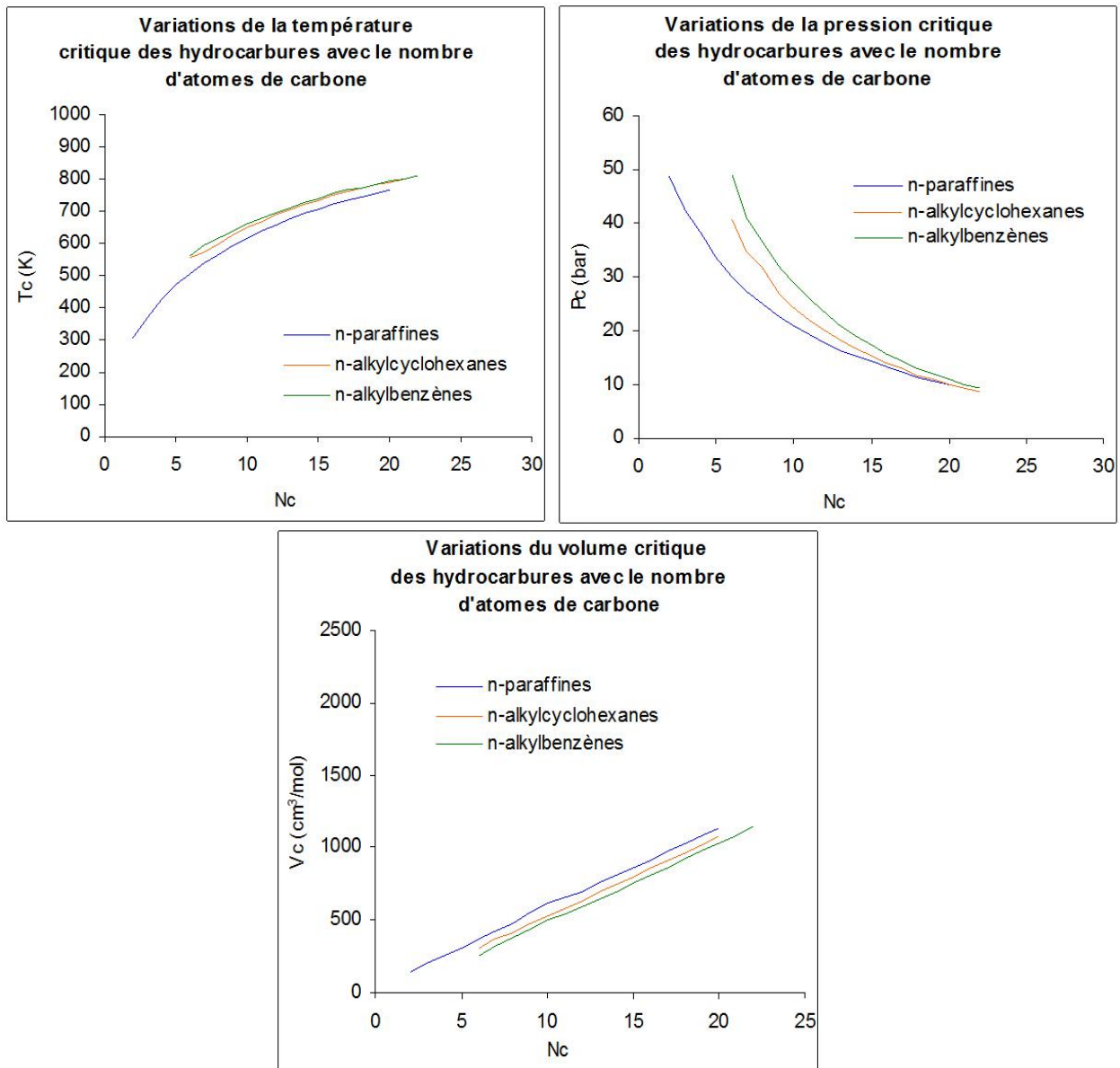


Figure 3.8 :  $(T_c, P_c, V_c)_{(P,N,A)} = f(N_c)$  [11]

**Corrélations utilisées pour la prédiction des propriétés critiques**

**LA TEMPERATURE CRITIQUE [7]**

Nous citons quelques corrélations d'estimation de la température critique

**CAS DES CORPS PURS**

**Lee et Kesler [44]**

$$T_c = 341.7 + 811 * SpGr + (0.4244 + 0.1174 * SpGr) * T_{mav} + \frac{(0.4669 - 3.2623 * SpGr) * 10^5}{T_{eb}} \quad (3.61)$$

SpGr : specific gravity 60/60°F

Teb : température d'ébullition en °R

**CAS DES MELANGES DE CORPS PURS ET FRACTIONS PETROLIERES**

**Règle de Kay [45]**

Les propriétés pseudo-critiques sont obtenues généralement à partir de la règle de Kay :

$$T_{pc} = \sum y_i * T_{ci} \quad (3.62)$$

Tpc : température pseudo-critiques du mélange

yi : fraction molaire de l'hydrocarbure i dans le mélange

Tci : température critique de l'hydrocarbure i.

**Equation de Riazi et Daubert [7]**

$$T_c = 24.2787 * T_{mav}^{-2.3125} * SpGr^{2.3201} \quad (3.63)$$

Tmav : température moyenne d'ébullition exprimée en °R.

**Equation de Riazi Daubert II**

$$T_c = 9.5233 [ \exp(-9.314 * 10^{-4} T_b - 0.544442 SpGr + 6.4791 * 10^{-4} T_b SpGr) ] T_b^{-0.4844} SpGr^{4.0846} \quad (3.64)$$

Tb et Tc en K

**Equation de Lee Kesler [49]**

$$T_c = 189.8 + 450.6 SpGr + (0.4244 + 0.1174 SpGr) T_b + (0.1441 - 1.0069 SpGr) 10^5 / T_b \quad (3.65)$$

Tb et Tc en K



**Equation de Cavett [49]**

$$\begin{aligned}
 T_c = & 426.7062278 + (9.5187183 \times 10^{-1})(1.8T_b - 459.67) \\
 & - (6.01889 \times 10^{-4})(1.8T_b - 459.67)^2 \\
 & - (4.95625 \times 10^{-3})(API)(1.8T_b - 459.67) \\
 & + (2.160588 \times 10^{-7})(1.8T_b - 459.67)^3 \\
 & + (2.949718 \times 10^{-6})(API)(1.8T_b - 459.67)^2 \\
 & + (1.817311 \times 10^{-8})(API^2)(1.8T_b - 459.67)^2
 \end{aligned}
 \tag{3.66}$$

Tb et Tc en K

**Equation de Watanasiri et Coll [49]**

$$\begin{aligned}
 T_c = & -0.00093906 T_b + 0.03095 \ln(MM) + 1.11067 \ln(T_b) + MM ( 0.078154 SpGr^{0.5} \\
 & - 0.061061 SpGr^{1/3} - 0.016943 SpGr )
 \end{aligned}
 \tag{3.67}$$

Tb et Tc en K.

**Calculs et résultats**

Fraction	Moyenne	Lee-Kesler	Dev (%)	Riazi-Daubert	Dev (%)
<b>Essences</b>					
C5-80 °C	512,37	501,66	2,09	503,20	1,79
80-165 °C	593,50	579,30	2,39	584,13	1,58
C5-165 °C	556,93	545,42	2,07	549,19	1,39
<b>Kérosène 165-250 °C</b>	679,44	662,19	2,54	670,45	1,32
<b>Gasols</b>					
250-320 °C	752,03	733,00	2,53	745,01	0,93
250-375 °C	775,99	756,42	2,52	769,74	0,80
165-350 °C	726,87	707,89	2,61	718,61	1,14
320-375 °C	806,49	787,10	2,40	802,07	0,55
<b>Résidus</b>					
350+	900,83	881,81	2,11	901,53	0,08
375+	915,79	896,77	2,08	917,25	0,16
380+	918,76	899,67	2,08	920,29	0,17
Moyenne			2,31		0,90

**Tableau 3.5 :** Calcul des températures critiques des fractions larges.

Fraction	Cavett	Dev (%)	Watanasari & Coll	Dev (%)
<b>Essences</b>				
C5-80 °C	545,45	6,06	499,16	2,58
80-165 °C	627,17	5,37	583,41	1,70
C5-165 °C	588,89	5,43	544,22	2,28
<b>Kérosène 165-250 °C</b>	711,71	4,53	673,40	0,89
<b>Gasoils</b>				
250-320 °C	781,24	3,74	748,87	0,42
250-375 °C	804,72	3,57	773,06	0,38
165-350 °C	758,60	4,18	722,36	0,62
320-375 °C	831,75	3,04	805,02	0,18
<b>Résidus</b>				
350+	916,13	1,67	903,85	0,33
375+	929,16	1,44	919,98	0,46
380+	931,70	1,39	923,38	0,50
Moyenne		3,67		0,94

Tableau 3.5 (suite)

Tc en K.

Etant donné que nous n'avons pas de valeurs expérimentales des propriétés critiques du pétrole étudié, nous avons comparé les valeurs obtenues sur les fractions larges par les différentes corrélations entre elles en calculant une moyenne entre les équations utilisées, puis en calculant le pourcentage d'erreur par rapport à cette moyenne.

En ce qui concerne la température critique, les quatre équations retenues pour l'affichage sur le logiciel sont celles de Lee-Kesler, Riazi-Daubert, Cavett ainsi que Watanasiri & Coll.

L'entraînement sur réseaux de neurones se fera sur la moyenne des valeurs obtenues par ces quatre équations.

## LA PRESSION CRITIQUE [7]

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

### CAS DES CORPS PURS

#### Riazi Daubert [7]

$$P_c = 3.12281 \cdot 10^9 \cdot T_{eb}^{-2.3125} \cdot SpGr^{2.3201} \quad (3.67)$$

Teb : température d'ébullition

SpGr : specific gravity

#### Lydersen [46]

Cette méthode est basée sur les contributions de groupes et permet de calculer la pression critique des corps purs connaissant la masse moléculaire et la structure chimique de la molécule :

$$P_c = M \left( \sum \delta P + 0.34 \right)^2 \quad (3.68)$$

Pc : pression critique

M : masse moléculaire

δP : sommes des contributions des différentes groupes constituant la molécule.

### CAS DES MELANGES DE CORPS PURS ET FRACTIONS PETROLIERES

#### Règle de Kay [45]

Les pressions pseudo-critiques des mélanges sont obtenues généralement à partir de la règle de Kay :

$$P_{pc} = \sum y_i \cdot P_{ci} \quad (3.69)$$

Ppc : pression pseudo-critique du mélange

yi : fraction molaire de l'hydrocarbure i dans le mélange

Pci : pression critique de l'hydrocarbure i.

#### Méthode de Kreglewski [47]

La relation proposée par cet auteur est la suivante :

$$P_{cm} = P_{pc} + P_{pc} \left[ 5.808 + 4.93 \cdot \left( \sum x_i \cdot \omega_i \right) \cdot \left( \frac{T_{cm} - T_{pc}}{T_{pc}} \right) \right] \quad (3.70)$$

Pcm : pression critique du mélange (psia)

Ppc : pression pseudo critique du mélange (psia)

Tcm : température critique du mélange (°R)

Tpc : température pseudo critique du mélange (°R)

ωi : facteur acentrique du constituant i.

xi : fraction molaire du constituant i.

**Equation de Riazi –DAUBERT [49]**

$$P_c = 3.1958 \cdot 10^5 \left( \exp(-8.505 \cdot 10^{-3} T_b - 4.8014 SG + 5.749 \cdot 10^{-3} T_b SG) \right) T_b^{-0.4844} SG^{4.0846} \quad (3.71)$$

Pc en bars et Tb en K

**Equation de Cavett [49]**

$$\begin{aligned} \log(P_c) = & 1.6675956 + (9.412011 \times 10^{-4})(1.8T_b - 459.67) \\ & - (3.047475 \times 10^{-6})(1.8T_b - 459.67)^2 \\ & - (2.087611 \times 10^{-5})(API)(1.8T_b - 459.67) \\ & + (1.5184103 \times 10^{-9})(1.8T_b - 459.67)^3 \\ & + (1.1047899 \times 10^{-8})(API)(1.8T_b - 459.67)^2 \\ & - (4.8271599 \times 10^{-8})(API^2)(1.8T_b - 459.67) \\ & + (1.3949619 \times 10^{-10})(API^2)(1.8T_b - 459.67)^2 \end{aligned} \quad (3.72)$$

Tb en K et Pc en bars

**Equation de Lee-Kesler [49]**

$$\begin{aligned} \ln(P_c) = & 5.689 - \frac{0.0566}{SpGr} - \left( 0.43639 + \frac{4.1216}{SpGr} + \frac{0.21343}{SpGr^2} \right) 10^{-3} T_{mav} + \\ & \left( 0.47579 + \frac{1.182}{SpGr} + \frac{0.15302}{SpGr^2} \right) 10^{-6} T_{mav}^2 - \left( 2.4505 + \frac{9.9099}{SpGr^2} \right) 10^{-10} T_{mav}^3 \end{aligned} \quad (3.73)$$

Pc en bars et tmav en K

**Equation de Watanasiri & Coll [49]**

$$\ln(P_c) = 3.9543 + 0.70682 \left( T_c/V_c \right)^{0.8} - 4.84 (MM / T_c) - 0.15919 (T_b / MM) \quad (3.74)$$

Tb et Tc en K

Pc en bars

Calculs et résultats

Fraction	Moyenne	Lee-Kesler	Dev (%)	Riazi-Daubert	Dev (%)
<b>Essences</b>					
C5-80 °C	30,42	30,06	1,17	30,13	0,93
80-165 °C	27,00	26,95	0,16	26,36	2,35
C5-165 °C	29,71	30,11	1,35	29,65	0,18
<b>Kérosène 165-250 °C</b>	21,57	21,66	0,42	20,85	3,36
<b>Gasols</b>					
250-320 °C	16,54	16,84	1,82	16,25	1,75
250-375 °C	14,85	15,05	1,29	14,61	1,62
165-350 °C	17,96	18,01	0,29	17,37	3,30
320-375 °C	13,17	13,65	3,52	13,35	1,34
Moyenne			1,25		1,85

Fraction	Cavett	Dev (%)	Watanasari & Coll	Dev (%)
<b>Essences</b>				
C5-80 °C	30,67	0,82	30,80	1,25
80-165 °C	27,49	1,79	27,18	0,67
C5-165 °C	30,19	1,62	28,87	2,83
<b>Kérosène 165-250 °C</b>	22,48	4,06	21,29	1,30
<b>Gasols</b>				
250-320 °C	17,21	3,94	15,84	4,20
250-375 °C	15,26	2,68	14,49	2,44
165-350 °C	18,60	3,40	17,87	0,51
320-375 °C	13,65	3,50	12,03	8,64
Moyenne		2,73		2,73

Tableau 3.6 : Calcul des pressions critiques des fractions larges.

Pc en bars

S'agissant des fractions lourdes ayant une température d'ébullition supérieure à 400 °C, on note des pourcentages d'erreur relativement élevés, pour cette raison, nous n'avons pas appliqué ces équations aux fractions de résidus. Cependant, on note une déviation très acceptable tant que l'on ne dépasse pas les 350°C.

Avec un pourcentage d'erreur ne dépassant pas les 3%, les quatre équations retenues pour l'affichage sur le logiciel sont celles de Lee-Kesler, Riazi-Daubert, Cavett et Watanasiri & Coll.

La simulation sur réseaux de neurones se fera sur une valeur moyenne de ces équations qui est prise comme valeur de référence.

## LE VOLUME CRITIQUE

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

### CAS DES CORPS PURS

#### Méthode de Lydersen [46]

Lydersen propose une relation basée sur les contributions de groupes :

$$V_c = 40 + \sum \delta V_i \quad (3.75)$$

$V_c$  : volume critique du mélange (cm<sup>3</sup>/mole)

$\sum \delta V_i$  : contribution du groupe  $i$ .

#### Riazi et Daubert [7]

$$V_c = 7.5214 * 10^5 * T_{eb}^{0.2896} * SpGr^{0.7666} \quad (3.76)$$

$T_{eb}$  : température d'ébullition

$SpGr$  : specific gravity

### CAS DES MELANGES DE CORPS PURS ET FRACTIONS PETROLIERES

#### Corrélation de Riazi et Daubert [7]

Ces auteurs ont modifié la précédente équation afin d'améliorer la prédiction des volumes critiques :

$$V_c = a \theta_1^b \theta_2^c [d \theta_1 + e \theta_1 + f \theta_1 \theta_2] \quad (3.77)$$

$\theta_1, \theta_2$  : couple de paramètres pouvant caractériser les forces moléculaires et la taille des molécules tels que ( $T_{eb}, SpGr$ ) ou ( $M, SpGr$ )

$a, b, c, d, e, f$  : des constantes données pour chaque propriété.

#### Equation de Riazi-DAUBERT [49]

$$V_c = 1.7842 * 10^{-4} * T_b^{2.3829} * SpGr^{-1.683} \quad (3.78)$$

$T_b$  en K et  $V_c$  en cm<sup>3</sup>/mol

#### Equation de Hall-Yarborough [49]

$$V_c = 1.56 * M^{1.15} * SpGr^{-0.7935} \quad (3.79)$$

$V_c$  en cm<sup>3</sup>/mol

**Equation de Watanasari & Coll [49]**

$$V_c = \exp(80.4479 - 129.8083 \text{ SpGr} + 63.1750 \text{ SpGr}^2 - 13.1750 \text{ SpGr}^3 + 1.10108 \ln(M) + 42.1958 \ln(\text{SpGr})) \quad (3.80)$$

Vc en cm<sup>3</sup>/mol

**Corrélation de Skander Chitour [49]**

$$V_{cp} = 41.957692 + 55.713462 N \quad (3.81)$$

$$V_{cn} = -29.425385 + 55.908077 N \quad (3.82)$$

$$V_{ca} = -64.986923 + 55.740385 N \quad (3.83)$$

$$V_c = V_{cp} X_p + V_{cn} X_n + V_{ca} X_a \quad (3.84)$$

N : Nombre de carbonnes.

**Calculs et résultats**

Fraction	Moyenne	Riazi-Daubert	Dev (%)	Hall & Yarborough	Dev (%)
<b>Essences</b>					
C5-80 °C	365,47	374,19	2,33	362,24	0,88
80-165 °C	472,08	473,87	0,38	467,69	0,93
C5-165 °C	448,53	407,30	9,19	459,20	2,32
<b>Kérosène 165-250 °C</b>	657,04	641,44	2,37	655,70	0,20
<b>Gasols</b>					
250-320 °C	882,67	847,17	4,02	901,41	2,08
250-375 °C	957,10	940,84	1,70	974,40	1,78
165-350 °C	784,81	781,89	0,37	789,55	0,60
320-375 °C	1108,44	1039,84	6,19	1154,09	3,96
<b>Résidus</b>					
350+	1630,72	1433,35	12,10	1780,69	8,42
375+	1673,57	1497,87	10,50	1817,30	7,91
380+	1711,84	1510,58	11,76	1863,15	8,12
Moyenne			5,54		3,38

**Tableau 3.7 :** Calcul des volumes critiques des fractions larges.

Fraction	Watanasiri & Coll	Dev (%)	Skander-Chitour	Dev (%)
<b>Essences</b>				
C5-80 °C	357,19	2,27	368,25	0,76
80-165 °C	479,20	1,49	467,58	0,95
C5-165 °C	469,11	4,39	458,50	2,18
<b>Kérosène 165-250 °C</b>				
	655,99	0,16	675,01	2,66
<b>Gasols</b>				
250-320 °C	877,30	0,61	904,79	2,44
250-375 °C	942,38	1,54	970,77	1,41
165-350 °C	778,07	0,86	789,72	0,62
320-375 °C	1099,84	0,78	1139,99	2,77
<b>Résidus</b>				
350+	1637,48	0,41	1671,38	2,43
375+	1665,27	0,50	1713,82	2,35
380+	1704,64	0,42	1768,99	3,23
Moyenne		1,22		1,98

**Tableau 3.7** (suite)

Les différentes équations testées sur les différentes fractions larges donnent des valeurs du volume critique qui se rapprochent, on note une déviation légèrement plus élevée pour la méthode de Riazi-Daubert et cela car cette équation n'a pas été correctement adaptée pour prédire le volume critique des fractions lourdes. Appliquée à des fractions ayant des températures d'ébullition inférieures à 400°C, on note un pourcentage d'erreur qui baisse à 3.3%.

Les quatre équations retenues pour la prédiction du volume critique des fractions pétrolières sont celles de Riazi-Daubert, Hall & Yarborough, Watanasiri & Coll et Skander-Chitour.

Nous résumons dans le tableau suivant les valeurs des propriétés critiques pour les fractions étroites qui serviront à l'entraînement sur les réseaux de neurones :



Fraction	Tc (K)	Pc (bars)	Vc (cm <sup>3</sup> /mol)
FP N° 1	483,55	37,82	320,90
FP N° 2	516,19	35,99	369,00
FP N° 3	523,49	35,80	376,36
FP N° 4	529,94	35,67	380,82
FP N° 5	536,80	35,51	395,63
FP N° 6	542,79	35,46	398,32
FP N° 7	549,20	35,13	404,36
FP N° 8	557,11	35,52	404,16
FP N° 9	562,92	34,93	412,90
FP N° 10	568,64	34,30	425,21
FP N° 11	573,96	33,85	441,15
FP N° 12	583,19	33,06	453,88
FP N° 13	586,63	33,21	452,18
FP N° 14	592,35	32,87	460,65
FP N° 15	598,03	32,37	468,66
FP N° 16	603,18	31,92	479,32
FP N° 17	608,76	31,48	494,39
FP N° 18	614,28	31,15	499,99
FP N° 19	619,59	30,83	505,29
FP N° 20	628,50	30,04	521,86
FP N° 21	630,72	29,95	523,53
FP N° 22	636,22	29,41	543,44
FP N° 23	641,72	28,87	552,93
FP N° 24	646,88	28,36	565,48
FP N° 25	651,46	27,86	574,83
FP N° 26	656,46	27,37	587,87
FP N° 27	661,35	26,99	601,62
FP N° 28	667,12	26,48	611,35
FP N° 29	671,68	25,92	630,57
FP N° 30	675,05	25,55	642,33
FP N° 31	678,05	25,28	654,41
FP N° 32	680,39	25,26	654,99
FP N° 33	674,41	27,19	607,09
FP N° 34	702,63	23,51	708,79
FP N° 35	704,49	23,75	703,17
FP N° 36	716,19	22,62	739,43
FP N° 37	726,67	21,57	776,55
FP N° 38	736,46	20,61	815,78
FP N° 39	748,28	19,22	872,27
FP N° 40	755,18	18,55	898,60
FP N° 41	761,30	18,08	925,33
FP N° 42	768,59	17,39	976,33
FP N° 43	773,47	17,36	977,43
FP N° 44	785,04	16,48	1025,72
FP N° 45	793,26	16,04	1048,09
FP N° 46	809,57	14,40	1151,07
FP N° 47	814,27	14,08	1171,51
FP N° 48	820,59	13,64	1205,56
FP N° 49	824,88	13,36	1224,69
FP N° 50	849,57	12,20	1325,05

**Tableau 3.8** : Calcul des propriétés critiques pour la simulation RNA.

### 3.6 La Tension Superficielle

Les molécules situées à la surface d'un liquide en équilibre avec une phase gazeuse, sont soumises à des forces de cohésion qui ont tendance à les attirer vers l'intérieur du liquide. La surface de séparation est ainsi soumise à une tension quantifiée au moyen d'une grandeur appelée tension superficielle.

La tension superficielle  $\sigma$  représente le travail à fournir pour augmenter la surface d'un liquide d'une unité. Elle est définie par la relation suivante :

$$\sigma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,V,N} \quad (3.85)$$

Où,

G : énergie de Gibbs

A : surface

T : température

V : volume molaire

n : nombre de molécules

Cette caractéristique intervient dans l'étude des écoulements où coexistent plusieurs phases. Elle s'exprime en N/m ou en dyne/cm.

La tension superficielle des hydrocarbures purs croit avec le nombre d'atomes de carbone. La représentation des tensions superficielles des familles homologues d'hydrocarbures en fonction des nombres de carbone, montrent que les aromatiques possèdent les tensions les plus élevées et les paraffines les plus basses.

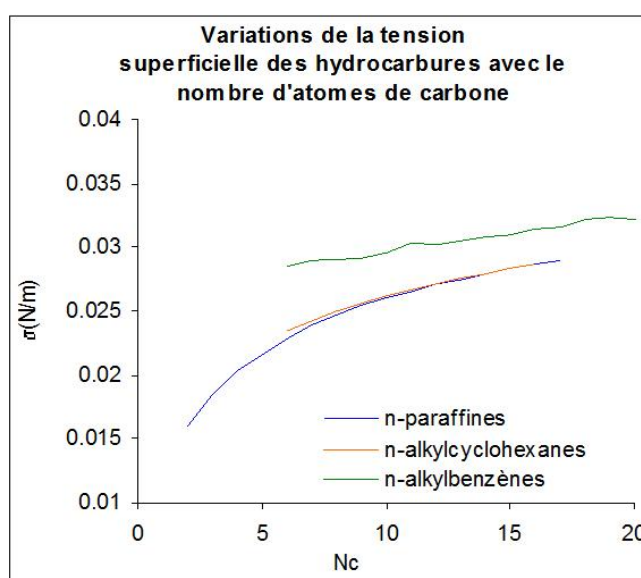
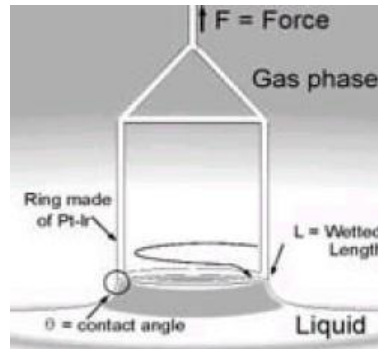


Figure 3.9 :  $\sigma(P,N,A) = f(Nc)$  [11]

La mesure au laboratoire de cette propriété peut être effectuée moyennant différentes techniques dont les plus connues sont les méthodes dites de l'arrachement de l'anneau, de la goutte pendante ou encore de la goutte tombante.

**La méthode de l'anneau [16]**

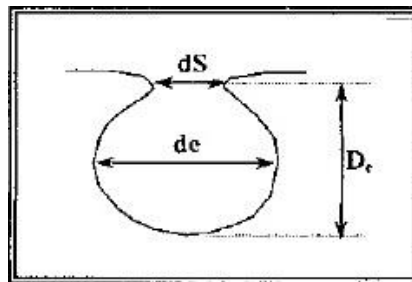
Dans la méthode de l'anneau, le liquide est amené vers la sonde jusqu'à la détection de contact avec la surface. L'échantillon est alors de nouveau déplacé, dans la direction opposée cette fois, conduisant à l'étirement d'un film au-dessous de l'anneau.



**Figure 3.10:** Schéma descriptif de la méthode de l'anneau.

**Méthode de la goutte pendante [16]**

La goutte est suspendue à l'orifice d'un capillaire dont la section doit être parfaitement mouillable par le liquide de la goutte. A l'aide de tables numériques on déduit la valeur de la tension superficielle par mesure du diamètre de et du diamètre ds mesuré à une distance du sommet égale à de mesuré à une distance du sommet égale à De.



**Figure 3.11 :** Méthode de la goutte pendante.

A la température réduite comprise entre 0.45 et 0.65, la tension superficielle d'un grand nombre de liquides organiques possède une valeur qui varie entre 20 et 40 dynes / cm.

La tension superficielle des hydrocarbures purs croit avec le nombre d'atomes de carbone. La représentation des tensions superficielles des familles homologues d'hydrocarbures en fonction des nombres de carbone, montrent que les aromatiques possèdent les tensions les plus élevées et les paraffines les plus basses.

Macleod (1923) a suggéré une relation entre la tension superficielle et la densité du liquide et de la vapeur :

$$\sigma = K.(d_L - d_v)^4 \tag{3.86}$$

Où K est une constante caractéristique de la substance et dépendant de la température.

Sugden (1924) a modifié l'équation précédente comme suit :

$$\sigma = ([P](d_L - d_V))^4 \quad (3.87)$$

Brock et Bird (1955) ont démontré que la tension superficielle des composés purs apolaires peut être approximée par une équation des états correspondants comme ceci :

$$\sigma = P_c^{2/3} T_c^{1/3} (0.133 \alpha_c - 0.281) \cdot (1 - T_r)^{11/9} \quad (3.88)$$

où  $\alpha_c$  est appelé paramètre de Riedel (1954) et donné par la relation :

$$\alpha_c = 0.9076 (1 + T_{br} \ln P_c) / (1 - T_{br}) \quad (3.89)$$

Skander et Chitour (1997) ont proposé une équation pour estimer cette propriété à 20°C en fonction du nombre de groupements -CH<sub>2</sub>- pour les n-alcanes, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzènes.

Pelofsky (1966) et Pedersen et al. (1988) ont démontré, expérimentalement, que pour les hydrocarbures purs et les bruts à la pression atmosphérique, il existe une dépendance linéaire entre l'inverse de la viscosité et le logarithme de la tension superficielle :

$$\ln \sigma = \ln A + \frac{B}{\eta} \quad (3.90)$$

Une valeur approchée de la tension superficielle des fractions pétrolières peut être déterminée par la méthode de l'additivité des tensions superficielles des pseudo-composants.

Plusieurs autres méthodes ont été proposées afin de prédire aux mieux la tension superficielle des hydrocarbures, nous citons ci-après les méthodes les plus connues.

### Equation de Mac Leod Sugden [31]

Mac Leod et Sugden en 1923 ont suggéré une relation entre la tension superficielle et les masses volumiques des liquides et des vapeurs.

$$(TS)^{1/4} = [P] \cdot (d_l - d_v) \quad (3.94)$$

TS : tension superficielle en dyne/cm à une température donnée ;

d<sub>l</sub>, d<sub>v</sub> : masses volumiques en g.mole/cm<sup>3</sup> du liquide et de la vapeur à une température donnée.

[P] : parachor, indépendant de la température, mais dépendant de la nature de la molécule.

Baker et Swerdloff donnent une relation entre le parachor et la masse molaire

$$[P] = 40 + 2.38 \cdot M \quad (3.95)$$

**Corrélation de Dermoune-Chitour [33]**

Ces auteurs ont proposé une corrélation pour chaque famille d'hydrocarbures, paraffine(P), naphène(N), aromatique(A) pour des températures d'ébullitions comprises entre 80 et 200°C, et ceci en compilant les données de l'API.

*Paraffines :*

$$TS=1.0114080609910^{-10} * Teb^5 + 5.4902779209810^{-8} * Teb^4 - 1.114274099.10^{-5} * Teb^3 + 0.000882876953829 * Teb^2 + 13.1018242361 \quad (3.96)$$

*Naphènes :*

$$TS=1.0612109838.10^{-8} * Teb^5 - 6.46086053807.10^{-6} * Teb^4 + 1.51394928145 * 10^{-3} * Teb^3 + 0.169409955246 * Teb^2 + 8.99452427797 * Teb - 156.164069836 \quad (3.97)$$

*Aromatiques :*

$$TS=1.83853424926 * 10^{-7} * Teb^4 - 0.000102261127432 * Teb^3 + 0.0207284022166 * Teb^2 - 1.80231879416 * Teb + 84.5373031125 \quad (3.98)$$

Teb : température d'ébullition en °C

**Corrélation de Zidelkhier-Chitour [34]**

Ces auteurs proposent une corrélation donnant la tension superficielle en fonction du nombre d'atome de carbone connaissant la famille à laquelle appartient l'hydrocarbure, en mettant en œuvre les méthodes de contribution de groupe. Les données de référence sont celle de l'API.

*Paraffines :*

$$TS=-0.450661+4.43303 * N - 0.2803 * N^2 + 0.00849284 * N^3 - 9.75061 * 10^{-5} * N^4 \quad (3.99)$$

*Naphènes :*

$$TS=16.8048+1.51841 * N - 0.0692555 * N^2 + 0.0013369 * N^3 - 8.67053 * 10^{-6} * N^4 \quad (3.100)$$

*Aromatiques :*

$$Ts=8.23228+2.52518 * N - 0.0508118 * N^2 - 0.000228769 * N^3 + 1.34985 * 10^{-5} * N^4 \quad (3.101)$$

N : nombre d'atomes de carbone ;  
TS : tension superficielle en dyne/cm.

**Corrélation de Sanborn et Evans [36]**

$$TS = \left( \frac{673.7}{K_{uop}} \right) * \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right)^{2.32} \quad (3.102)$$

Kuop : facteur de caractérisation de Watson ;  
 Tc : température critique absolue ;  
 Teb : température d'ébullition absolue ;  
 TS : tension superficielle en dyne/cm ;  
 SpGr : specific gravity 60/60°F.

**Utilisation des méthodes d'additivité**

Connaissant la composition du mélange complexe ou de la fraction pétrolière, il est possible de déduire la propriété moyenne en considérant en première approximation l'additivité de la propriété.

$$T_{Smel} = \sum T_{Si} \cdot x_i \tag{3.103}$$

$x_i$  et  $T_{Si}$  : composition molaire et tension superficielle du constituant  $i$ .

**Corrélation de Brock et Bird [49]**

$$T_s = P_c^{2/3} T_c^{1/3} (0.1207(1+(T_{br} \cdot \ln P_c)/(1-T_{br})) - 0.281(1-T_r))^{11/9} \tag{3.104}$$

Avec :  $T_{br} = T_b/T_c$   
 $T_r = 293 / T_c$  ( $\sigma$  calculée à 20°C)

**Corrélation de Boundi [49]**

$$T_s = 673.7 / Kuop \times (1-T_r)^{1.232} \tag{3.105}$$

**Calculs et résultats**

Fraction	Moyenne	Brock & Bird	Dev (%)	Sanborn & Evans	Dev (%)
<b>Essences</b>					
C5-80 °C	18,19	17,15	5,73	18,58	2,08
80-165 °C	22,80	21,94	3,75	24,07	5,29
C5-165 °C	21,98	20,33	7,52	22,19	0,95
<b>Kérosène 165-250 °C</b>	26,48	25,07	5,32	28,22	6,18
<b>Gasols</b>					
250-320 °C	28,30	26,06	7,91	30,64	7,64
250-375 °C	28,69	26,18	8,77	31,12	7,81
165-350 °C	27,60	25,75	6,70	29,68	7,00
320-375 °C	29,31	26,07	11,05	32,06	8,56
<b>Résidus</b>					
350+	30,56	25,29	17,26	34,15	10,51
375+	30,72	25,64	16,54	34,48	10,90
380+	30,71	25,49	17,02	34,55	11,09
Moyenne			9,78		7,09

**Tableau 3.9 :** Calcul des tensions superficielles des fractions larges.

Fraction	Zidelkhier-Chitour	Dev (%)	Skander-Chitour	Dev (%)
<b>Essences</b>				
C5-80 °C	18,431	1,28	18,614	2,25
80-165 °C	22,471	1,44	22,708	0,40
C5-165 °C	22,553	2,55	22,845	3,80
<b>Kérosène 165-250 °C</b>	26,466	0,06	26,162	1,21
<b>Gasoils</b>				
250-320 °C	28,712	1,45	27,779	1,83
250-375 °C	29,304	2,09	28,166	1,83
165-350 °C	27,833	0,82	27,147	1,66
320-375 °C	30,232	3,04	28,890	1,44
<b>Résidus</b>				
350+	32,480	5,91	30,325	0,77
375+	32,416	5,22	30,358	1,19
380+	32,424	5,27	30,403	1,01
Moyenne		2,65		1,58

Tableau 3.9 (suite)

Nous remarquons une certaine cohérence entre les valeurs, cependant, les valeurs des tensions superficielles données par les corrélations de Brock & Bird ainsi que Sanborn & Evans engendrent des pourcentages d'erreur plus élevés. Ces élévations sont principalement dues à la prédiction sur les fractions lourdes.

Pour une meilleure vérification, nous nous sommes penchés vers un autre pétrole pour lequel nous avons les valeurs de référence des tensions superficielles, soit le pétrole « El Agreb ». En appliquant ces corrélations sur les 20 premières fractions issues de la distillation TBP, nous avons constaté que ce sont les corrélations de Brock & Bird et Sanborn & Evans qui sont les plus pertinentes pour la prédiction de la tension superficielle appliquée à ce pétrole avec des valeurs allant de 0.0169 à 0.025 N/m (~ 16.9 à 25 dyn/cm). Les pourcentages d'erreurs calculés précédemment étaient donc faussés par les fractions lourdes.

D'autre part, appliquées aux corps purs, ces équations respectent la logique de croisement de la tension superficielle puisqu'elle augmente pour les aromatiques et baisse pour les paraffines.

Etant donné que nous travaillons sur un pétrole léger, nous préférons suivre les indications des résultats donnés sur les fractions moyennes (de 1 à 20 issues de la distillation TBP). Pour cela, nous avons décidé de prendre les corrélations de Brock & Bird et de Sanborn & Evans comme référence et faire l'entraînement sur réseaux de neurones à partir de ces deux dernières.

Fraction	$\sigma$ B&B (dyne/cm)	$\sigma$ S&E (dyne/cm)	Moyenne
FP N° 1	16,263	16,329	16,296
FP N° 2	18,209	18,526	18,368
FP N° 3	18,718	19,089	18,904
FP N° 4	19,183	19,601	19,392
FP N° 5	19,663	20,136	19,899
FP N° 6	20,123	20,640	20,381
FP N° 7	20,488	21,070	20,779
FP N° 8	21,300	21,922	21,611
FP N° 9	21,493	22,192	21,843
FP N° 10	21,652	22,431	22,041
FP N° 11	21,858	22,707	22,283
FP N° 12	22,205	23,177	22,691
FP N° 13	22,552	23,544	23,048
FP N° 14	22,833	23,895	23,364
FP N° 15	23,032	24,175	23,604
FP N° 16	23,209	24,425	23,817
FP N° 17	23,421	24,715	24,068
FP N° 18	23,679	25,045	24,362
FP N° 19	23,928	25,362	24,645
FP N° 20	24,204	25,773	24,989
FP N° 21	24,326	25,921	25,123
FP N° 22	24,461	26,145	25,303
FP N° 23	24,593	26,366	25,479
FP N° 24	24,710	26,568	25,639
FP N° 25	24,780	26,719	25,749
FP N° 26	24,886	26,909	25,897
FP N° 27	25,042	27,140	26,091
FP N° 28	25,190	27,381	26,285
FP N° 29	25,248	27,522	26,385
FP N° 30	25,287	27,589	26,438
FP N° 31	25,356	27,687	26,521
FP N° 32	25,529	27,809	26,669
FP N° 33	26,233	27,934	27,083
FP N° 34	26,159	28,875	27,517
FP N° 35	26,459	28,980	27,720
FP N° 36	26,623	29,392	28,008
FP N° 37	26,727	29,723	28,225
FP N° 38	26,813	29,994	28,404
FP N° 39	26,722	30,246	28,484
FP N° 40	26,749	30,352	28,550
FP N° 41	26,859	30,505	28,682
FP N° 42	26,981	30,722	28,852
FP N° 43	27,314	30,960	29,137
FP N° 44	27,473	31,352	29,413
FP N° 45	27,715	31,661	29,688
FP N° 46	27,521	31,989	29,755
FP N° 47	27,579	32,047	29,813
FP N° 48	27,627	32,176	29,902
FP N° 49	27,680	32,298	29,989
FP N° 50	28,272	32,601	30,437

**Tableau 3.10 :** Calcul des tensions superficielles pour la simulation RNA.



### 3.7 La Viscosité

La viscosité est la propriété physique la plus importante relative à l'écoulement et au pompage des fluides pétroliers. Sa connaissance est nécessaire pour le calcul des débits et le choix des pompes. Elle est fonction de la résistance à l'écoulement. Elle est souvent mesurée à 20°C, 50°C, 37.8°C et 98.8°C.

La mesure de la viscosité des pétroles bruts à différentes températures, est particulièrement importante pour le calcul des pertes de charge dans les pipelines, les tuyauteries et les conduites de raffinerie, ainsi que la spécification des pompes et des échangeurs. L'évolution de la viscosité en fonction de la température, n'est pas la même pour tout les bruts. La viscosité est déterminée par la mesure du temps d'écoulement du pétrole brut dans un tube capillaire de longueur donnée, à une température bien déterminée, c'est la viscosité cinématique, exprimée en mm<sup>2</sup>/s. celle-ci est définie par les normes NF T60-100 ou ASTM D445. Elle peut être aussi déterminée en mesurant le temps d'écoulement à travers un orifice calibré : norme ASTM D88. Elle est exprimée alors en secondes Saybolt (S.S.U).

Deux types de viscosités sont définis :

- La viscosité dynamique ou absolue qui caractérise les frictions internes entre les particules dans un même fluide. Elle est exprimée en Pa.s, remplaçant le Poise (P) ou son sous- multiple le centipoise (cP);
- La viscosité cinématique qui tient compte des frictions internes entre particules et de la densité du fluide. Elle est égale au rapport de la viscosité dynamique par la masse volumique et s'exprime dans le système international en stokes (St) ou centistokes (cSt). Sa mesure expérimentale consiste, le plus souvent, à déterminer le temps d'écoulement d'une quantité donnée de fluide à travers un orifice ou un tube capillaire. [11]

Les courbes de la figure suivante montrent, qu'à nombre d'atomes de carbone constant, les viscosités des hydrocarbures liquides augmentent des paraffines aux naphènes. De plus, l'écart entre les différentes familles s'accroît au fur et à mesure que les hydrocarbures sont plus lourds.

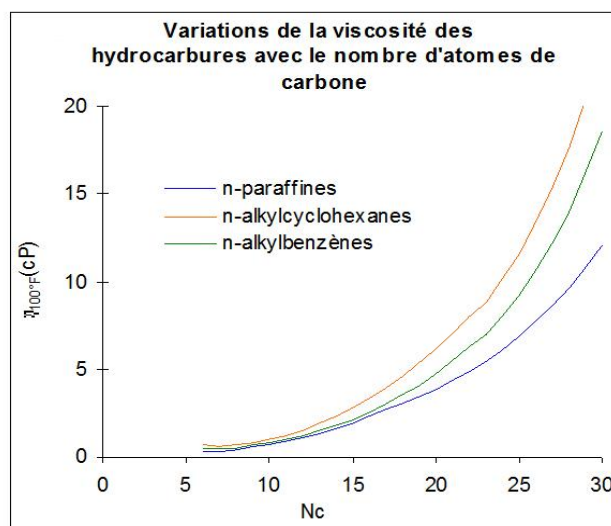
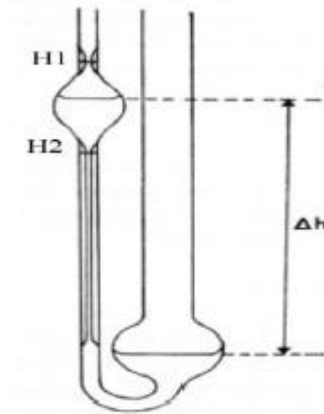


Figure 3.12 :  $\mu_{100^{\circ}\text{F}}(P,N,A) = f(Nc)$  [11]

En général, la viscosité des liquides varie très rapidement avec la température, d'où la nécessité d'effectuer la mesure à une température donnée parfaitement contrôlée.

Méthode d'analyse :

On mesure le temps mis par un volume déterminé de prise d'essai dans le réservoir d'un viscosimètre en verre pour s'écouler par un capillaire calibré et cela à une température bien déterminée. Le viscosimètre le plus utilisé c'est le viscosimètre d'Oswald.



**Figure 3.13 :** Viscosimètre d'Oswald.

Différentes méthodes normalisées ont été élaborées pour la mesure de la viscosité cinématique des produits pétroliers :

- Viscosimètres Ubbelohde pour les produits transparents et Canon- Fenske pour les produits opaques (ASTM D 445- 65, NF T60- 100 et IP 71/66) : basés sur la mesure du temps d'écoulement à travers un tube capillaire.
- Viscosimètres Saybolt (ASTM D88- 56) et Engler (ASTM D 1665-61) : basés sur la mesure du temps d'écoulement à travers un orifice calibré;

### CAS DES CORPS PURS

#### Equation de Souders [6]

$$\text{Log} (\text{Log} (10 \eta)) = \frac{I \cdot \rho_1}{M - 2.900} \quad (3.106)$$

Avec :

$\eta$  : viscosité absolue (cP)

I : facteur de contribution

$\rho_1$ : densité du liquide (g/cm<sup>3</sup>)

M : masse moléculaire

#### Equation d'Orrick-Erbar [10]

La méthode d'Orrick-Erbar relie la viscosité à la densité, la température et la masse moléculaire ; elle est dérivée de l'équation d'Antoine :

$$\ln\left(\frac{\eta}{\rho * M}\right) = A + \frac{B}{T}$$

$$A = (-6.95 + 0.21n) + CG$$

$$B = (275 + 99n) + CG \quad (3.107)$$

Avec :

$\eta$  : viscosité liquide, (cP)

$\rho$  : masse volumique (g/cm<sup>3</sup>)

M : masse moléculaire

T : température (K)

CG : contribution de groupe, donnée dans le tableau ci-après

n : nombre d'atome de carbone, autre que ceux données dans le tableau

Cette méthode est valable pour les liquides purs à température modérée

### Equation de Mehotra [28]

Cet auteur propose une équation assez fiable et qui peut être extrapolée aux hydrocarbures lourds.

$$\text{Log}(\eta + 0.8) = 100 * (0.01 * T)^b \quad (3.108)$$

$\eta$ : viscosité absolue (mPa.s)

T : température absolue (K)

b : paramètre déterminé en fonction du nombre d'atomes effectifs (ECN)

$$b = -5.745 + 0.616 * \text{Ln}(\text{ECN}) - 40.468 * (\text{ECN})^{-1.5} \quad (3.109)$$

L'ECN est l'Equivalent Carbon Number, c'est à dire le nombre d'atomes de carbone moyen qui représente un mélange ou une fraction pétrolière, il est donné par les formules suivantes :

$$\text{ECN}_p = (M - 2.016) / 14.027 \quad (3.110)$$

$$\text{ECN}_N = M / 14.027 \quad (3.111)$$

$$\text{ECN}_A = (M + 6.048) / 14.027 \quad (3.112)$$

### CAS DES MELANGES DE CORPS PURS

La viscosité est une propriété non additive, cependant certains auteurs préconisent une pondération basée sur l'additivité du Log.Log de la viscosité des différents composés d'un mélange

$$\text{Log}(\text{Log}(\eta_{\text{mel}})) = \sum X_i (\text{Log}(\text{Log}(\eta_i))) \quad (3.113)$$

Différentes méthodes ont été proposées pour estimer la viscosité d'un mélange de composition qualitative et quantitative connue, nous citerons les équations les plus courantes.

**CAS DES FRACTIONS PETROLIERES**

En admettant la règle d'additivité énoncée, auparavant, et connaissant la composition des fractions pétrolières en paraffines, naphènes et aromatiques, nous pourrons écrire :

$$\text{Log}(\text{Log}(\eta)) = X_p * (\text{Log}(\text{Log}(\eta_p))) + X_N * (\text{Log}(\text{Log}(\eta_N))) + X_A * (\text{Log}(\text{Log}(\eta_A))) \tag{3.114}$$

$\eta_p, \eta_N, \eta_A, X_p, X_N, X_A$  viscosités dynamiques et fractions molaires respectivement des paraffines, des naphènes et des aromatiques.

**Corrélation de Beg- Amin- Hussein [29]**

Cette corrélation fait appel à la connaissance de deux grandeurs : la densité et la température. Elle est donnée par :

$$\eta = A * \exp(B / T) \tag{3.115}$$

Avec :

$\eta$ : viscosité cinématique (centistokes)

T : température (K)

A, B : constantes données par les relations suivantes :

$$A = -0.0339 (\text{API})^{0.188} + 0.241(T_{eb}/B) \tag{3.116}$$

$$B = \exp(5.471 + 0.00342 T_{eb}) \tag{3.117}$$

$T_{eb}$  : température d'ébullition à 50%vol, en K

API : densité de la substance.

**Corrélation d'Abbott-Kaufman-Domash [30]**

Abbot, Kaufman et Domash ont développé de nouvelles corrélations aux deux températures d'études 100 et 210°F qui font appel à la densité API et au facteur Kuo.

$$\text{Log } \mu_{(100F)} = \frac{4.39371 - 1.94733 * \text{Kuop} + 0.12769 * \text{Kuop}^2 + 3.2629 * 10^{-4} * \text{API}^2 - 1.18246 * 10^{-2} * \text{Kuop} * \text{API} + 0.171617 * \text{Kuop}^2 + 10.9943 * \text{API} + 9.50663 * 10^{-2} * \text{API}^2 - 0.860218 * \text{Kuop} * \text{API}}{\text{API} + 50.3642 - 4.78213 * \text{Kuop}} \tag{3.118}$$

$$\text{Log } \mu_{(210F)} = \frac{-0.463634 - 0.166532 * \text{API} + 5.13447 * 10^{-4} * \text{API}^2 - 8.48995 * 10^{-3} * \text{Kuop} * \text{API} + 8.0325 * 10^{-2} * \text{Kuop} + 1.24899 * \text{API} + 0.19768 * \text{API}^2}{\text{API} + 26.786 - 2.6296 * \text{Kuop}} \tag{3.119}$$

La viscosité cinématique est une propriété nécessaire pour le calcul de paramètres tels que VCG pour la détermination des compositions des fractions pétrolières. Elle est donnée à deux températures de référence (37.38°C et 98.89°C), pour plus de simplicité dans l'écriture, la référence des températures est à 38 et 99°C (100 et 210°F). La viscosité cinématique diminue avec la température.

La viscosité des fractions pétrolières est l'un des paramètres les plus difficiles à prédire, en particulier pour les fractions très lourdes.

Ces corrélations sont également représentées sous forme de nomogrammes, mais ne peuvent être appliquées aux fractions lourdes et doivent être utilisées avec soin en particulier lorsque le Kuop est supérieur à 12.5 ou inférieur à 10 ainsi que pour une API >80.

### Corrélations de l'API [19]

$$\text{Log } \mu_{(100F)} = -1.2926 + 9.461 \cdot 10^{-3} \cdot \text{Kuop} + \frac{3.0522 \cdot \text{Kuop} + 9.9538 \cdot 10^{-2} \cdot \text{Kuop}^2}{\text{API} + 113.74 - 10.216 \cdot \text{Kuop}} \quad (3.120)$$

$$\text{Log } \mu_{(210F)} = -0.878 + \frac{3.0952 \cdot \text{Kuop} - 5.8946}{\text{API} + 121.12 - 10.725 \cdot \text{Kuop}} \quad (3.121)$$

### Calculs et résultats

Nous comparons ici les valeurs des viscosités obtenues par corrélations pour les différentes fractions larges, à celles obtenues expérimentalement :

#### Viscosité à 100°F

Fraction	Valeurs expérimentales	A&K&D	Dev (%)	API	Dev (%)
<b>Brut</b>	2,43	2,50	2,80	2,81	13,40
<b>Essences</b>					
C5-80 °C	-	0,34	-	0,47	-
80-165 °C	-	0,63	-	0,74	-
C5-165 °C	-	0,50	-	0,58	-
<b>Kérosène 165-250 °C</b>	1,37	1,43	3,89	1,50	8,48
<b>Gasöils</b>					
250-320 °C	3,69	3,57	3,22	3,75	1,53
250-375 °C	4,86	5,15	5,70	5,69	14,63
165-350 °C	2,2	2,51	12,37	2,65	16,83
320-375 °C	9,71	8,73	10,12	10,33	6,05
<b>Résidus</b>					
350+	-	76,88	-	226,25	-
375+	-	122,00	-	485,05	-
380+	-	134,10	-	569,96	-
Moyenne			6.35		10.15

**Tableau 3.11** : Calcul des viscosités à 100°F des fractions larges.

*Viscosité à 210°F*

Fraction	Valeurs expérimentales	A&K&D	Dev (%)	API	Dev (%)
<b>Brut</b>	-	1,02	-	1,23	-
<b>Essences</b>					
C5-80 °C	-	0,31	-	0,43	-
80-165 °C	-	0,37	-	0,57	-
C5-165 °C	-	0,32	-	0,49	-
<b>Kérosène 165-250 °C</b>	-	0,68	-	0,86	-
<b>Gasoils</b>					
250-320 °C	1,35	1,353	0,19	1,45	6,90
250-375 °C	1,61	1,75	8,09	1,84	12,57
165-350 °C	0,73	1,04	29,78	1,19	38,64
320-375 °C	2,47	2,52	1,84	2,57	3,96
<b>Résidus</b>					
350+	13,27	9,19	30,71	13,84	4,12
375+	17,63	11,63	34,03	20,65	14,63
380+	18,62	12,19	34,56	22,46	17,09
Moyenne			19,88		13,98

**Tableau 3.12 :** Calcul des viscosités à 210°F des fractions larges.

$\mu$  en cSt

En comparant les pourcentages de déviation obtenus à partir des valeurs expérimentales des viscosités des fractions pétrolières larges, nous pouvons déduire que pour la prédiction de la viscosité à 100°F, il est préférable d'utiliser l'équation d'Abbott-Kaufman-Domash alors que pour la viscosité à 210 °F, c'est la corrélation de l'API qui donne de meilleurs résultats.

Il est à noter que le pourcentage d'erreur relativement élevé est enregistré surtout pour les fractions lourdes (résidu), mais nous utiliserons quand même ces corrélations pour le calcul sur le logiciel car ce dernier a pour but la caractérisation de fractions pétrolières issues de pétroles algériens qui sont dans la plupart des cas des pétroles légers ou moyens.

Nous pouvons à présent générer les valeurs des viscosités à 100 et 210 °F pour les fractions étroites qui serviront à la simulation sur les réseaux de neurones.

Il faut noter que dans ce qui suit, les valeurs de la viscosité pour les fractions ayant une température d'ébullition inférieure à 200°C n'ont pas de sens physique, elles ne sont données qu'à titre indicatif.

Fraction	$\mu$ (100°F) cSt	$\mu$ (210°F) cSt
FP N° 1	0,314	0,398
FP N° 2	0,364	0,438
FP N° 3	0,384	0,448
FP N° 4	0,404	0,456
FP N° 5	0,426	0,466
FP N° 6	0,449	0,474
FP N° 7	0,469	0,484
FP N° 8	0,513	0,494
FP N° 9	0,530	0,505
FP N° 10	0,546	0,517
FP N° 11	0,565	0,528
FP N° 12	0,603	0,547
FP N° 13	0,627	0,553
FP N° 14	0,657	0,565
FP N° 15	0,685	0,579
FP N° 16	0,713	0,591
FP N° 17	0,746	0,606
FP N° 18	0,784	0,620
FP N° 19	0,823	0,634
FP N° 20	0,888	0,661
FP N° 21	0,908	0,667
FP N° 22	0,952	0,685
FP N° 23	1,001	0,705
FP N° 24	1,050	0,724
FP N° 25	1,095	0,742
FP N° 26	1,150	0,763
FP N° 27	1,209	0,783
FP N° 28	1,283	0,809
FP N° 29	1,346	0,831
FP N° 30	1,417	0,858
FP N° 31	1,478	0,879
FP N° 32	1,573	0,908
FP N° 33	1,776	0,955
FP N° 34	1,951	1,013
FP N° 35	2,205	1,083
FP N° 36	2,496	1,163
FP N° 37	2,805	1,246
FP N° 38	3,192	1,348
FP N° 39	3,560	1,449
FP N° 40	4,066	1,581
FP N° 41	4,622	1,715
FP N° 42	5,267	1,863
FP N° 43	6,201	2,053
FP N° 44	7,249	2,264
FP N° 45	8,565	2,511
FP N° 46	9,839	2,792
FP N° 47	11,329	3,097
FP N° 48	12,919	3,411
FP N° 49	13,913	3,593
FP N° 50	39,954	8,544

**Tableau 3.13** : Calcul des viscosités à 100 et 210 °F pour la simulation RNA.

### 3.8 La Capacité Calorifique

La capacité calorifique d'une substance est la quantité de chaleur qu'il faut fournir à l'unité de poids de cette substance pour augmenter sa température de un degré. Elle s'exprime en  $\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$  dans le système S.I. Elle est définie soit à pression constante  $C_p$ , soit à volume constant  $C_v$  :

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (3.122)$$

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (3.123)$$

La capacité calorifique à pression constante  $C_p$  est la plus fréquemment utilisée, notamment à la température standard de 298 K. Les valeurs de cette dernière ont été tabulées pour un grand nombre de composés pris à l'état de gaz parfaits. Elles croissent avec le nombre d'atomes de carbone et augmentent des aromatiques aux paraffines.

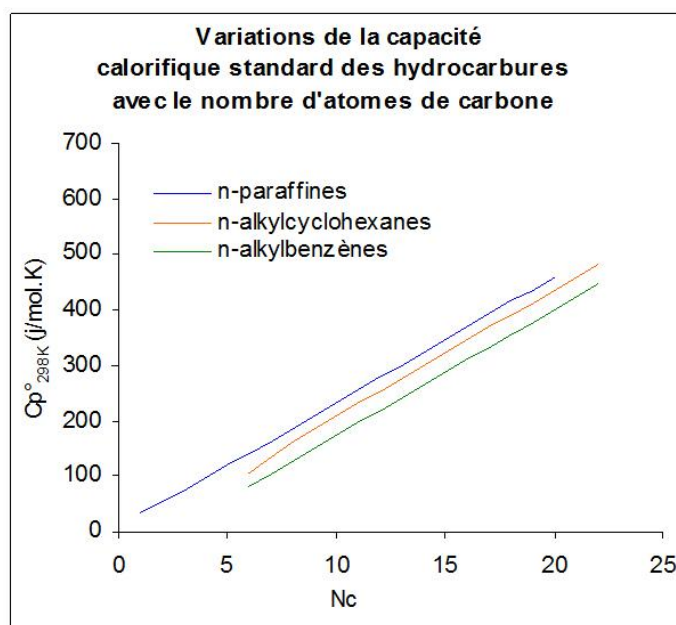


Figure 3.14 :  $C_p(P,N,A) = f(N_c)$  [11]

Les variations de cette propriété avec la température ont été souvent exprimées sous la forme d'un polynôme de type :

$$C_p = A + B.T + C.T^2 + D.T^3 \quad (3.124)$$

A, B, C et D sont des constantes propres à chaque substance dont les valeurs sont données dans les tables.

L'effet de la pression sur la capacité calorifique des gaz est négligeable au dessous de 1 atm. A des pressions plus élevées, la chaleur spécifique  $C_p$  augmente avec la pression et atteint une valeur infinie au point critique. Au delà de la pression critique, l'effet de la pression est réduit avec l'augmentation de la température.



Les capacités calorifiques des liquides sont souvent supérieures à celles des solides et vapeurs correspondants. Elles augmentent avec la température et l'effet de la pression est assez modéré.

La méthode de Hadden (1964) est recommandée pour la prédiction de la capacité calorifique des hydrocarbures liquides à une température inférieure à leur point d'ébullition. Au delà de cette température, les méthodes des états correspondants sont recommandées telles que la méthode de Lee et Kesler (1975).

La capacité calorifique des liquides peut également être estimée à partir des méthodes de contribution de groupes de Johnson et Huang (1955), Shaw (1969), Chueh et Swanson (1973) ou encore de Missenard (1965).

La capacité calorifique des fractions pétrolières, généralement comprise entre 0.4 et 0.6 cal/g.K, peut être estimée par la corrélation de Watson et Nelson (1933), reprise par Johnson et Grayson (1961) et par la suite par Lee et Kesler (1975). Cette dernière présente une précision moyenne de l'ordre de 5%.

Une autre méthode consiste à utiliser la méthode des états correspondants établie par Lee et Kesler (1976) qui permet d'exprimer la capacité calorifique d'un mélange liquide à partir du mélange à l'état de gaz parfait et d'une correction réduite de la capacité calorifique. [11]

### Corrélations pour la prédiction de la capacité calorifique

#### Corrélation de Skander, Souahi et Chitour [8]

$$C_p^{\circ 298K} \text{ (J/mol.K)} = a + b N + c N^2 + d N^3 \quad (3.125)$$

Où a, b, c et d : constantes pour différentes familles

#### RIHANI & DORAISWAMY[22], Capacité Calorifique (Gaz Idéal)

$$C_p^{\circ} = \Sigma \Delta a_{CR} + \Sigma \Delta b_{CR} T + \Sigma \Delta c_{CR} T^2 + \Sigma \Delta d_{CR} T^3 \quad (3.126)$$

Où,  $\Delta a_{CR}$ ,  $\Delta b_{CR}$ ,  $\Delta c_{CR}$ , et  $\Delta d_{CR}$  des contributions de groupes.

#### BENSON[22], Capacité Calorifique (Gaz Idéal)

La méthode de Benson et col., estime la capacité calorifique à des températures données : 300, 400, 500, 600, 800 et 1000 K. l'équation fondamentale utilisée par la méthode de Benson est :

$$C_p^{\circ}(K) = \Sigma \Delta(T) / 4.1868 \quad (3.127)$$

Où,  $\Delta C_B$  les contributions de groupes à des températures spécifiques.

A partir de cette équation et en utilisant la méthode de régression linéaire on obtient un polynôme de forme :

$$C_P^\circ = A_{C0} + B_{C0} T + C_{C0} T^2 + D_{C0} T^3 \quad (3.128)$$

Où,  $A_{C0}$ ,  $B_{C0}$ ,  $C_{C0}$  et  $D_{C0}$  : coefficients.

Joback dans son étude sur la capacité calorifique des composés à l'état de gaz parfait a trouvé que la méthode de Benson présentait une erreur moyenne de 1.1%.

### **JOBACK[12], Capacité Calorifique (Gaz Idéal)**

Cette méthode, comme celle de Rihani et Doraiswamy, utilise les contributions de groupes du premier ordre qui sont les coefficients d'un polynôme du troisième degré.

$$C_P^\circ = \sum \Delta a_{CJ} + \sum \Delta b_{CJ} T + \sum \Delta c_{CJ} T^2 + \sum \Delta d_{CJ} T^3 \quad (3.129)$$

Où,  $\Delta a_{CJ}$ ,  $\Delta b_{CJ}$ ,  $\Delta c_{CJ}$ , et  $\Delta d_{CJ}$  des contributions de groupes.

L'erreur moyenne reportée est de 1.4%. L'intervalle de température suggéré par Joback est de 298 à 1000 K.

D'autres auteurs ont établi d'autres formes d'équations, de type exponentiel telle que celle de Yuan et Mok et citée par Duran (1976) ou encore de type hyperbolique telle que celle établie par Aly et Lee (1981). Quoique ces équations se sont avérées plus précises, elles restent néanmoins peu utilisées du fait de la complexité de l'intégration de ce type d'équations pour déduire les enthalpies et les entropies du gaz parfait.

### **Corrélations pour les fractions pétrolières**

#### **Méthode de l'API [49]**

**Pour  $Tr < 0.85$**

$$C_p = A_1 + A_2 T + A_3 T^2 \quad (3.130)$$

$$A_1 = -4,90383 + (0,099319 + 0,104281) * Kuop + ((4,81407 - 0,194833 * Kuop) / SpGr) \quad (3.131)$$

$$A_2 = (7,53624 + 6,214610 * Kuop) * (1,12172 - 0,27634 / SpGr) * 10^{-4} \quad (3.132)$$

$$A_3 = - (1,35652 + 1,11863 * Kuop) * (2,9027 - 0,70958 / SpGr) * 10^{-7} \quad (3.133)$$

T en K

$C_p$  en KJ/kg K

#### **Corrélation de Perry et Chilton [49]**

$$\text{Pour les gaz} \quad C_p = \frac{(4 - SpGr)(T - 60)}{6450} \quad (3.134)$$

$$\text{Pour les liquides} \quad C_p = \frac{0,388 + 0,00045 T}{\sqrt{SpGr}} \quad (3.135)$$

Cp en cal/g.K et T en °F  
 Valable pour 32 °F < T < 400 °F et 0.75 < SpGr < 0.96

**Corrélation de Fallon et Watson [49]**

$$Cp = ((0.045 * kuop - 0.233) + (0.44 + 0.01777 * kuop) * 10^{-3} * tf - 0.153 * 10^{-6} * T^2) * 4.1867 \quad (3.136)$$

T en °F  
 Cp en cal/g.K

**Calculs et résultats**

Fraction	Moyenne	API	Dev (%)	Perry-Chilton	Dev (%)	Fallon-Watson	Dev (%)
<b>Essences</b>							
C5-80 °C	0,529	0,595	11,07	0,557	5,03	0,435	17,75
80-165 °C	0,559	0,614	8,94	0,589	5,06	0,474	15,15
C5-165 °C	0,533	0,593	10,08	0,566	5,82	0,441	17,39
<b>Kérosène 165-250 °C</b>	0,613	0,657	6,72	0,639	4,00	0,543	11,38
<b>Gasoils</b>							
250-320 °C	0,673	0,710	5,19	0,693	2,84	0,617	8,39
250-375 °C	0,698	0,733	4,73	0,715	2,35	0,647	7,38
165-350 °C	0,656	0,696	5,71	0,677	2,99	0,596	9,15
320-375 °C	0,721	0,752	4,12	0,738	2,21	0,674	6,56
<b>Résidus</b>							
350+	0,801	0,819	2,16	0,817	2,03	0,767	4,28
375+	0,812	0,827	1,82	0,829	2,13	0,779	4,03
380+	0,814	0,828	1,75	0,832	2,15	0,781	3,98
Moyenne			5,66		3,33		9,59

**Tableau 3.14 :** Calcul des capacités calorifiques des fractions larges.

Cp en Cal/g.K.

Les résultats obtenus par les différentes méthodes donnent des résultats satisfaisants mis à part la corrélation de Fallon et Watson qui donne des déviations importantes lorsqu'elle est appliquée aux fractions essences, ce qui montre qu'elle est plus adaptée à l'utilisation sur les fractions lourdes.

Nous retenons ces trois équations pour l'affichage sur le logiciel ainsi que celle de Skander-Chitour en appliquant l'additivité en fonction des compositions.

La simulation sur réseaux de neurones se fera sur une moyenne des équations donnant les déviations les plus faibles à savoir celle de l'API et de Perry-Chilton :

Fraction	Cp (Cal/g.K)
FP N° 1	0,559
FP N° 2	0,573
FP N° 3	0,574
FP N° 4	0,575
FP N° 5	0,576
FP N° 6	0,576
FP N° 7	0,579
FP N° 8	0,575
FP N° 9	0,579
FP N° 10	0,584
FP N° 11	0,587
FP N° 12	0,593
FP N° 13	0,591
FP N° 14	0,593
FP N° 15	0,597
FP N° 16	0,600
FP N° 17	0,603
FP N° 18	0,605
FP N° 19	0,607
FP N° 20	0,612
FP N° 21	0,613
FP N° 22	0,617
FP N° 23	0,621
FP N° 24	0,624
FP N° 25	0,628
FP N° 26	0,632
FP N° 27	0,635
FP N° 28	0,639
FP N° 29	0,643
FP N° 30	0,646
FP N° 31	0,648
FP N° 32	0,648
FP N° 33	0,632
FP N° 34	0,660
FP N° 35	0,659
FP N° 36	0,668
FP N° 37	0,677
FP N° 38	0,685
FP N° 39	0,698
FP N° 40	0,705
FP N° 41	0,710
FP N° 42	0,716
FP N° 43	0,716
FP N° 44	0,724
FP N° 45	0,728
FP N° 46	0,747
FP N° 47	0,751
FP N° 48	0,757
FP N° 49	0,760
FP N° 50	0,779

**Tableau 3.15 :** Calcul des capacités calorifiques pour la simulation RNA.

### 3.9 La Chaleur de Vaporisation

En thermodynamique, on appelle *phase* chacune des parties homogènes d'un système. Une même substance homogène peut se trouver, suivant les conditions de pression et de température, dans une des trois phases (appelée aussi *état*) solide, liquide ou gazeuse. Dans certaines conditions, deux ou trois phases peuvent coexister en équilibre. On considère généralement les trois *changements de phase* (ou *transitions*) suivants : fusion, vaporisation, sublimation (et leur inverse). Au cours d'une transition de phase effectuée à pression constante, l'ancienne et la nouvelle phase coexistent en équilibre; la température, appelée *température de transition*, demeure constante. Cependant le volume et la proportion de substance se trouvant dans chaque phase varient. Par exemple, la *vaporisation*, changement de phase liquide-gaz (ou vapeur), s'effectue, pour une substance donnée, à une température bien déterminée dépendant de la pression à laquelle s'effectue la transformation. Pour qu'une transition s'effectue, la substance doit échanger une certaine quantité de chaleur  $Q$  dépendant de sa masse  $m$  et de la température de transition  $T$ . On appelle *chaleur latente de vaporisation*  $L_v$  la chaleur qu'il faut fournir à l'unité de masse de liquide pour le transformer en vapeur aux conditions d'équilibre à la température considérée :

$$L_v(T) = \frac{1}{M} * Q \quad (3.136)$$

La figure suivante illustre les variations des enthalpies de vaporisation des hydrocarbures purs de type n-paraffines, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzènes. A nombre de carbone constant, l'enthalpie de vaporisation augmente des n-paraffines aux aromatiques.

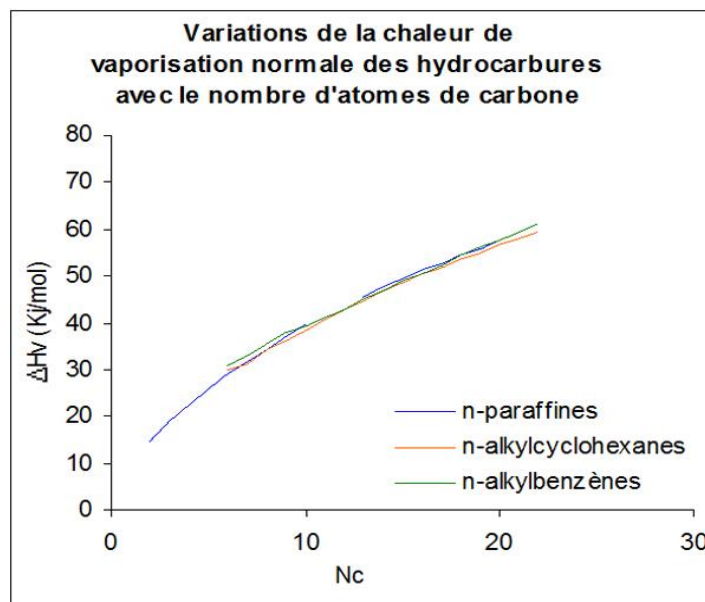


Figure 3.15 :  $\Delta H_v(P,N,A) = f(N_c)$  [11]

#### Mesure expérimentale

La chaleur latente de vaporisation se mesure indirectement par le biais de la mesure de la pression de vapeur. En effet, elle est déduite en mesurant la pente de la droite

représentant les variations du logarithme de la pression de vapeur en fonction de l'inverse de la température.  
(Equation de Clausius Clapeyron).

$$\text{Pente} = \Delta H_{\text{vap}} / (2.3R)$$

L'équation est valable pour  $T < 0.7T_c$

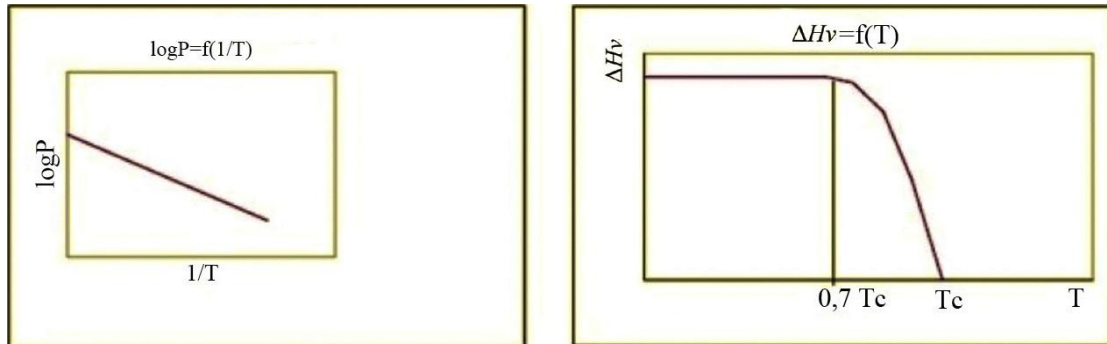


Figure 3.16 : Mesure de la chaleur de vaporisation.

### Chaleur latente de vaporisation des corps purs

Dans le cas des hydrocarbures purs, la transformation du liquide en vapeur s'effectue à pression et à température constante alors que pour les mélanges, elle peut se réaliser de deux façons :

Soit à pression constante et à température variable.

Soit à température constante et pression variable.

A partir de l'équilibre liquide vapeur, il est possible de déduire l'enthalpie de vaporisation à une température donnée et à pression constante, comme étant la différence entre l'enthalpie de la vapeur et l'enthalpie du liquide à cette même température.

De plus l'enthalpie de vaporisation diminue avec l'élévation de la température et s'annule au point critique.

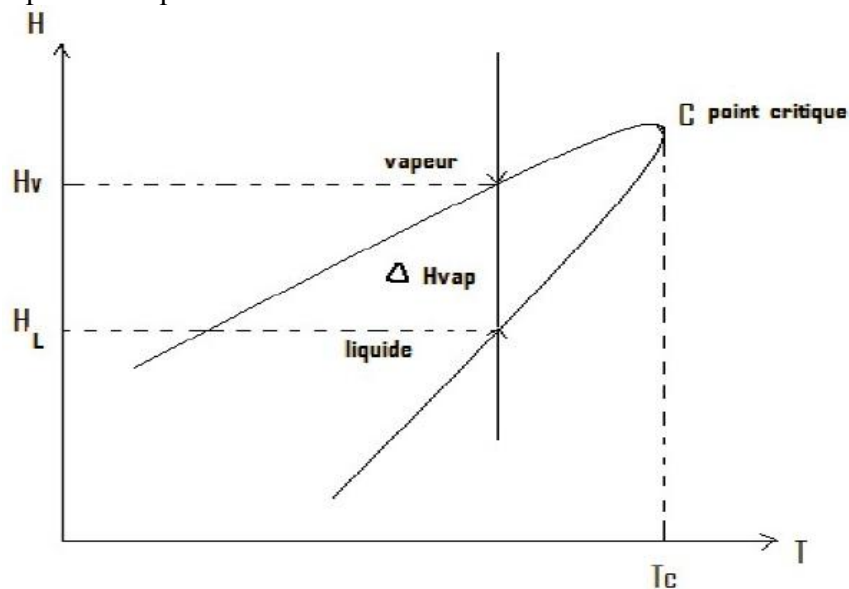


Figure 3.17 : Détermination de la chaleur de vaporisation.

La chaleur latente de vaporisation d'un corps pur peut être obtenue à l'aide de la relation de Clapeyron ci-dessous.

$$\Delta H_V = RT (-\ln P_V) + Cst \quad (3.137)$$

L'équation de Clapeyron peut s'écrire :

$$\ln P_V = A - \Delta H_V / RT \Delta Z_V \quad (3.138)$$

$$\Delta Z_V = Z_{sv} - Z_{sl} = P/RT (V_{sv} - V_{sl}) \quad (3.139)$$

On prend généralement  $\Delta Z_V = 1$ , Haggemacher donne une valeur plus correcte et propose :

$$\Delta Z_V = (1 - P_r/T_r^3)^{1/2} \quad (3.140)$$

Avec une température assez loin du point critique.

### Corrélations pour la prédiction de la chaleur de vaporisation des corps purs

#### Equation de Kistiakowsky[1]

Kistiakowsky propose une équation de la forme :

$$\Delta H_{V_{eb}} / T_{eb} = \Delta S_{veb} = 8.75 + R \ln T_{eb} \quad (3.141)$$

$T_{eb}$  en °K,  $\Delta S_{veb}$  en cal/g.mol.°K,  $R = 1.98$  cal/g mole et  $\Delta H$  en cal/g mole.

Elle permet de même de calculer l'entropie de vaporisation.

Vetere a modifié l'équation de Kistiakowsky et propose pour les hydrocarbures une équation de la forme :

$$\Delta H_{veb}/T_{eb} = 58.2 + 13.7 \log M + 6.49(T_{eb} - (263M)^{0.581})^{1.037}/M \quad (3.142)$$

$\Delta H_{veb}$  est donnée à la température d'ébullition (en °K) en j/mol.K.

#### Corrélation de Pitzer [8]

Cette corrélation fait intervenir le facteur acentrique et la température réduite  $T_r$ .

Le facteur acentrique  $\omega$  est supposé représenter l'acentricité ou la non sphéricité de la molécule. L'application de la loi des états correspondants permet d'écrire :

$$d \ln P_{vap} = \frac{\Delta H_V}{RT_c \Delta Z_V} d \left( \frac{1}{T_r} \right) \quad (3.143)$$

L'enthalpie de vaporisation réduite  $\Delta H_V/RT_c$  en fonction de  $d \ln P_V / d(1/T_r)$  et  $\Delta Z_V$ , ces paramètres sont fonction de  $T_r$  et  $P_V$  et d'un troisième paramètre  $\omega$  ou  $Z_c$ .

Pitzer donne la corrélation suivante :

$$\Delta H_V/RT_c = 7.08 (1 - T_r)^{0.354} + 10.95 (1 - T_r)^{0.456} \quad (3.144)$$

**Corrélation de Pitzer[8]**

$$\Delta H_v / RT_c = 7,08 (1 - Tr)^{0.354} + 10.95 \omega (1 - Tr)^{0.456} \quad (3.145)$$

Avec

T<sub>c</sub> : la température critique (K)

Tr : la température réduite (K)

ω: le facteur acentrique

R : la constante des gaz parfaits.

**Corrélation de Dermoune –Chitour[33]**

Une corrélation a été proposée par les auteurs, sur la base de la compilation des données expérimentales données par l'API Projet 44, et le DIPPR.

Pour les hydrocarbures légers (T<sub>b</sub> < 200°C). Elles sont données en fonction de la température d'ébullition en °C, et la masse molaire:

$$\text{Paraffines: } \Delta H_v = -0.1459 MM - 0.0704 T_{eb} + 97.1884 \quad (3.146)$$

$$\text{Naphthènes: } \Delta H_v = -0.1994 MM - 0.1104 T_{eb} + 110.7674 \quad (3.147)$$

$$\text{Aromatiques: } \Delta H_v = -0.2154 MM - 0.1145 T_{eb} + 120.1306 \quad (3.148)$$

ΔH<sub>v</sub> est donnée en cal/gr, l'erreur est inférieure à 1% pour les corps purs; et 3 % pour les mélanges et les fractions pétrolières.

**Corrélation de Zidelkhier et Chitour [34]**

Se basant sur les données de la littérature (API Technical Data Book et DIPPR), les auteurs ont proposé deux corrélations, basées sur les contributions de groupe du groupement CH<sub>2</sub>, le corps de référence de départ contenant 6 atomes de carbone. Nous présentons la corrélation sous forme polynomiale en fonction de N le nombre d'atomes de carbone.

$$\Delta H_v = A + B.N + C.N^2 + D.N^3 + E.N^4 \quad (3.149)$$

A, B, C, D, E: sont des constantes données selon les familles d'hydrocarbures.

Cette corrélation permet de déduire la chaleur de vaporisation concernant l'hydrocarbure considéré, elle est d'ailleurs mise sous forme nomographique avec d'autres propriétés. Elle peut aussi être utilisée pour déterminer les équivalents carbone number (ECN) d'un mélange d'hydrocarbures ou d'une fraction pétrolière, comparativement aux différentes familles.

**Règle de Trouton, équation de Smith et Van Ness [8]**

Trouton propose une relation empirique donnant la chaleur de vaporisation molaire a la température d'ébullition.



$$\Delta H_{\text{vap}} / T_b = 21 \quad (3.150)$$

$\Delta H_{\text{vap}}$  en cal/mol  
 $T_b$  en k.

Cette méthode est approximative (5 à 10 % d'erreur) car la constante varie selon les liquides, de 15 à 26 pour les liquides les plus usuels. Pour l'eau, du fait des liaisons hydrogène, la chaleur de vaporisation est beaucoup plus élevée que celles calculées, une autre équation proposée par Smith et Van Ness permet de calculer la chaleur de vaporisation molaire à la température d'ébullition.

$$\Delta H_{\text{vap}} / T_b = 13.1761 \ln T_b + 2.931 \quad (3.151)$$

#### L'équation de Riedel [1]

$$\Delta H_{\text{vap}}, T_b = 1,095 R T_c (T_b (\ln p_c - 1) / (0,930 - T_b)) \quad (3.152)$$

Avec  $T_b = T_b / T_c$   
 $p_c$  en Pa.

#### L'équation de Theisen Watson [8]

$$\Delta H_{v2} = \Delta H_{v1} [(1 - Tr_2) / (1 - Tr_1)]^n \quad (3.153)$$

En générale on prend  $n=0.38$ .

#### Relation de Guermouche –Vergnaud et Chitour –Vergnaud[12]

Certains auteurs ont fait varier  $n$  en fonction de la température sous la forme d'un polynôme:

$$n = A + B Tr + C Tr^2 \quad (3.154)$$

Guermouche –Vergnaud et Chitour -Vergnaud ont déterminé les coefficients A, B, C pour les différents familles d'hydrocarbures.

$$\Delta H_{v2} = \Delta H_{v1} [(1 - Tr_2) / (1 - Tr_1)]^{A + B Tr + C Tr^2} \quad (3.155)$$

#### L'équation de Chen[8]

$$\Delta H_{v}, T_b = R T_c T_b [(3,978 T_b - 3.978 + 1,555 \ln p_c) / (1,07 - T_b)] \quad (3.156)$$

#### Chaleur latente de vaporisation des mélanges d'hydrocarbures purs

En ce qui concerne les mélanges de compositions qualitativement et quantitativement connues, il est possible de connaître la chaleur de vaporisation des constituants. En faisant appel à l'additivité des propriétés.

Les règles d'additivité admises pour les enthalpies sont les suivantes :

En phase liquide :

L'enthalpie molaire est égale à la somme des produits des enthalpies molaires des constituants par leur fraction molaire. Cette loi est valable jusqu'au voisinage du point critique, tant que le mélange reste idéal c'est-à-dire qu'il n'existe pas de chaleur de mixition. Toutefois, les déviations par rapport à l'idéalité, même au-delà du point critique restent faibles en général, notamment dans le cas de mélange d'hydrocarbures de la même famille.

En phase vapeur :

Sous basse pression (0-1 atm), les enthalpies sont également additives comme en phase liquide. A température constante, la variation d'enthalpie d'un mélange avec la pression est la même que celle d'un hydrocarbure pur ayant le même poids moléculaire.

### Chaleur latente de vaporisation d'un mélange de composition connue

L'enthalpie de vaporisation molaire d'un mélange liquide est égale à la somme des produits des enthalpies de vaporisation des constituants par leurs fractions molaires.

$$(\Delta H_v)_m = \sum X_i (\Delta H_v)_i \quad (3.157)$$

$(\Delta H_v)_m$  est l'enthalpie de vaporisation molaire du mélange.

$X_i$  est la fraction molaire.

$(\Delta H_v)_i$  est l'enthalpie de vaporisation du constituant I.

Cette équation est aussi valable à une pression faible (0.5 atm).

Toutes les corrélations données dans le cas des corps purs peuvent donc s'appliquer à des mélanges dont nous connaissons la composition qualitative et quantitative.

### Chaleur latente azéotropique de vaporisation pour les mélanges azéotropiques

Deux corrélations pour les mélanges azéotropiques ont été établies par Tamir ;

Cette première corrélation est valable pour :  $0.5 < Tr < 0.85$  avec une déviation moyenne relative moyenne qui atteint 3.5%.

$$\Delta H_v = 8.345 \cdot 10^{-3} T_c [(11.944 - 11.476 Tr + 11.459 Tr^2) \omega - (-1.9778 + 15.456 Tr - 21.057 Tr^7)] \quad (3.158)$$

La deuxième corrélation est valable pour  $0.5 < Tr < 1$  avec une déviation relative moyenne qui atteint 4.7%. Elles sont recommandées pour la prédiction de la chaleur latente de vaporisation pour les mélanges binaires azéotropiques c'est-à-dire quand  $X_i = Y_i$  avec  $i = 1, 2, \dots, n$  ;

$$\Delta H_v = 8.345 \cdot 10^{-3} T_c [(-0.52277 (Tr - 1) - 5.600 (Tr - 1) + \omega (9.1047 (Tr - 1) - 10.101 (Tr^7 - 1))] \quad (3.159)$$

$\Delta H_v$  est donnée en j/Kg mol et  $T_c$  en °K (température critique du mélange azéotropique).

**Chaleur de vaporisation des fractions pétrolières**

Pour les fractions pétrolières, mélanges de plusieurs centaines d'hydrocarbures inconnus, il est impossible d'avoir des valeurs réelles par les méthodes qu'on utilise pour les corps purs.

Nous avons alors recours à des abaques construites à partir de corrélations.

Pour une fraction pétrolière, le changement de phase ne s'effectue à une température, mais dans un intervalle de température (Teb - Tp). si l'on peut calculer ces températures Teb et Tp, la chaleur de vaporisation est égale à (Hv - HL). Les diagrammes enthalpiques permettent de déduire en fonction du Kuop et de la Tmav , ou la densité et la Tmav, la variation Hv - HL , il est possible d'interpoler pour les valeurs intermédiaires.

**Corrélation de Riazi-Daubert [8]**

Une corrélation a été proposée par les auteurs pour la prédiction des propriétés des hydrocarbures purs et des fractions pétrolières. Elle est de la forme :

$$q = a.q1^b.q2^c \tag{3.160}$$

a, b, c : sont des constantes données pour les différentes familles d'hydrocarbures.

q1, q2 : sont des couples de paramètres caractérisant les forces et la taille moléculaires d'un composé. Dans le cas de l'enthalpie de vaporisation, les paires de paramètres sont :

(Teb, SpGr), (Teb, I), (Teb, C/H), (MM,I), (MM,C/H).

Teb est la température d'ébullition normale en °R.

SpGr est la specific gravity à 60/60°F.

C/H rapport massique entre le carbone et l'hydrogène.

MM : la masse moléculaire.

L'indice de corrélation = (n2-1)/(n2+2)

n:est l'indice de réfraction (20°C, 1 atm).

Avec les conditions suivantes : 70<MM<300 et 80<Teb<650°F.

**Abaque de Watson et Hougen [8]**

Watson et Hougen donnent une abaque donnant la chaleur de vaporisation en Btu/Lb en fonction de la température d'ébullition molaire et de la masse molaire et de la densité; la pente de la courbe de distillation peut aussi être utilisée avec la masse molaire et permet d'atteindre la chaleur de vaporisation.

**Méthode de Riazi-Daubert [49]**

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

$\Delta H_{nbp}^{vap}, J/mol$	$\theta_1$	$\theta_2$	A	b	c
$\Delta H_{1,nbp}^{vap}$	$T_b, K$	SG	37.32315	1.14086	$9.77089 \times 10^{-3}$
$\Delta H_{2,nbp}^{vap}$	$T_b, K$	I	39.7655	1.13529	0.024139
$\Delta H_{3,nbp}^{vap}$	M	I	5238.3846	0.5379	0.48021

$$\Delta H_v = ( 37.32315 T_b^{1.14086} SpGr^{0.00977089} )10^{-3} \tag{3.161}$$

Tb en K  
Hv en J/mol

**Méthode de l'API [49]**

$$\Delta H_v = R T_b (4.5 + \ln(T_b)) * 10^{-3} \quad (3.162)$$

R = 8.314 J/mol K et Tb en K  
ΔHv en J/mol

**Corrélation de Smith et Van Ness [49]**

$$\Delta H_v = T_b ( 13.1761 \ln(T_b) + 2.931 ) 10^{-3} \quad (3.163)$$

Tb en K  
ΔHv en J/mol

**Calculs et résultats**

Nous avons sélectionné les quatre meilleures corrélations pour le calcul de la chaleur de vaporisation des fractions pétrolières. La valeur moyenne est prise comme référence pour déterminer la pertinence de chacune des corrélations.

Fraction	Moyenne	Riazi-Daubert	Dev (%)	Trouton	Dev (%)
<b>Essences</b>					
C5-80 °C	28,43	28,41	0,06	29,60	3,98
80-165 °C	34,57	34,85	0,78	35,37	2,25
C5-165 °C	31,55	31,68	0,41	32,55	3,05
<b>Kérosène 165-250 °C</b>	42,17	42,86	1,61	42,38	0,49
<b>Gasols</b>					
250-320 °C	49,61	50,76	2,28	49,14	0,94
250-375 °C	52,40	53,74	2,50	51,65	1,42
165-350 °C	47,07	48,06	2,06	46,84	0,48
320-375 °C	55,74	57,33	2,76	54,65	1,96
<b>Résidus</b>					
350+	67,06	69,51	3,53	64,68	3,54
375+	68,86	71,46	3,64	66,27	3,77
380+	69,21	71,84	3,66	66,57	3,81
Moyenne			2,11		2,34

**Tableau 3.16 :** Calcul des chaleurs de vaporisation des fractions larges.

Fraction	API	Dev (%)	Smith & Van Ness	Dev (%)
<b>Essences</b>				
C5-80 °C	28,89	1,60	26,80	5,71
80-165 °C	35,11	1,53	32,97	4,64
C5-165 °C	32,05	1,56	29,93	5,14
<b>Kérosène 165-250 °C</b>	42,79	1,45	40,65	3,60
<b>Gasoils</b>				
250-320 °C	50,30	1,39	48,22	2,79
250-375 °C	53,12	1,36	51,08	2,52
165-350 °C	47,74	1,41	45,64	3,05
320-375 °C	56,50	1,33	54,50	2,23
<b>Résidus</b>				
350+	67,90	1,24	66,14	1,37
375+	69,71	1,22	68,00	1,25
380+	70,07	1,22	68,36	1,22
Moyenne		1,39		3,05

**Tableau 3.16** (suite).

$\Delta H_v$  en [kJ/mol]

Testées sur les fractions larges, les différentes équations valables sur les fractions pétrolières donnent des résultats satisfaisants avec un pourcentage d'erreur ne dépassant pas les 3%. De même, les quatre équations retenues pour l'affichage sur le logiciel (Riazi-Daubert, Trouton, API et Smith & Van Ness) ont été testées sur les 20 premières fractions issues de la distillation TBP d'un autre pétrole (El Agreb) et ont donné des valeurs correctes allant de 26.6 à 37.4 kJ/mol se rapprochant ainsi de celles déterminées par les méthodes de contribution de groupe proposées par le Dr Skander.

L'idéal pour déterminer la précision de chacune de ces corrélations aurait été d'avoir des valeurs expérimentales de référence. Par exemple, en mesurant, pour chaque température, la pression correspondante, ce qui nous permettra de tracer P en fonction de T et par la suite Log P en fonction de 1/T et déduire  $\Delta H_v$  (selon l'équation de Clapeyron).

Nous présentons dans le tableau suivant les valeurs de l'enthalpie de vaporisation des fractions étroites retenues pour l'entraînement sur les réseaux de neurones.

Fraction	$\Delta H_v$ (kJ/mol)
FP N° 1	26,19
FP N° 2	28,62
FP N° 3	29,13
FP N° 4	29,59
FP N° 5	30,07
FP N° 6	30,48
FP N° 7	30,97
FP N° 8	31,43
FP N° 9	31,92
FP N° 10	32,42
FP N° 11	32,86
FP N° 12	33,64
FP N° 13	33,84
FP N° 14	34,29
FP N° 15	34,78
FP N° 16	35,22
FP N° 17	35,69
FP N° 18	36,14
FP N° 19	36,57
FP N° 20	37,36
FP N° 21	37,54
FP N° 22	38,04
FP N° 23	38,55
FP N° 24	39,04
FP N° 25	39,48
FP N° 26	39,96
FP N° 27	40,40
FP N° 28	40,94
FP N° 29	41,41
FP N° 30	41,75
FP N° 31	42,04
FP N° 32	42,20
FP N° 33	41,21
FP N° 34	44,30
FP N° 35	44,34
FP N° 36	45,55
FP N° 37	46,67
FP N° 38	47,74
FP N° 39	49,17
FP N° 40	49,97
FP N° 41	50,62
FP N° 42	51,42
FP N° 43	51,76
FP N° 44	53,04
FP N° 45	53,86
FP N° 46	56,05
FP N° 47	56,60
FP N° 48	57,36
FP N° 49	57,86
FP N° 50	60,53

**Tableau 3.17 :** Calcul des chaleurs de vaporisation pour la simulation RNA.

### 3.10 Le facteur de caractérisation de Watson $K_{uop}$

Watson, Nelson et Murphy (1937) de la société U.O.P (Universal Oil Products) ont introduit la notion de facteur de caractérisation  $K_{uop}$  pour discriminer entre les tendances des pétroles bruts et des fractions pétrolières. Ce facteur est donné par la relation suivante :

$$K_{uop} = \frac{T_b^{1/3}}{SpGr} \quad (3.164)$$

Où  $T_b$  (°R) et  $SpGr$  sont respectivement la température d'ébullition et la specific gravity à 60°F. Ce paramètre intervient comme paramètre intermédiaire dans de nombreuses méthodes de calcul d'autres propriétés.

Les valeurs de ce facteur pour les différentes familles d'hydrocarbures sont les suivantes :

Paraffines	: 13.1- 13.5
Naphtènes	: 10.5- 13.2
Aromatiques	: 9.5- 12.5

La figure suivante donne les variations de ce facteur à l'intérieur de ces trois familles en fonction du nombre d'atomes de carbone :

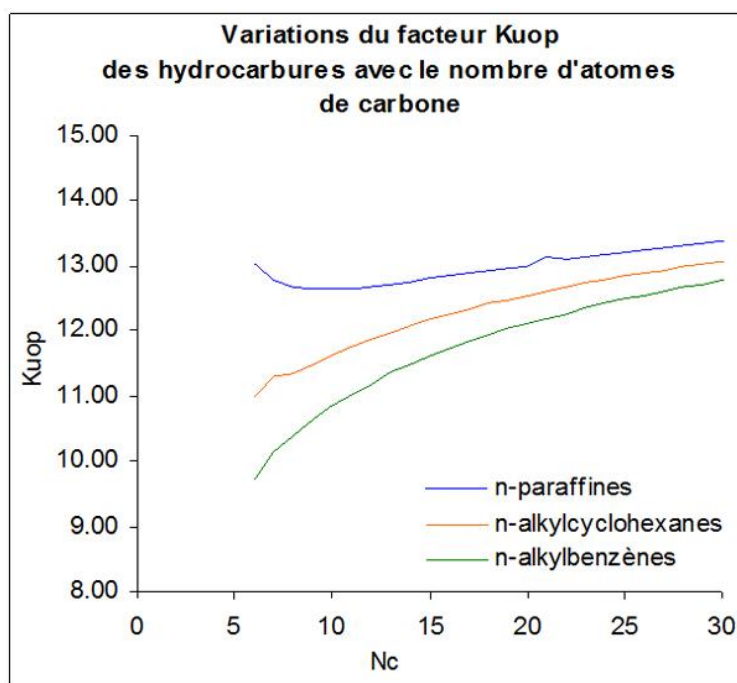


Figure 3.18 :  $K_{uop}(P,N,A) = f(Nc)$ .

Kitous et Chitour (1990) ainsi que Bouamra et Chitour (1991) ont établi des corrélations permettant de prédire ce facteur connaissant la température d'ébullition et la densité à 20°C des paraffines, naphtènes et aromatiques.

Skander et Chitour (1997) ont corrélé ce paramètre en fonction du nombre de groupements  $-CH_2-$ .

Le Kuop n'étant pas une propriété additive, il est possible d'estimer cette propriété dans le cas des mélanges simples et des fractions pétrolières à partir de la température d'ébullition et de la densité moyennes du mélange.

Whitson (1983) a proposé une corrélation qui relie le facteur Kuop à la masse molaire et à la specific- gravity.

**WHITSON, Kuop [6]**

$$\text{Kuop} = 4.5579 M^{0.1578} \text{SpGr}^{-0.84573} \quad (3.165)$$

**SKANDER, SOUABI ET CHITOUR [ 11], Kuop**

$$K_{\text{UOP}} = a + b N + c N^2 + d N^3 + e N^4 \quad (3.166)$$

Où a, b, c, d et e: constantes pour différentes familles.

L'écart moyen reporté par les auteurs est inférieur à 0.1% et cela pour les cinq familles d'hydrocarbures étudiées.

**BOUAMRA, CHITOUR[6], Kuop**

Paraffines :  $\text{Kuop} = a + b.Tb + c .d \quad (3.167)$

Naphtènes :  $\text{Kuop} = a + b.Tb - c .d \quad (3.168)$

Aromatiques :  $\text{Kuop} = a + b.Tb - c .d \quad (3.169)$

a, b et c sont des constantes qui dépendent la famille chimique.

Familles	a	b	c
Paraffines	11.07003	$3.335759 \cdot 10^{-3}$	$2.159892 \cdot 10^{-6}$
Naphtènes	36.35006	0.0080817	-34.95683
Aromatique	13.54416	$6.185766 \cdot 10^{-3}$	-6.127023



Calculs et résultats

Fraction	Donnée	Whitson	Dev (%)	Bouamara-Chitour	Dev (%)	Skander-Chitour	Dev (%)
<b>Brut</b>	12,3	12,37	0,56	12,69	3,06	12,51	1,70
<b>Essences</b>							
C5-80 °C	12,75	12,67	0,60	12,62	1,02	12,58	1,34
80-165 °C	12,1	12,07	0,28	12,71	4,82	12,26	1,31
C5-165 °C	12,1	12,29	1,53	12,93	6,39	12,12	0,19
<b>Kérosène 165-250 °C</b>	11,91	11,93	0,13	12,40	3,95	12,23	2,61
<b>Gasols</b>							
250-320 °C	11,97	12,04	0,54	12,56	4,72	12,59	4,90
250-375 °C	12,07	12,08	0,12	12,66	4,69	12,66	4,68
165-350 °C	12,02	12,00	0,13	12,51	3,91	12,43	3,27
320-375 °C	12,05	12,17	1,00	12,77	5,61	12,85	6,25
<b>Résidus</b>							
350+	12,15	12,44	2,33	12,22	0,61	-	-
375+	12,15	12,40	2,01	12,16	0,11	-	-
380+	12,15	12,43	2,22	12,15	0,001	-	-
Moyenne			0,95		3,240		2,19

**Tableau 3.18** : Calcul du Kuop des fractions larges.

Pour les corrélations donnant des paramètres spécifiques aux familles d'hydrocarbures telles que Skander-Chitour ou Dermoune-Chitour, le  $K_{uop}$  n'étant pas une propriété additive, on pourra l'ajouter sous la forme :

$$\text{Log log } (K_{uop}) = \text{Log } (\text{Log } (X_P * K_{uopP}) + \text{Log } (X_N * K_{uopN}) + \text{Log } (X_A * K_{uopA})).$$

La meilleure façon pour déterminer le  $K_{uop}$  reste la méthode Watson, Nelson et Murphy puisqu'elle représente la définition même du facteur  $K_{uop}$ .

Pour les fractions étroites, ce sont les valeurs obtenues par cette méthode qui serviront comme base d'entraînement sur les réseaux de neurones.

En ce qui concerne l'affichage par méthodes de calcul sur le logiciel, les 4 équations retenues sont celles de :

- Watson, Nelson et Murphy,
- Whitson,
- Bouamara-Chitour,
- Skander-Chitour,

Elles donnent toutes des déviations < 5%

$K_{uop}$  des fractions étroites retenues pour la base d'entraînement sur RNA : Ces valeurs sont calculées à partir de propriétés déterminées expérimentalement qui sont la température d'ébullition (en °R) et la Specific Gravity.

Fraction	$K_{uop}$
FP N° 1	12,72
FP N° 2	12,59
FP N° 3	12,51
FP N° 4	12,43
FP N° 5	12,35
FP N° 6	12,26
FP N° 7	12,22
FP N° 8	12,01
FP N° 9	12,03
FP N° 10	12,06
FP N° 11	12,06
FP N° 12	12,06
FP N° 13	11,97
FP N° 14	11,94
FP N° 15	11,94
FP N° 16	11,94
FP N° 17	11,93
FP N° 18	11,9
FP N° 19	11,87
FP N° 20	11,87
FP N° 21	11,85
FP N° 22	11,86
FP N° 23	11,87
FP N° 24	11,88
FP N° 25	11,9
FP N° 26	11,91
FP N° 27	11,9
FP N° 28	11,9
FP N° 29	11,92
FP N° 30	11,95
FP N° 31	11,96
FP N° 32	11,95
FP N° 33	11,81
FP N° 34	11,87
FP N° 35	11,86
FP N° 36	11,87
FP N° 37	11,89
FP N° 38	11,92
FP N° 39	11,98
FP N° 40	12,03
FP N° 41	12,05
FP N° 42	12,06
FP N° 43	12,03
FP N° 44	12,02
FP N° 45	12,00
FP N° 46	12,06
FP N° 47	12,09
FP N° 48	12,11
FP N° 49	12,11
FP N° 50	12,25

**Tableau 3.19** :  $K_{uop}$  des fractions étroites pour la simulation RNA.

### 3.11 Température de congélation

La température à laquelle un liquide demeure immobile lorsqu'il est refroidi dans une éprouvette inclinée de 45° est appelé température de congélation.

Cette caractéristique est en relation directe avec la teneur en paraffines d'un produit pétrolier. Sa connaissance est indispensable lors du pompage des produits et plus particulièrement en période d'hiver.

Les températures de congélation des hydrocarbures purs croissent avec le nombre d'atomes de carbone. Les n-paraffines ont les points de congélation les plus élevés et les aromatiques les plus bas. Les naphténiques ont, quant à eux, des températures intermédiaires comme le montre les courbes de la figure suivante :

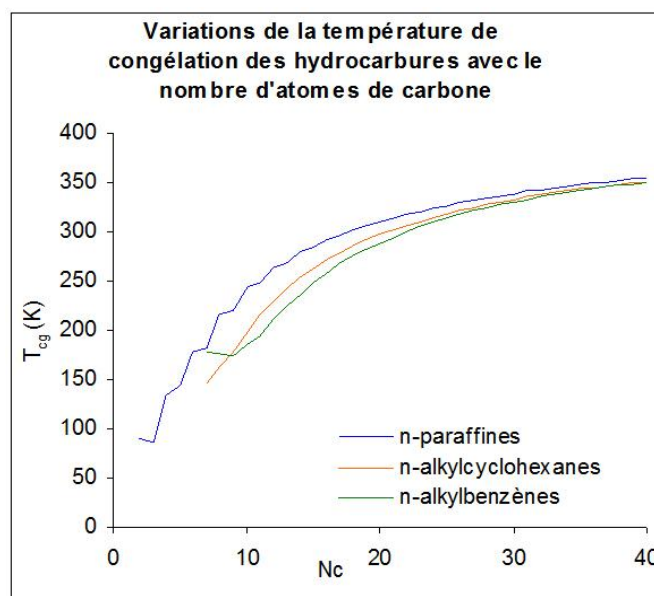


Figure 3.19 :  $T_{cg}(P,N,A) = f(N_c)$  [11]

Les méthodes existantes pour estimer le point de congélation ne sont pas très précises. Pour une approximation de cette propriété, Reid et al. (1987), dans leur ouvrage sur les propriétés des gaz et des liquides, recommandent d'utiliser la méthode de contribution de groupes de Joback (1984) qui a fourni une erreur moyenne de 11% lorsqu'elle a été testée sur 388 composés organiques.

$$T_{cg} = 122 + \sum n_i \cdot \Delta T_{cgi} \quad (3.170)$$

Riazi et El-Sahhaf (1995) ont établi une méthode qui permet de prédire cette propriété à partir de la connaissance uniquement de la masse moléculaire, et ce, pour les séries homologues de type n-alcanes, n-alkylcyclopentanes, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzènes.

Skander et Chitour (1997) ont proposé des équations pour le calcul des températures de congélation des n-alcanes, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzènes en fonction du nombre de groupements  $-CH_2-$ .

$$T_{cg} = a + b / [1 + (\frac{N_c}{c})^d] \quad (3.171)$$

Les paramètres a, b, c et d sont des constantes définies pour les différentes familles

La température de congélation est une propriété non additive. Cependant, nous pouvons, en première approximation, estimer la température de congélation moyenne d'un mélange en effectuant une pondération des températures de congélation des constituants en pourcentages molaires.

La température de congélation des fractions pétrolières peut être estimée au moyen de la corrélation de Riazi et Daubert (1980) qui relie ce paramètre à la masse molaire, la specific-gravity et la viscosité cinématique à 100°F. Cette corrélation a pour équation :

$$T_{cg} = 234.8 \text{ SpGr}^{2.970566} M^{(50.61235-0.473575.\text{SpGr})} \cdot \mu_{100^\circ\text{F}}^{(0.310331-0.32834.\text{SpGr})} \quad (3.172)$$

Merghache et Chitour (1995) ont proposé deux corrélations : l'une est fonction de la température d'ébullition moyenne et l'autre fait intervenir la specific-gravity et la température d'ébullition moyenne.

Enfin, la méthode de l'additivité à partir des températures de congélation des pseudocomposés paraffinique, naphthénique et aromatique reste valable, notamment quand on désire connaître une valeur approximative de cette propriété.

### Estimation de la température de congélation par les méthodes corrélatives :

#### Corrélation de Merghache et Chitour [8]

$$T_{cg} = 49.1868 - 3.5509 T_{eb} + 0.027272 T_{eb}^2 - 7.42515 \cdot 10^{-5} T_{eb}^3 + 6.95043 \cdot 10^{-8} T_{eb}^4 + 6.95 \quad (3.173)$$

$T_{eb}$  : température d'ébullition en K.

$T_{cg}$  : température de congélation en K.

#### Corrélation de Merghache et Chitour 2 :

Pour déterminer la température de congélation d'une fraction pétrolière, Merghache et Chitour ont proposé une corrélation basée sur la connaissance de la Spgr.

$$T_{cg} = 47996.4 - 184984 \text{ Spgr} + 235785 \text{ Spgr}^2 - 99502.3 \text{ Spgr}^3 \quad (3.174)$$

$T_{cg}$  : température de congélation en K.

#### Corrélation de Bouamra-Chitour [8]

Pour les hydrocarbures purs lourds, Bouamra et Chitour proposent une corrélation pour calculer la température de congélation pour chaque famille d'hydrocarbures, paraffines, naphthènes et aromatiques ayant une température d'ébullition comprise entre 200 et 350°C.

$$(T_{cg})_P = 140.433 + 0.2755 T_{eb} - 1.3946 \cdot 10^{-3} d_4^{20} \quad (3.175)$$

$$(T_{cg})_N = 3734.382 + 0.779 T_{eb} - 4775.7 d_4^{20} \quad (3.176)$$

$$(T_{cg})_A = 484.34 + 0.404 T_{eb} - 523.696 d_4^{20} \quad (3.177)$$

$T_{cg}$  et  $T_{eb}$  sont les températures de congélation et d'ébullition en K.

Connaissant la composition en aromatique, naphénique et paraffinique nous pouvons aboutir à la température de congélation, en appliquant la règle d'additivité suivante :

$$T_{cg} = \%C_P(T_{cg})_P + \%C_N(T_{cg})_N + \%C_A(T_{cg})_A \quad (3.178)$$

### Méthode de Riazi El-Sahhaf [49]

Pour les toutes les tentatives pour mettre au point une corrélation généralisée pour la température de congélation de la forme de l'équation "  $\theta = a T_b^b S G^c$  " ont échoué. Cependant, l'équation "  $\ln(\theta_\infty - \theta) = a - b M^c$  " mise au point par Riazi et Sahhaf pour estimer le point de congélation des hydrocarbures ayant un nombre de carbone allant de C7 à C40 avec une bonne précision allant de 1 à 1.5 % :

$$T_{cgP} = 397 - \exp(6.5096 - 0.14187 * M^{0.47}) \quad (3.179)$$

$$T_{cgN} = 370 - \exp(6.52504 - 0.04945 * M^{2/3}) \quad (3.180)$$

$$T_{cgA} = 395 - \exp(6.53599 - 0.04912 * M^{2/3}) \quad (3.181)$$

### Corrélation de Pan-Firrozabadi & Fotland [49]

$$T_{cg(P,N,A)} = 333.45 - 419 * \exp(-0.00855 * M) \quad (3.182)$$

### Corrélation de Won & Pan [49]

$$T_{cg} = 374.5 + 0.02617 M - 20172/M \quad (3.183)$$

T<sub>cg</sub> en K.

### Calculs et résultats

Fraction	Moyenne	Riazi-Sahhaf	Dev (%)	Pan-Fir & Fot	Dev (%)
<b>Brut</b>	276,2	275,3	0,34	267,1	3,32
<b>Essences</b>					
C5-80 °C	152,1	176,1	13,59	132,6	12,84
80-165 °C	195,4	201,8	3,14	178,0	8,90
C5-165 °C	187,6	191,4	1,98	172,6	7,99
<b>Kérosène 165-250 °C</b>	242,5	243,0	0,19	230,3	5,02
<b>Gasols</b>					
250-320 °C	281,0	281,2	0,11	271,2	3,46
250-375 °C	288,8	289,4	0,21	279,6	3,19
165-350 °C	265,5	265,5	0,02	255,0	3,96
320-375 °C	304,5	305,7	0,40	295,9	2,84
<b>Résidus</b>					
350+	332,2	336,0	1,12	322,4	2,97
375+	333,4	337,2	1,14	323,3	3,02
380+	334,6	338,7	1,23	324,1	3,12
Moyenne			1,96		5,05

Tableau 3.20 : Calcul des températures de congélation des fractions larges.

Fraction	Won & Pan	Dev (%)	Skander-Chitour	Dev (%)
<b>Brut</b>	286,5	3,59	276,1	0,07
<b>Essences</b>				
C5-80 °C	142,2	6,54	157,7	3,52
80-165 °C	203,6	4,03	198,3	1,44
C5-165 °C	197,3	4,92	189,1	0,78
<b>Kérosène 165-250 °C</b>	255,8	5,18	241,0	0,64
<b>Gasoils</b>				
250-320 °C	289,9	3,09	281,4	0,16
250-375 °C	296,7	2,66	289,6	0,25
165-350 °C	276,7	4,03	264,9	0,22
320-375 °C	310,3	1,88	306,1	0,52
<b>Résidus</b>				
350+	338,2	1,75	332,5	0,06
375+	339,5	1,81	333,4	0,03
380+	340,8	1,83	334,60	0,01
Moyenne		3,44		0,64

**Tableau 3.20** (suite).

Avec Tcg en K.

N'ayant pas les valeurs expérimentales des températures de congélation, nous avons comparé les résultats des équations entre elles en estimant la précision de chaque corrélation par rapport à la moyenne. Les valeurs obtenues concordent d'une équation à une autre et les quatre équations retenues pour l'utilisation sur le logiciel sont celles de Riazi-El Sahhaf, Pan-Firrozabadi & Fotland, Won & Pan ainsi que Skander-Chitour en raison de leur rapprochement de la valeur moyenne ainsi que leur pertinence lorsqu'elles ont été testées sur des fractions pétrolières dont on avait les valeurs de référence du point de congélation (issues du pétrole El Agreb).

Cependant, les valeurs des points de congélations des fractions Gas-Oils semblent élevées puisqu'ils dépassent le 0°C, mais ces fractions étant directement issues de la distillation du brut, elles n'ont pas encore subi les traitements nécessaires pour améliorer leurs propriétés. Il faudra donc procéder au déparaffinage de ces fractions (puisque ce sont les paraffines qui augmentent la température de congélation), mais dans ce cas, il faudra faire attention à la valeur de la viscosité qui augmente également lorsqu'on déparaffine. Il faut donc trouver un certain compromis entre les valeurs de ces deux propriétés.

L'entraînement sur les réseaux de neurones se fera donc sur une valeur moyenne de ces 4 équations sur les fractions étroites de notre pétrole :

Fraction	Tcg (K)
FP N° 1	134,8
FP N° 2	156,7
FP N° 3	160,1
FP N° 4	162,8
FP N° 5	165,7
FP N° 6	167,7
FP N° 7	171,1
FP N° 8	171,5
FP N° 9	175,7
FP N° 10	180,0
FP N° 11	183,3
FP N° 12	189,0
FP N° 13	189,0
FP N° 14	191,8
FP N° 15	195,1
FP N° 16	198,1
FP N° 17	201,1
FP N° 18	203,6
FP N° 19	205,9
FP N° 20	210,9
FP N° 21	211,6
FP N° 22	214,8
FP N° 23	218,0
FP N° 24	221,0
FP N° 25	223,9
FP N° 26	226,7
FP N° 27	229,0
FP N° 28	232,1
FP N° 29	237,9
FP N° 30	240,3
FP N° 31	242,0
FP N° 32	242,9
FP N° 33	235,4
FP N° 34	253,4
FP N° 35	253,6
FP N° 36	260,1
FP N° 37	265,9
FP N° 38	271,4
FP N° 39	278,5
FP N° 40	282,4
FP N° 41	285,3
FP N° 42	291,5
FP N° 43	292,6
FP N° 44	297,4
FP N° 45	300,1
FP N° 46	307,4
FP N° 47	309,3
FP N° 48	311,6
FP N° 49	312,9
FP N° 50	321,2

**Tableau 3.21** : Calcul des températures de congélation pour la simulation RNA.

### 3.12 Le facteur acentrique $\omega$

Le facteur acentrique a été proposé pour caractériser la non-sphéricité de la molécule, de telle façon que ce facteur s'annule pour les molécules sphériques les plus simples telles que l'argon, le xénon et le krypton. Il a été défini conventionnellement au point  $T_r = 0.7$  sur la courbe d'équilibre liquide-vapeur par l'équation suivante :

$$\omega = -\log P_{VR} (@ T = 0.7) - 1.000 \quad (3.184)$$

Où,  $P_{VR}$  : Pression de vapeur réduite ( $P_s/P_c$ ).

Ce facteur est rarement calculé à partir de sa définition, tant que la valeur de la pression de vapeur à  $T_r = 0.7$ , ou la courbe de la pression de vapeur en fonction des points critiques, est souvent inconnue.

Les facteurs acentriques des séries homologues augmentent avec le nombre d'atomes de carbone. Les valeurs les plus faibles sont obtenues dans le cas des hydrocarbures naphthéniques et les plus élevées pour les hydrocarbures paraffiniques. Les aromatiques possèdent quant à eux, des facteurs intermédiaires :

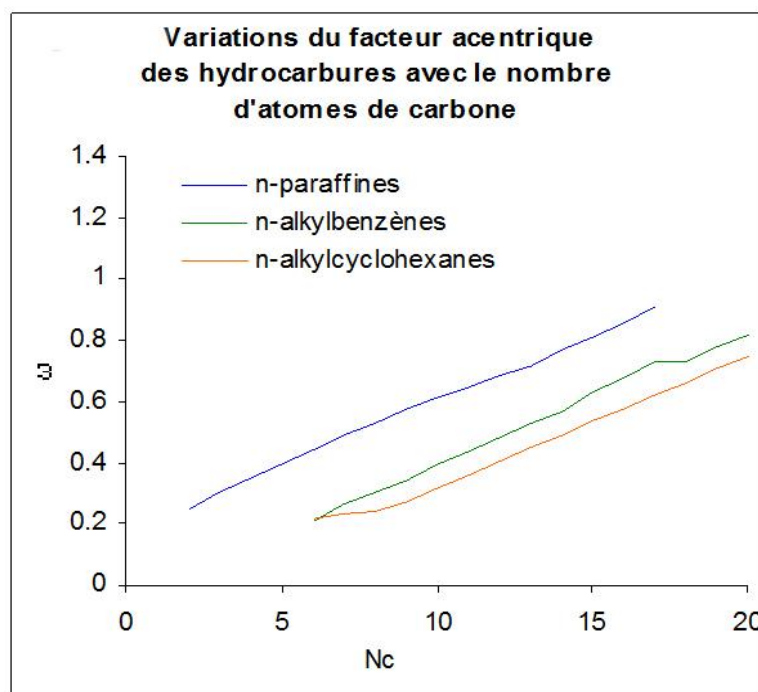


Figure 3.20 :  $\omega (P,N,A) = f (Nc)$  [11]

Pour le calcul du facteur acentrique, nous proposons plusieurs méthodes. Les corrélations de Pitzer pour le calcul de la pression de vapeur et de la chaleur de vaporisation peuvent être utilisées pour le calcul de  $\omega$ .

#### PITZER [22], Facteur Acentrique à partir de $P_v$

$$\omega = [\log_{10} P_{VR} - P^{(0)}] / P^{(1)} \quad (3.185)$$

Où,  $P^{(0)}$  et  $P^{(1)}$  fonctions de  $T_r$ .



**PITZER, Facteur Acentrique à partir de  $H_V$**

$$\omega = [(H_{VAP} / T) - S^{(0)}] / S^{(1)} \quad (3.186)$$

Où,  $S^{(0)}$  et  $S^{(1)}$  fonctions de  $T_R$  . (Annexe1 Tableau 18)

**EDMISTER [12], Facteur Acentrique**

$$\omega = (3/7) \cdot [\text{Log}(P_c) / ((T_c/T_b) - 1)] - 1.000 \quad (3.187)$$

**SKANDER, SOUAHI, CHITOUR [11], Facteur Acentrique**

$$\omega = a + b N + c N^2 + d N^3 + e N^4 \quad (3.188)$$

Où a, b, c et d : constantes pour différentes familles.

**LEE-KESLER [49], Facteur acentrique**

$$\omega = \alpha / \beta, \theta = T_b/T_c ; \quad (3.189)$$

$$\alpha = - \ln P_c - 5.92714 + 6.09648 \theta^{-1} + 1.28862 \ln \theta - 0.169347 \theta^6 \quad (3.190)$$

$$\beta = 15.2518 - 15.6875 \theta^{-1} - 13.4721 \ln \theta + 0.43577 \theta^6 \quad (3.191)$$

**Calculs et résultats**

Fraction	$T_{pc}$ (K)	$P_{pc}$ (bars)	Edmister	Korsten	Lee-Kesler
<b>Brut</b>	722,34	15,92	0,559	0,578	0,577
<b>Essences</b>					
C5-80 °C	503,27	30,46	0,280	0,270	0,272
80-165 °C	584,22	26,67	0,346	0,342	0,341
C5-165 °C	549,27	29,99	0,303	0,295	0,295
<b>Kérosène</b>					
<b>165-250 °C</b>	670,58	21,11	0,445	0,451	0,448
<b>Gasoils</b>					
250-320 °C	745,18	16,47	0,557	0,575	0,574
250-375 °C	769,93	14,82	0,608	0,631	0,632
165-350 °C	718,76	17,60	0,522	0,537	0,535
320-375 °C	802,27	13,54	0,660	0,689	0,691
<b>Résidus</b>					
350+	901,79	9,88	0,878	0,926	0,938
375+	917,53	9,48	0,914	0,966	0,980
380+	920,57	9,40	0,922	0,974	0,989
Moyenne					

**Tableau 3.22 :** Calcul du facteur acentrique des fractions larges.

Etant donné que nous n'avons pas de valeurs expérimentales du facteur acentrique pour le pétrole étudié, nous avons comparé les valeurs obtenues sur les fractions larges entre elles en calculant une moyenne entre les corrélations utilisées, puis en calculant le pourcentage d'erreur par rapport à cette moyenne. Il en ressort que la

corrélation de Lee-Kesler ainsi que celle de Skander-Chitour donnent les meilleures approximations avec un pourcentage d'erreur avoisinant les 1.7%. Ceci dit, pour le calcul du facteur acentrique des fractions étroites qui serviront à la modélisation sur réseaux de neurones, nous préférons utiliser l'équation de Lee-Kesler car elle est plus adéquate pour l'utilisation sur les fractions pétrolières, ce qui correspond à l'objectif de la mise au point de notre logiciel. Les calculs donnent les valeurs suivantes :

Fraction	Facteur Acentrique $\omega$
FP N° 1	0,236
FP N° 2	0,269
FP N° 3	0,274
FP N° 4	0,278
FP N° 5	0,283
FP N° 6	0,285
FP N° 7	0,291
FP N° 8	0,290
FP N° 9	0,298
FP N° 10	0,307
FP N° 11	0,313
FP N° 12	0,325
FP N° 13	0,324
FP N° 14	0,329
FP N° 15	0,337
FP N° 16	0,343
FP N° 17	0,350
FP N° 18	0,355
FP N° 19	0,360
FP N° 20	0,372
FP N° 21	0,374
FP N° 22	0,382
FP N° 23	0,390
FP N° 24	0,398
FP N° 25	0,406
FP N° 26	0,414
FP N° 27	0,420
FP N° 28	0,428
FP N° 29	0,437
FP N° 30	0,443
FP N° 31	0,448
FP N° 32	0,448
FP N° 33	0,416
FP N° 34	0,478
FP N° 35	0,474
FP N° 36	0,495
FP N° 37	0,515
FP N° 38	0,535
FP N° 39	0,567
FP N° 40	0,583
FP N° 41	0,594
FP N° 42	0,608
FP N° 43	0,608
FP N° 44	0,631
FP N° 45	0,643
FP N° 46	0,697
FP N° 47	0,708
FP N° 48	0,725
FP N° 49	0,735
FP N° 50	0,781

**Tableau 3.23** : calcul du facteur acentrique pour la simulation RNA.

### 3.13 Le Volume Molaire

Le volume molaire d'un corps pur est le volume qu'occupe une mole de ce corps à une température donnée T et une pression donnée P. Il est relié à la masse molaire M et à la densité d par la relation suivante:

$$V_M = \frac{M}{d_4^T} \quad (3.192)$$

Le volume molaire des hydrocarbures purs augmente avec le nombre d'atomes de carbone et, à même nombre de carbone, il diminue des paraffines aux aromatiques, les naphthéniques possédant des volumes intermédiaires.

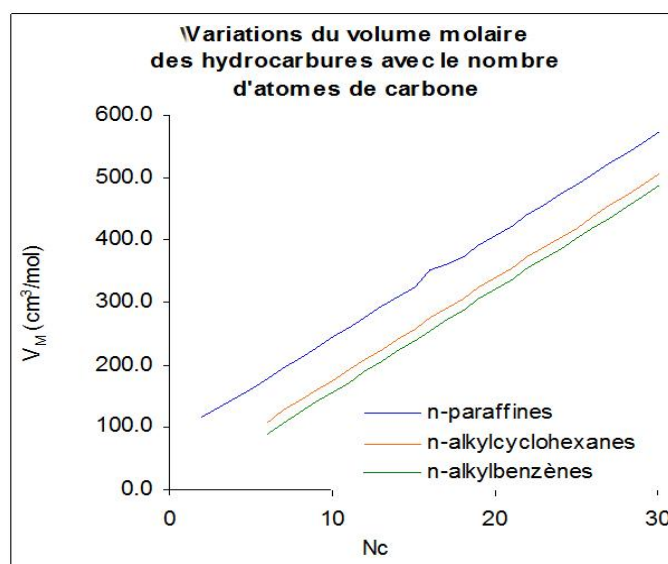


Figure 3.21 :  $V_M(P,N,A) = f(N_c)$  [11]

Le volume molaire à la température d'ébullition normale a été corrélé avec une méthode de contribution de groupes par Le Bas (1915) et Fedors (1974).

Constantinou, Gani et O'Connell (1995) ont établi une méthode de contribution de groupes pour la prédiction du volume molaire à 298K. Leur équation est de la forme :

$$V_M = 0.01211 + \sum \Delta V_{Mi} \quad (3.193)$$

Le volume au point d'ébullition peut être estimé à partir d'autres types de corrélations telles que celles proposées par Tyn et Calus (1975) qui exprime le volume molaire en fonction du volume critique.

Skander, Souahi et Chitour (2000) ont proposé une corrélation en fonction du nombre de groupements  $-CH_2-$  pour l'estimation des volumes molaires au point d'ébullition des n-alcanes, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzènes :

$$V_M = a + b.N_c \quad (3.194)$$

Les constantes a et b sont déterminées pour chacune des familles homologues.

Le volume molaire des mélanges finis peut être calculé en première approximation en utilisant la règle de Kay (1936) en pourcentages molaires. Dans ce cas, l'idéalité du mélange est admise.

Il peut également être déduit à partir de la connaissance de la masse molaire et de la densité moyennes du mélange considéré.

Dans le cas des fractions pétrolières, il est possible d'estimer leur volume molaire en utilisant la corrélation de Riazi et Daubert (1980) ou encore en admettant l'additivité des volumes molaires de la paraffine, le naphène et l'aromatique hypothétiques de mêmes masses molaires ou températures d'ébullition que la fraction pétrolière.

### CAS DES CORPS PURS

Il existe plusieurs corrélations de détermination des volumes molaires des hydrocarbures parmi lesquelles nous citons :

#### Méthode de Tyn-Calus [41]

Tyn et Calus proposent une corrélation liée au volume critique, de la forme :

$$V_m = 0.285 \cdot V_c^{1.048} \quad (3.195)$$

$V_m$  : volume molaire à la température normale d'ébullition, en  $\text{cm}^3/\text{g.mole}$ .

$V_c$  : volume critique, en  $\text{cm}^3/\text{g.mole}$ .

#### Equation de Rackett [6]

Parmi les équations proposées pour le calcul de la densité du liquide saturé, l'équation de Rackett semble être la plus simple et la plus précise. Elle est énoncée par :

$$\text{Log}(V_{mr}) = \text{Log}(ZRA) \cdot (1 - Tr)^{2/7} \quad (3.196)$$

$ZRA = Z_c$  : facteur de compressibilité

$Tr$  : est la température réduite.

$V_{mr}$  : le volume molaire réduit.

### CAS DES MELANGES DE CORPS PURS

En mélange, les hydrocarbures contribuent au volume molaire total suivant leur importance. Quand les hydrocarbures appartiennent à la même famille, il n'y a pas de grandeurs d'excès, et les règles d'additivité s'appliquent :

$$V_{ml} = \sum X_i \cdot V_{mi} \quad (3.197)$$

$X_i$  : fraction molaire du constituant  $i$  ;

$V_{mi}$  : volume molaire de la substance  $i$  dans le mélange.

**CAS DES FRACTIONS PETROLIERES**

La composition par grande famille en paraffines, naphènes et aromatiques est suffisante, en première approximation pour estimer le volume molaire des fractions pétrolières en connaissant ou en calculant le volume molaire de chaque fraction, par application de la relation suivante ; il faut cependant connaître la masse molaire de la fraction pétrolière et le volume molaire moyen des hydrocarbures hypothétiques représentant chaque famille :

$$V_{mm} = V_{mP} * X_P + V_{mN} * X_N + V_{mA} * X_A \quad (3.198)$$

$V_{mP}$ ,  $V_{mN}$ ,  $V_{mA}$  : volume molaire de la fraction pétrolière.

**Corrélation de Riazi-Daubert [42]**

Elle est donnée par la formule suivante :

$$V_m = 7.6211 * 10^{-5} * T^{2.1262} * S_g^{-1.8688} \quad (3.199)$$

$V_m$  : volume molaire en cm<sup>3</sup>/g.mole  
 $T_{eb}$  : température moyenne d'ébullition en °R.  
 $S_g$  : Specific gravity, 60/60°F.

**Corrélation de Dermoune-Chitour [33]**

$$V_{mP} = 0.533 * M + 0.288978 * T_{eb} + 64.64088 \quad (3.200)$$

$$V_{mN} = 0.581847 * M + 0.30976 * T_{eb} + 38.6534 \quad (3.201)$$

$$V_{mA} = 0.5933 * M + 0.3435 * T_{eb} + 14.1665 \quad (3.202)$$

**CALCULS ET RESULTATS**

Fraction	Riazi-Daubert	$V_{mP}(D-C)$	$V_{mN}(D-C)$	$V_{mA}(D-C)$	$V_m(D-C)$
<b>Brut</b>	260,76	257,70	247,86	234,97	251,78
<b>Essences</b>					
C5-80 °C	135,27	128,89	108,42	87,07	126,56
80-165 °C	160,26	163,83	146,20	127,40	157,82
C5-165 °C	141,46	152,43	133,93	114,00	144,28
<b>Kérosène 165-250 °C</b>	204,17	212,45	198,82	183,26	203,91
<b>Gasols</b>					
250-320 °C	257,44	266,12	256,97	244,68	261,08
250-375 °C	281,82	283,44	275,72	264,59	279,02
165-350 °C	241,45	244,19	233,17	219,69	237,74
320-375 °C	305,82	315,68	310,72	301,22	312,71
<b>Résidus</b>					
350+	400,10	424,88	429,26	425,26	424,96
375+	414,90	435,41	440,66	437,37	435,90
380+	417,80	441,75	447,56	444,51	442,55

**Tableau 3.24** : Calcul du volume molaire des fractions larges.

Fraction	Valeur théorique (M/d)	Dev R-D (%)	Dev D-C (%)
<b>Brut</b>	268,03	2,71	6,06
<b>Essences</b>			
C5-80 °C	129,81	4,04	2,50
80-165 °C	156,59	2,29	0,78
C5-165 °C	155,45	9,00	7,18
<b>Kérosène</b>			
<b>165-250 °C</b>	205,18	0,49	0,62
<b>Gasoils</b>			
250-320 °C	266,91	3,55	2,18
250-375 °C	284,87	1,07	2,05
165-350 °C	239,35	0,87	0,67
320-375 °C	327,95	6,75	4,65
Moyenne		3,42	2,97

**Tableau 3.25** : Déviation obtenues sur le volume molaire.

$V_m$  en  $\text{cm}^3/\text{g.mol}$

Avec :  $V_m(\text{D-C})$  : Volume molaire calculé par les corrélations de Dermoune-Chitour.

Etant donné que nous n'avons pas de valeurs expérimentales du volume molaire pour le pétrole étudié, nous avons comparé les valeurs obtenues sur les fractions larges entre elles en calculant une moyenne entre les corrélations utilisées, puis en calculant le pourcentage d'erreur par rapport à cette moyenne. Il en ressort que la corrélation de Riazi-Daubert ainsi que celle de Dermoune-Chitour donnent les meilleures approximations avec un pourcentage d'erreur avoisinant les 1.5%.

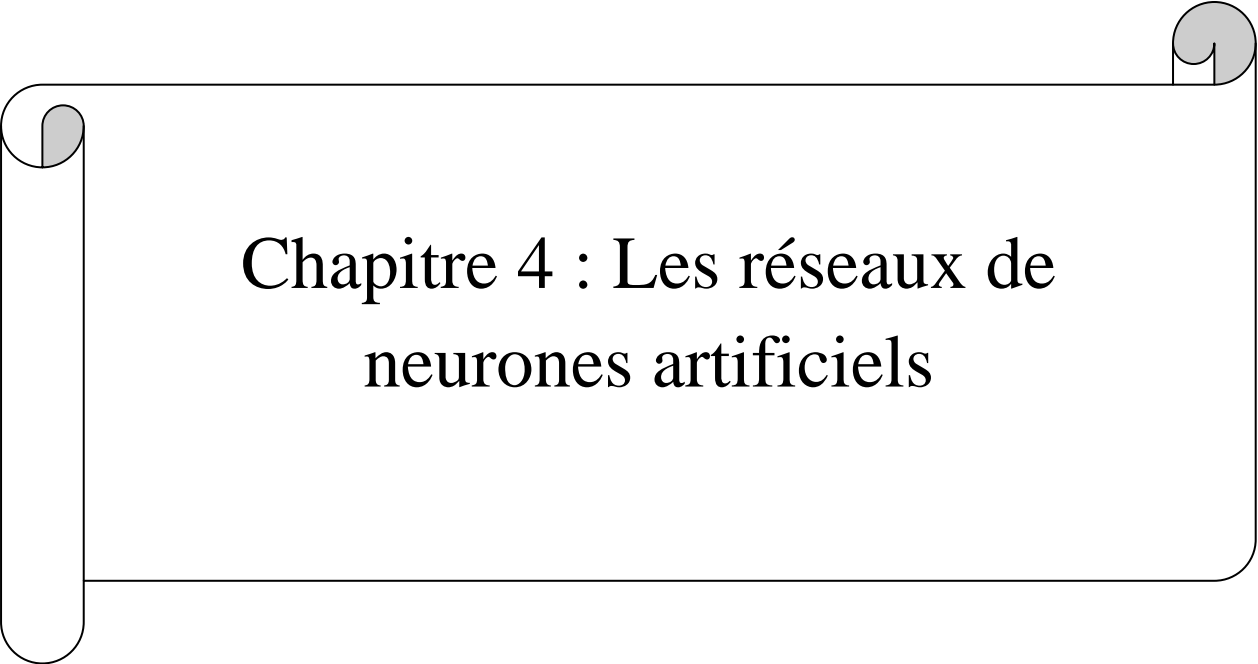
Dans un second temps, nous avons comparé les valeurs des volumes molaires des fractions larges données par les corrélations à celles données par la définition théorique du volume molaire à savoir  $V_m = M/d$ , ces deux propriétés ayant été déterminées expérimentalement, nous considérons cette valeur comme une référence.

Nous constatons que les valeurs obtenues par les deux corrélations retenues à savoir celle de Riazi-Daubert et Dermoune-Chitour donnent de bonnes approximations avec un pourcentage d'erreur d'environ 3%.

Ceci dit, pour le calcul du volume molaire des fractions étroites qui serviront à la modélisation sur réseaux de neurones, nous génèrerons les valeurs du volume molaire par sa définition théorique ( $V_m = M/d$ ) car, d'une part, nous l'avons prise comme valeur de référence, et d'autre part elle est plus adéquate pour l'utilisation puisque notre objectif est de modéliser, quand cela est possible, un modèle mathématique basé sur les expériences effectuées et ces valeurs sont directement liées à une propriété déterminée expérimentalement à savoir la densité. Les calculs donnent les valeurs suivantes :

Fraction	Volume Molaire (cm <sup>3</sup> /g.mol)
FP N° 1	120,0
FP N° 2	132,8
FP N° 3	134,5
FP N° 4	135,7
FP N° 5	137,1
FP N° 6	137,8
FP N° 7	139,9
FP N° 8	138,3
FP N° 9	141,6
FP N° 10	145,3
FP N° 11	148,1
FP N° 12	152,9
FP N° 13	152,0
FP N° 14	154,0
FP N° 15	157,0
FP N° 16	159,8
FP N° 17	162,4
FP N° 18	164,5
FP N° 19	166,4
FP N° 20	171,3
FP N° 21	171,8
FP N° 22	175,3
FP N° 23	178,8
FP N° 24	182,2
FP N° 25	185,6
FP N° 26	189,0
FP N° 27	191,5
FP N° 28	195,1
FP N° 29	198,7
FP N° 30	201,5
FP N° 31	203,4
FP N° 32	203,2
FP N° 33	187,9
FP N° 34	215,8
FP N° 35	213,2
FP N° 36	222,3
FP N° 37	231,1
FP N° 38	239,6
FP N° 39	253,4
FP N° 40	260,4
FP N° 41	265,0
FP N° 42	270,9
FP N° 43	270,2
FP N° 44	280,0
FP N° 45	284,6
FP N° 46	307,2
FP N° 47	311,6
FP N° 48	318,2
FP N° 49	322,4
FP N° 50	340,2

**Tableau 3.26 :** Calcul du volume molaire pour la simulation RNA.



## Chapitre 4 : Les réseaux de neurones artificiels



### 4.1 Généralités [50]

Les réseaux de neurones artificiels sont devenus en l'espace de quelques années des outils extrêmement précieux dans les différents domaines de l'industrie et de l'ingénierie.

Selon Gérard Dreyfus, un "neurone formel" (ou simplement "neurone") est une fonction algébrique non linéaire et bornée, dont la valeur dépend de paramètres appelés coefficients ou poids. Les variables de cette fonction sont habituellement appelées "entrées" du neurone, et la valeur de la fonction est appelée sa "sortie".

Les réseaux de neurones artificiels (RNA) sont donc des réseaux fonctionnant en parallèle. Chaque processeur élémentaire calcule une sortie unique sur la base des informations qu'il reçoit.

### 4.2 Principe de base

Le principe de base des réseaux de neurones consiste à injecter une ou plusieurs variables qui composent le vecteur (ou matrice) d'entrée dans le but d'obtenir la modélisation d'une grandeur donnée.

Ce principe dit de « boîte noire » consiste à introduire des entrées et récolter des sorties, sans tenir compte des étapes intermédiaires. Il permet au réseau, à partir d'une base de données dite « d'apprentissage » et d'un groupe de valeurs ciblées, toutes les deux introduites par l'utilisateur, d'établir une relation entre ces entrées et la grandeur à modéliser. La notion d'apprentissage sera étudiée plus en détail plus loin dans ce document.

A partir de là, un réseau qui a effectué un apprentissage de bonne facture sera en mesure de généraliser cette relation à des entrées jusque là jamais rencontrées. Cette propriété en fait un approximateur universel particulièrement intéressant, de par son caractère *parcimonieux*.

### 4.3 Parcimonie [51]

Le nombre de données nécessaires pour ajuster un modèle mathématique dépend directement du nombre de ses paramètres ajustables, ce nombre croît exponentiellement avec le nombre de variables lors de l'utilisation d'approximateurs linéaires par rapport à leurs paramètres, alors qu'il croît linéairement pour les approximateurs non linéaires par rapport à leurs paramètres, ce qui est le cas des RNA.

Cette propriété qui est nommée la parcimonie caractérise les réseaux de neurones et fait qu'au cours de l'apprentissage, le nombre d'exemples nécessaires à l'ajustement des paramètres du réseau, dans le but de calquer la relation qui existe entre les entrées et sorties soit moindre.

Les réseaux de neurones artificiels présentent donc un avantage indéniable par rapport aux techniques usuelles d'approximation. En effet, dans le cadre d'une modélisation non linéaire,

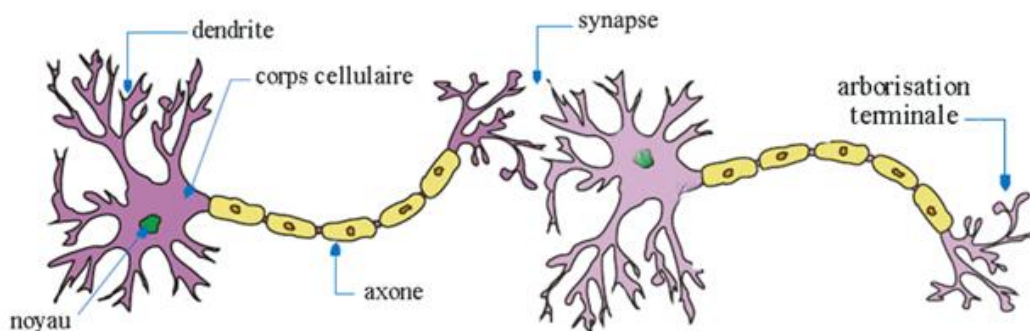
les RNA parviennent à réaliser des modèles de précision très appréciables avec moins de données expérimentales.

Ces données étant généralement synonymes de tests, expériences ou processus industriels dont la collecte peut être longue et coûteuse, l'intérêt de cet aspect parcimonieux apparaît alors clairement au travers de cette économie temporelle et financière.

#### 4.4 Analogie biologique [52]

Il est clair que l'idée même des réseaux neuronaux artificiels est inspirée du traitement d'informations qui a lieu au niveau des neurones biologiques. Dans le cerveau humain, l'apprentissage s'effectue au travers d'un réseau de neurones où chaque neurone biologique est une cellule comportant des ramifications appelées *dendrites* qui permettent aux informations de véhiculer de l'extérieur vers le corps du neurone (*soma*). Cette information est alors traitée par le neurone et transféré au travers de l'*axone* au neurone suivant.

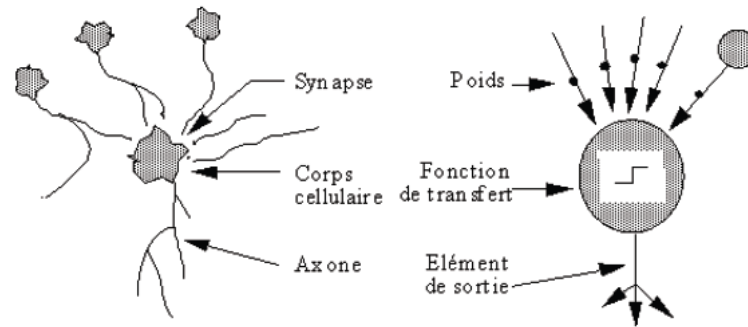
La jonction entre deux neurones est appelée *synapse*.



**Figure 4.1 :** Jonction entre deux neurones biologiques.

Une résistance synaptique variable affecte le flux d'informations entre deux neurones biologiques. Les dendrites, recueillent, via les synapses, les signaux électrochimiques ou les potentiels d'action venant d'autres cellules ou de l'extérieur. Si le potentiel somatique dépasse un certain seuil, il y a émission d'un potentiel d'action, qui correspond à une oscillation électrique très brève.

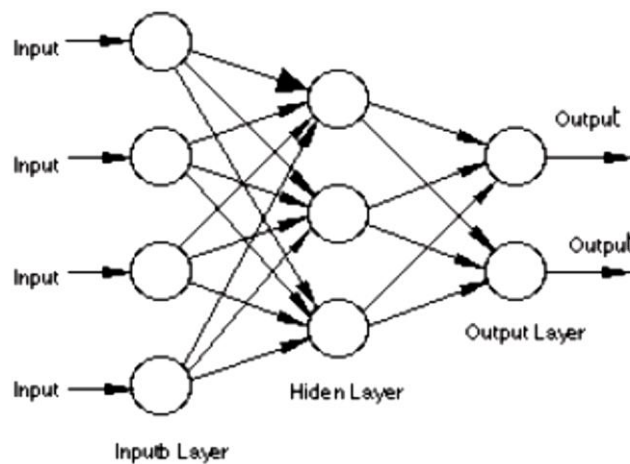
L'analogie avec le neurone artificiel est donc la suivante : il reçoit des données en entrée analogues aux impulsions électrochimiques reçues par les dendrites d'un neurone biologique. Ces entrées qui peuvent être les sorties d'autres neurones, ou des entrées de signaux extérieurs. La valeur de la sortie résulte du calcul de la somme des entrées, pondérées par des coefficients (dits poids synaptiques) et du calcul d'une fonction non linéaire bornée de cette somme pondérée.



**Figure 4.2 :** Analogie entre neurone biologique et artificiel.

#### 4.5 Composants d'un RNA [53]

Un réseau de neurones artificiels typique se compose de manière générale d'une couche d'entrée, où sont injectées les valeurs d'entrée du réseau, d'une couche de sortie, qui donne les valeurs finales, ainsi qu'une ou plusieurs couches intermédiaires dites « couches cachées ».



**Figure 4.3 :** Structure d'un RNA.

Au niveau de chaque connexion inter-neuronale, on retrouve divers éléments constitutifs du réseau, tels que les poids synaptiques, les biais et les fonctions d'activation.

##### 4.5.1 Les poids synaptiques

La notion de poids synaptiques implique le fait d'accroître la contribution de certains aspects d'un phénomène (ou d'une base de données) afin d'obtenir un résultat donné. Ceci peut être effectué en leur accordant « plus de poids » durant l'analyse, et ce au moyen de coefficients.

### 4.5.2 Les fonctions d'activation [51]

La fonction d'activation (appelée également « fonction de seuillage », ou encore « fonction de transfert ») d'un neurone artificiel définit le rendement de ce neurone donné à partir d'une entrée ou un ensemble d'entrées. Différentes fonctions de transfert pouvant être utilisées comme fonction d'activation du neurone sont énumérées dans le tableau (4.1). Les plus utilisées sont les fonctions «seuil» (en anglais «hard limit»), «linéaire» et «sigmoïde».

Nom de la fonction	Relation d'entrée/sortie	Icône	Nom Matlab
seuil	$a = 0$ si $n < 0$ $a = 1$ si $n \geq 0$		hardlim
seuil symétrique	$a = -1$ si $n < 0$ $a = 1$ si $n \geq 0$		hardlims
linéaire	$a = n$		purelin
linéaire saturée	$a = 0$ si $n < 0$ $a = n$ si $0 \leq n \leq 1$ $a = 1$ si $n > 1$		satlin
linéaire saturée symétrique	$a = -1$ si $n < -1$ $a = n$ si $-1 \leq n \leq 1$ $a = 1$ si $n > 1$		satlins
linéaire positive	$a = 0$ si $n < 0$ $a = n$ si $n \geq 0$		poslin
sigmoïde	$a = \frac{1}{1+\exp^{-n}}$		logsig
tangente hyperbolique	$a = \frac{e^n - e^{-n}}{e^n + e^{-n}}$		tansig
compétitive	$a = 1$ si $n$ maximum $a = 0$ autrement		compet

**Tableau 4.1 :** Types de fonctions d'activation.

### 4.6 Apprentissage d'un RNA [56]

La phase d'apprentissage représente l'aspect le plus intéressant des réseaux de neurones artificiels. Bien qu'il existe des réseaux qui n'apprennent rien, ceux-ci ne présentent que très peu d'intérêt. En effet, ils se contentent de réaliser une combinaison d'informations provenant de plusieurs voies de traitement.

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

Dans la plupart des algorithmes d'apprentissage utilisés, les paramètres modifiés sont les poids synaptiques des connexions ( $W_i$ ). Le réglage de ces variables permet au réseau d'établir

une relation entre ses entrées et ses sorties, en accordant les résultats du réseau aux valeurs cibles qu'on lui soumet (par exemple reconnaître une croix).

Cette opération peut être réalisée de deux façons. La première dite « apprentissage supervisé » consiste à effectuer une comparaison entre les valeurs de sortie (output) et celles ciblées (target). La seconde, quant à elle appelée « apprentissage non supervisé » adapte la force de ses connexions en détectant les régularités statistiques des entrées.

Ces deux types d'apprentissage sont détaillés dans la partie suivante.

A l'issue de l'apprentissage, les poids sont fixés : on peut dès lors utiliser le réseau (il sait reconnaître une croix même si elle est bruitée ou détériorée). Toutefois, l'apprentissage ne s'arrête jamais car il existera toujours une entrée qui ne ressemblera pas aux entrées précédentes.

### 4.6.1 L'apprentissage supervisé

Le principe de ce type d'apprentissage est simple et se présente sous deux phases. La première est l'apprentissage proprement dit ; elle consiste à présenter au réseau de neurones un vecteur ou un ensemble de vecteurs d'entrée, en lui imposant d'autres vecteurs comme sortie ciblée (appelées valeurs cibles). La seconde phase est la phase de test, pendant laquelle une nouvelle base de données est présentée au réseau. Ces valeurs n'ayant jamais été rencontrées auparavant, on pourra alors observer les performances du réseau et les évaluer par le pourcentage d'erreur.

L'intérêt des réseaux neuronaux réside précisément dans leur capacité intrinsèque à la généralisation, c'est-à-dire leur aptitude à bien se comporter sur des vecteurs qu'ils n'ont pas appris.

### 4.6.2 L'apprentissage non supervisé

Il consiste à découper l'ensemble des vecteurs d'entrées en classes d'équivalence, sans qu'il soit nécessaire de donner au réseau neuronal les noms de classes pour chaque exemple. Cette classification automatique ressemble à certaines méthodes utilisées en analyse de données.

La séparation en classes d'équivalence s'opère par mesure de ressemblance entre les vecteurs proposés. La contrainte que l'on doit imposer au réseau neuronal est le nombre de classes d'équivalence. Pendant la phase d'apprentissage, le réseau neuronal construit une topologie de l'espace des vecteurs d'entrées.

### 4.6.3 Les algorithmes d'apprentissage [57]

#### 4.6.3.1 La règle delta (apprentissage par correction d'erreur)

La correction d'erreur désigne la correction de l'erreur observée en sortie. L'apprentissage par correction des erreurs consiste à minimiser un indice de performance  $E$  basé sur les signaux d'erreur  $e(\tau)_i$  qui est l'erreur entre ce qu'on obtient  $y_k(x)$  et ce qu'on voudrait obtenir  $t_k$ , dans le but de faire converger les sorties du réseau avec ce qu'on voudrait qu'elles soient. Un critère très usuel est la somme des erreurs quadratiques  $E$  (nous discuterons le choix de ce

critère dans le chapitre quatre). Il faut changer les poids de réseau dans une direction qui diminue E, alors dans le sens opposé au gradient. On parle alors d'une direction de «descente» donnée par :

$$\Delta \mathbf{w}^{(\tau)} = -\eta \nabla E^{(\tau)} \quad (4.1)$$

Où  $\eta$  est appelée le taux d'apprentissage et  $\eta \nabla E^{(\tau)}$  désigne le gradient de E par rapport à ces paramètres libres (les poids w) au temps  $\tau$ , la règle (4.1) est dite de «descente du gradient».

#### 4.6.3.2 La règle de Hebb

On peut formuler l'énoncé de Hebb sous la forme d'une règle d'apprentissage donnée par

$$\Delta \mathbf{w}_j^{(\tau-1)} = \eta \mathbf{p}_j^{(\tau)} \mathbf{a}^{(\tau)} \quad (4.2)$$

Où  $\eta$  est une constante positive qui détermine la vitesse de l'apprentissage,  $\mathbf{p}_j^{(\tau)}$  correspond à l'activité pré-synaptique (l'entrée j du neurone) au temps  $\tau$ , et  $\mathbf{a}^{(\tau)}$  à l'activité post-synaptique (sortie du neurone) à ce même temps  $\tau$ .

#### 4.6.3.3 La règle d'apprentissage compétitif

Comme son nom l'indique, l'apprentissage compétitif consiste à faire une compétition entre les neurones d'un réseau pour déterminer celui qui sera actif à un instant donné.

Donc, on peut écrire la règle d'apprentissage compétitif comme suit

$$\Delta \mathbf{w} = \begin{cases} \eta (\mathbf{x} - \mathbf{w}) & \text{si le neurone est vainqueur} \\ 0 & \text{autrement} \end{cases} \quad (4.3)$$

Où  $0 < \eta < 1$  correspond à un taux d'apprentissage, x est le vecteur d'entrée et w est le vecteur de poids.

Le tableau ci-dessous résume les principales caractéristiques des algorithmes d'apprentissage de rétro propagation implantés dans MATLAB.

Algorithme	Caractéristiques
<b>Descente du gradient</b>	
Descente du gradient simple ( <i>traingd</i> )	Descente du gradient de base. Réponse lente; peut être utilisée pour apprentissage en mode séquentiel
Descente du gradient avec moment ( <i>traindm</i> )	Descente du gradient avec moment. Le moment permet à un réseau de répondre non seulement au gradient local, mais aussi aux tendances récentes dans la surface d'erreur. Sans moment un réseau peut être coincé dans un minimum local peu profond. Plus rapide que <i>traingd</i> , peut être utilisée que pour apprentissage en mode séquentiel
Descente du gradient avec taux d'apprentissage variable ( <i>traingda</i> )	Taux d'apprentissage variable. Plus rapide que <i>traingd</i> , mais ne peut être utilisée que pour apprentissage en mode batch. Utilise des règles heuristiques pour la variation du taux d'apprentissage
Descente du gradient avec moment et taux d'apprentissage variable ( <i>traingdx</i> )	Descente du gradient avec inertie (momentum) et taux d'apprentissage variable
<b>Descente des gradients conjugués</b>	
Descente des gradients conjugués avec la méthode de mise à jour de Fletcher-Reeves ( <i>traincgf</i> )	Il possède la plus petite mémoire de stockage parmi les algorithmes de gradient conjugués.
Descente des gradients conjugués avec la méthode de mise à jour de Polak-Ribière ( <i>traincgp</i> )	Nécessite une mémoire de stockage légèrement plus grande que <i>traincgf</i> . Convergence plus rapide sur quelques problèmes.
Descente des gradients conjugués avec la méthode de reprises Powell-Beale ( <i>traincgb</i> )	Nécessite une mémoire de stockage légèrement plus grande que <i>traincgp</i> . Convergence Généralement plus rapide.
Scaled conjugate gradient ( <i>trainscg</i> )	Le seul algorithme de gradients conjugués qui n'exige aucune recherche de ligne. Très bon algorithme d'apprentissage en général.
<b>Quasi-Newton</b>	
BFGS quasi-Newton ( <i>trainbfg</i> )	Il exige le stockage d'une approximation de la matrice Hessienne et nécessite plus de calcul à chaque itération que les algorithmes de gradients conjugués, mais possède habituellement une convergence plus rapide.
Sécante à un pas ( <i>trainoss</i> )	Cet algorithme exige moins de stockage et calcul par époque que l'algorithme BFGS. On peut considérer cela un compromis entre des algorithmes de quasi-Newton complets et des algorithmes de gradients conjugués.
<b>Levenberg-Marquardt</b>	
Levenberg-Marquardt ( <i>trainlm</i> )	C'est l'algorithme d'apprentissage le plus rapide pour les réseaux de taille modérée. Il a la caractéristique de réduction de mémoire pour l'utilisation quand l'échantillon d'apprentissage est grand.
<b>Régularisation</b>	
Régularisation Bayésienne ( <i>trainbr</i> )	Mise à jour des poids et des biais selon l'optimisation de Levenberg-Marquardt. Il réduit au minimum une combinaison d'erreurs quadratiques et des poids et détermine ensuite la combinaison correcte afin de produire un réseau avec une capacité de généralisation meilleure. Ce processus est appelé la régularisation Bayésienne. Il réduit la difficulté de déterminer l'architecture de réseau optimum.

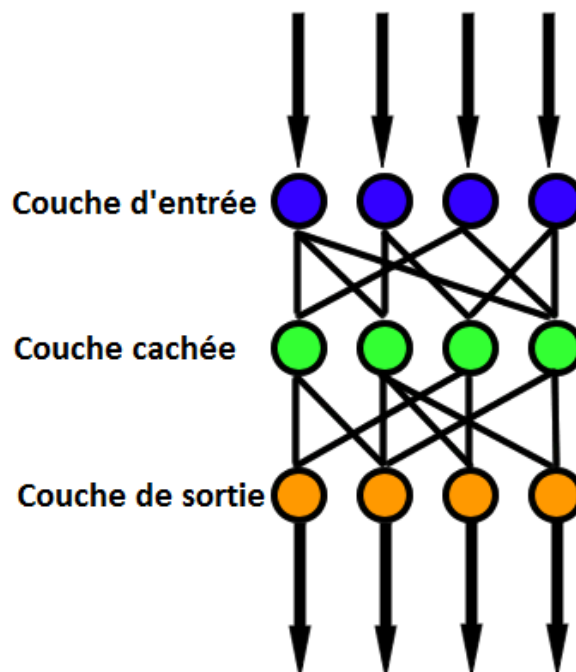
## 4.7 Les différents types de RNA [57]

Si l'on désire classifier les réseaux de neurones, on peut, dans un premier temps les regrouper en deux grandes familles, à savoir les réseaux de neurones *non bouclés* et les réseaux de neurones *bouclés*.

### 4.7.1 Les réseaux de neurones non bouclés (Feedforward)

*Un réseau de neurones non bouclé réalise une (ou plusieurs) fonctions algébriques de ses entrées, par composition des fonctions réalisées par chacun de ses neurones.*

Ces réseaux dits « feedforward » sont représentés graphiquement par un ensemble de neurones "connectés" entre eux, l'information circulant des entrées vers les sorties sans "retour en arrière" ; si l'on représente le réseau comme un graphe dont les nœuds sont les neurones et les arêtes les "connexions" entre ceux-ci, le graphe d'un réseau non bouclé est *acyclique*. Le terme de "connexions" est une métaphore : dans la très grande majorité des applications, les réseaux de neurones sont des formules algébriques dont les valeurs numériques sont calculées par des programmes d'ordinateurs, non des objets physiques (circuits électroniques spécialisés) ; néanmoins, le terme de connexion, issu des origines biologiques des réseaux de neurones, est passé dans l'usage, car il est commode quoique trompeur.



**Figure 4.4 :** Schéma d'un réseau de neurones non bouclés.



### 4.7.1.1 Le perceptron

Il est possible de définir le perceptron comme étant le type de réseau de neurones le plus simple, il s'agit d'un classificateur linéaire composé uniquement d'une couche d'entrée et d'une couche de sortie.

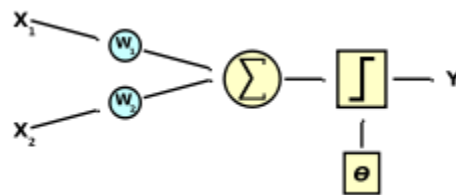


Figure 4.5 : Schéma d'un perceptron.

### 4.7.1.2 Les perceptrons multicouches (PMC) [58]

Le perceptron multicouche est un réseau orienté de neurones artificiels organisé en couches et où l'information voyage dans un seul sens, de la couche d'entrée vers la couche de sortie.

La figure (4.6) donne l'exemple d'un réseau contenant une couche d'entrée, deux couches cachées et une couche de sortie. La couche d'entrée représente toujours une couche virtuelle associée aux entrées du système. Elle ne contient aucun neurone. Les couches suivantes sont des couches de neurones. Dans l'exemple illustré, il y a trois entrées, trois neurones sur la première couche cachée, quatre neurones sur la deuxième et deux neurones sur la couche de sortie. Les sorties des neurones de la dernière couche correspondent toujours aux sorties du système.

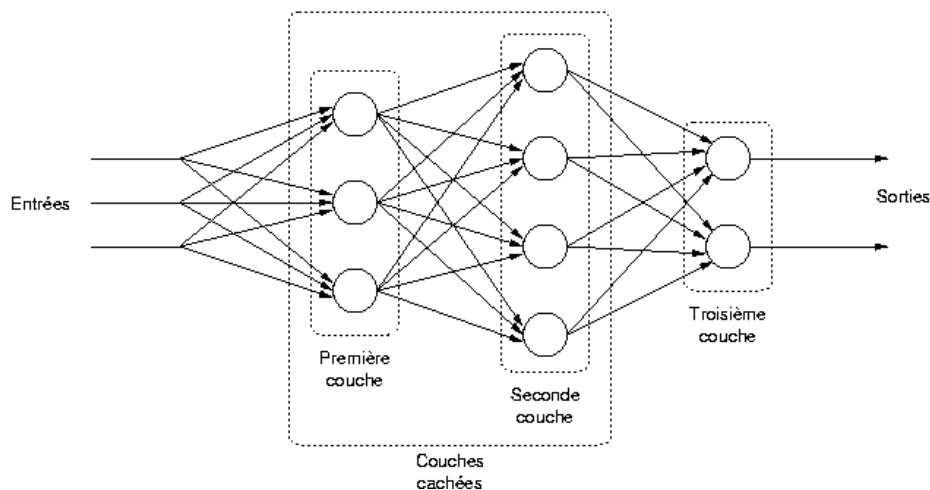


Figure 4.6 : Schéma d'un exemple de perceptron multicouche.

Dans le cas général, un perceptron multicouche peut posséder un nombre de couches quelconque et un nombre de neurones (ou d'entrées) par couche également quelconque.

Les neurones sont reliés entre eux par des connexions pondérées. Ce sont les poids de ces connexions qui gouvernent le fonctionnement du réseau et « programment » une application de l'espace des entrées vers l'espace des sorties à l'aide d'une transformation non linéaire.

La création d'un perceptron multicouche pour résoudre un problème donné passe donc par l'inférence de la meilleure application possible telle que définie par un ensemble de données d'apprentissage constituées de paires de vecteurs d'entrées et de sorties désirées. Cette inférence peut se faire, entre autre, par l'algorithme dit de rétropropagation.

Les fonctions d'activation utilisées pour ce type de réseau sont principalement des fonctions sigmoïdes.

### 4.7.1.3 Les réseaux de neurones à fonctions radiales de base (RBF)

L'idée générale des réseaux RBF dérive de la théorie d'approximation des fonctions, ces réseaux sont une architecture Feedforward puissante. Ce type de réseaux a été introduit pour la première fois par Hardy, et la théorie correspondante a été développée par Powell, ensuite, ces réseaux ont pris le terme de réseaux de neurones grâce à Broomhead et Lowe. Sans oublier les oeuvres de MOODY et DARKEN (1989) d'une part, et de POGGIO et GIROSI (1990) d'autre part. [57]

La raison de son application vient du fait que le réseau utilise des fonctions gaussiennes standard qui sont à symétrie radiale. Son apprentissage est basé sur l'algorithme K-means et l'algorithme des moindres carrés.

Les réseaux de neurones RBFs, sont principalement utilisés pour résoudre des problèmes d'approximation de fonctions dans des espaces de grandes dimensions.

Ils sont plus adaptés, en raison d'apprentissage local. Ce type d'apprentissage peut rendre le processus d'entraînement bien plus rapide que dans le cas d'un PMC, qui apprend de façon globale.

Pour des raisons de simplicité, nous a décidé de faire une petite dualité entre le réseau RBF et le PMC, en précisant les ressemblances et les différences entre les deux types de réseaux. Ce choix est justifié par la popularité des PMCs et leur vaste utilisation dans les applications industrielles. Un réseau de neurone de type RBF est un PMC spéciale, son architecture est identique à celle d'un PMC à une seule couche cachée (Figure 4.7).

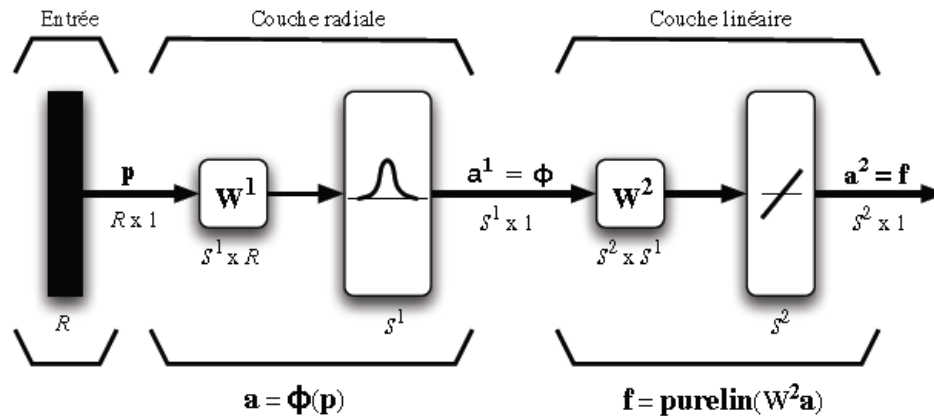


Figure 4.7 : Schéma d'un réseau de neurones type RBF.

#### 4.7.1.4 Comparaison entre RBF et PMC

##### Différences :

- **Le nombre de couches cachées :** Fixé à une seule dans le cas des réseaux RBF, ce nombre peut varier selon les cas étudiés avec l'utilisation des PMC, afin d'obtenir plus de précision.
- **La fonction d'activation :** Le réseau RBF utilise toujours une fonction dite à base radiale centrée d'un point et munie d'un rayon (fonction gaussienne).
- **Les poids synaptiques :** Les poids entre la couche d'entrée et la couche cachée dans les modèles neuronaux de type RBF sont toujours d'une valeur d'unité, c'est-à-dire que l'information inscrite sur la couche d'entrée sera retransmise sans distorsion vers les neurones de la couche cachée.

##### Similitudes :

- **La fonction de sortie :** Généralement une simple fonction linéaire qui renvoie une sommation pondérée des valeurs calculées par les neurones de la couche cachée. Bien sûr, ce n'est pas toujours le cas, parfois l'utilisation d'autres fonctions pourrait être plus adéquate dans un problème donné.
- **Le sens des connexions :** Les deux réseaux sont de type Feedforward, les connexions suivent le même sens et ne sont pas récurrentes. Chaque neurone est entièrement connecté aux neurones de la couche suivante.
- **L'apprentissage :** L'apprentissage supervisé est utilisé aussi bien pour les RBF que pour les PMC pour le calcul des poids.

**4.7.2 Les réseaux de neurones bouclés (Feedback)**

Un réseau de neurone est donc dit bouclé ou récurrent lorsque des sorties de neurones d'une couche sont connectées aux entrées d'une couche d'indice inférieur. Autrement dit, lorsqu'on se déplace dans le réseau en suivant le sens des connexions, il est possible de trouver au moins un chemin qui revient à son point de départ.

La sortie d'un neurone du réseau peut donc être fonction d'elle-même ; cela n'est évidemment concevable que si la notion de temps est explicitement prise en considération. Ainsi, à chaque connexion d'un réseau de neurones bouclé est attachée, outre un poids comme pour les réseaux non bouclé, un retard, multiple entier de l'unité de temps choisie.

Les réseaux de neurones bouclés les plus couramment utilisés sont les cartes auto-organisatrices de Kohonen et les mémoires associatives de Hopfield. Ces deux types de réseaux sont utilisés respectivement pour le codage d'informations et l'optimisation d'images.

Le tableau suivant récapitule les différents types de réseaux de neurones ainsi que leurs domaines d'utilisations respectifs :

	<b>Types de réseaux</b>	<b>Domaines d'application</b>
<b>Feed-Forward</b>	Perceptron monocouche	– Classification linéaire.
	PMC	– Classification non linéaire. – Approximation de fonction. – Contrôle. – Reconnaissance de formes et de paroles.
	RBF	– Classification non linéaire. – Approximation de fonction. – Contrôle. – Reconnaissance de formes et de paroles.
<b>Feed-Back</b>	Cartes auto-organisatrices	– Projection non linéaire des données. – Compression des données.
	Mémoires associatives	– Problèmes d'optimisation. – Reconnaissance de formes et de paroles.

**Tableau 4.3 :** Domaines d'utilisation des différents types de RNA.



## Chapitre 5 : Architecture et résultats de modélisation

## **5.1 Choix de l'architecture**

Dans un premier temps, nous parlerons de la démarche suivie quant au choix de l'architecture globale des réseaux en précisant les différents réglages relatifs à chaque réseau de neurone utilisé.

Nous aborderons ensuite la partie pratique où l'on utilisera les RNA pour la modélisation.

Il est avant tout nécessaire de préciser qu'il n'existe pas de méthode prédéfinie permettant de trouver le model neuronal optimal pour la résolution d'un problème d'ingénierie donné.

On peut toutefois résumer les principaux éléments à définir comme suit :

- Le type de réseau.
- La structure du réseau (nombre de couches cachées, nombre de neurones par couche cachée).
- Les fonctions d'activation.
- L'algorithme d'apprentissage.

### **5.1.1 Choix du type de réseau**

Les deux types de réseaux de neurones de type feedforward préconisés pour l'approximation de fonctions sont les Perceptron Multicouches (PMC) et les réseaux à Fonction Radiale de Base (RBF).

Nous avons choisi d'utiliser des réseaux PMC en raison de la nécessité d'utiliser des fonctions d'activation de type sigmoïde (alors que les fonctions utilisées dans les réseaux RBF sont de type gaussiennes) ainsi que pour pouvoir optimiser nos résultats en utilisant plus d'une couche cachée, chose impossible avec les réseaux à fonction radiale de base.

Il est également à noter que les perceptrons multicouches nécessitent un nombre de paramètres réduit par rapport aux RBF.

### **5.1.2 Choix de la structure du réseau**

Le choix de la structure d'un réseau de neurones se résume en la détermination de deux paramètres : le nombre de couches cachées et le nombre de neurones compris dans chaque couche.

La détermination du premier paramètre a été effectuée par expérimentation. En effectuant les premières simulations sur MATLAB à l'aide d'une seule couche cachée, les résultats obtenus étaient relativement bons, mais nécessitaient de grands nombres de neurones. Nous avons donc étendu notre architecture à deux couches cachées puis trois, ce qui nous a permis d'une part d'optimiser la mémoire utilisée (réduction du nombre de neurones) et d'autre part d'avoir une plus grande précision dans nos résultats.

Quant au nombre de neurones composants chaque couche cachée, toutes nos recherches bibliographiques nous ont conduits à la même conclusion, à savoir qu'il fallait procéder par tâtonnements afin de trouver le nombre optimal de neurones, garantissant des résultats d'une précision appréciable.

Dans le but de contourner ce problème qui aurait conduit à une perte de temps considérable, nous avons alors élaboré sur MATLAB un programme qui crée et teste les réseaux de neurones correspondant à toutes les combinaisons de nombre de neurones par couche, jusqu'à une borne supérieure déterminée par l'utilisateur.

Notre fonction a donc effectué 400 essais pour chaque simulation, afin de calculer des réseaux de neurones contenant au maximum 30 neurones pour chaque couche.

L'erreur sur la simulation de chaque réseau est calculée par la méthode des moindres carrés (en anglais Mean Squared Error, fonction *mse* sur MATLAB) est ensuite stockée. La comparaison entre ces valeurs nous fournira donc la combinaison optimale de neurones sur les différentes couches cachées de notre réseau.

L'algorithme utilisé est disponible en annexe.

### 5.1.3 Choix des fonctions d'activation

Dans le cadre d'une approximation de fonction non linéaire, les fonctions d'activation utilisées dans les couches cachées sont de type sigmoïde. Ceci a restreint notre recherche à deux fonctions : logarithme sigmoïde (*logsig*) et tangente sigmoïde (*tansig*).

Notre choix s'est porté sur la fonction *tansig* car elle produit des valeurs positives et négatives contrairement au *logsig*, ce qui permet d'avoir un apprentissage plus rapide.

Quant à la couche de sortie, la fonction d'activation utilisée est linéaire (*purelin*).

### 5.1.4 Choix de l'algorithme d'apprentissage

Les algorithmes d'apprentissage utilisés pour la résolution de problèmes d'approximation ne sont en fait que des algorithmes d'optimisation, le but étant de trouver les valeurs optimales des poids synaptiques.

Nous avons utilisé dans notre étude l'un des algorithmes les plus utilisés pour ce type de problèmes qui est celui de retro propagation de l'erreur. Cet algorithme comprend deux étapes :

- La première étape commence par l'initialisation des poids. Le signal se déplace ensuite de l'entrée vers la sortie et aboutit à un résultat, forcément erroné car à ce niveau, les poids restent inchangés. L'erreur à la sortie de tous les neurones est enfin calculée.
- Dans la deuxième étape, le signal se propage dans le sens inverse, c'est-à-dire de la couche de sortie vers celle d'entrée, d'où le nom de « retro propagation ». Au niveau de chaque neurone, le gradient de l'erreur est calculé pour permettre la correction des

pois selon la règle Delta dont nous avons parlé dans le chapitre précédent de ce document.

Ce processus itératif converge en fin de compte vers des erreurs très faibles, donnant des résultats satisfaisant, comme nous le verrons plus loin.

Il existe plusieurs classes d'algorithmes de retro propagation, selon la méthode d'optimisation. Pour les réseaux de taille modérée comme le notre, l'utilisation de l'algorithme de Levenberg-Marquardt est préconisée, c'est donc sur celui-ci que notre choix s'est porté.

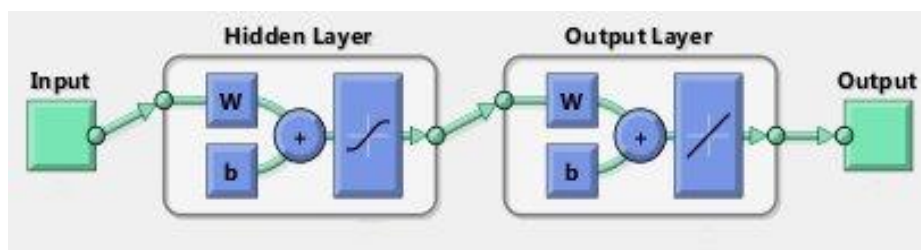
Nous présentons à présent les résultats obtenus pour la simulation sur les différentes propriétés.

Il faut d'abord noter que nous avons procédé à deux types de simulation :

-La première consiste à mettre en place un réseau de neurones pour chaque propriété. C'est-à-dire que pour chaque propriété étudiée, on aura deux variables d'entrées qui sont la température d'ébullition et la densité, et une seule sortie qui est la propriété étudiée.

D'une manière générale, pour les 14 réseaux de neurones mis au point (un pour chaque propriété), nous n'avons besoin que d'une seule couche cachée, et le nombre de neurones par couche cachée varie de 2 à 20 selon la propriété étudiée. Dans la plupart des simulations, le nombre de neurones optimal était de quatre.

Le schéma ci-dessous représente l'architecture du réseau de neurones utilisé dans ce cas -sans tenir compte du nombre de neurones dans la couche cachée, car recalculé selon le cas étudié pour avoir des résultats optimaux.



**Figure 5.1** : Architecture générale du RNA à une couche cachée utilisé dans la 1<sup>ère</sup> simulation

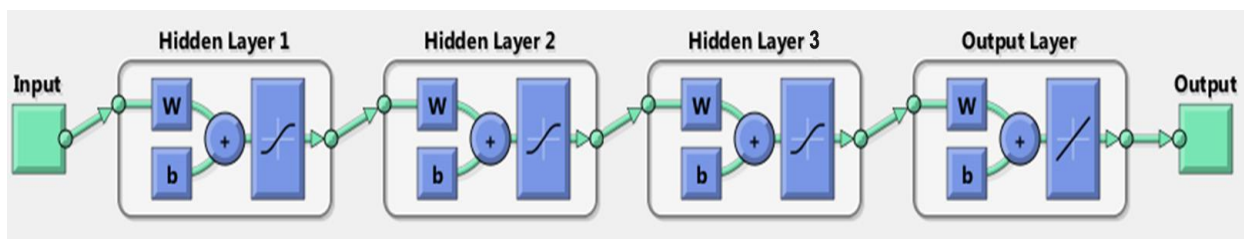
-Pour la deuxième simulation, nous avons choisi de mettre en place un seul réseau de neurones pour les 14 propriétés, c'est-à-dire qu'on aura un réseau de neurones à deux entrées (température d'ébullition et densité) et 14 sorties. Pour ce cas, le réseau de neurones optimal qui a été mis au point contient 3 couches cachées et 53 neurones répartis de la façon suivant :

- 15 neurones dans la première couche cachée.
- 25 neurones dans la deuxième couche cachée.
- 23 neurones dans la troisième couche cachée.



Le schéma suivant représente l'architecture globale du réseau de neurones utilisé dans ce cas.

Type de Réseau	Algorithme d'apprentissage	Couche d'entrée	Couches cachées		Couche de sortie	
		Nombre d'entrées	Nombre de neurones	Fonction d'activation	Nombre de sorties	Fonction d'activation
FeedForward Perceptron Multicouches	Retro propagation du gradient Optimisation Levenberg-Marquardt	2	53	Tangente sigmoïde ( <i>tansig</i> )	14	Linéaire ( <i>purelin</i> )



**Figure 5.2 :** Architecture du réseau de neurones commun utilisé (2<sup>ème</sup> cas).

Il est à noter que pour une bonne capacité de généralisation, il est préférable d'avoir une base de données riche afin d'obtenir une bonne base d'apprentissage. C'est pour cela que nous avons choisi de faire la modélisation sur les fractions étroites qui sont au nombre de 50 plutôt que sur les fractions larges, même si nous avons plus de résultats expérimentaux sur ces dernières.

De même, il est judicieux d'avoir des données étalées afin de permettre au réseau de neurones de simuler la loi de comportement dans la totalité de la plage étudiée. C'est pour cela que nous avons sélectionné nous même la base d'entraînement sur tout le spectre des données (fractions légères, moyennes et lourdes).

## 5.2 Résultats de simulation

### 1<sup>er</sup> cas : Utilisation de réseaux de neurones indépendants

#### Indice de réfraction

Caractéristiques du réseau

Nombre de neurones dans la couche cachée : 20

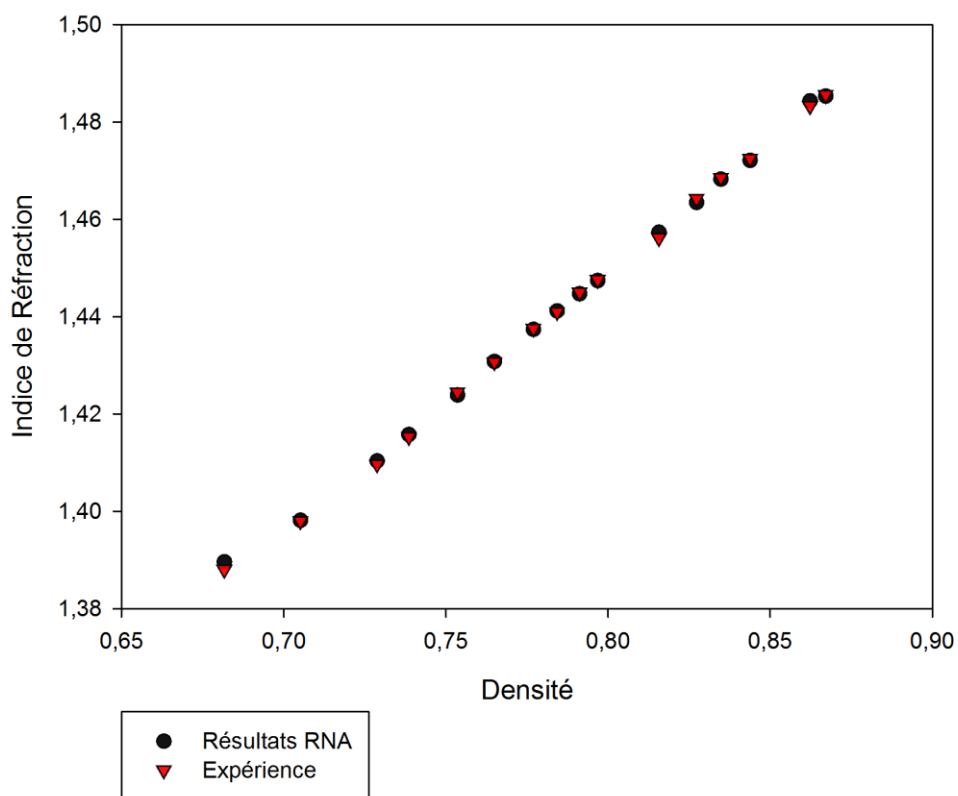
Base d'entraînement : 34 fractions

Base de Test : 16 fractions

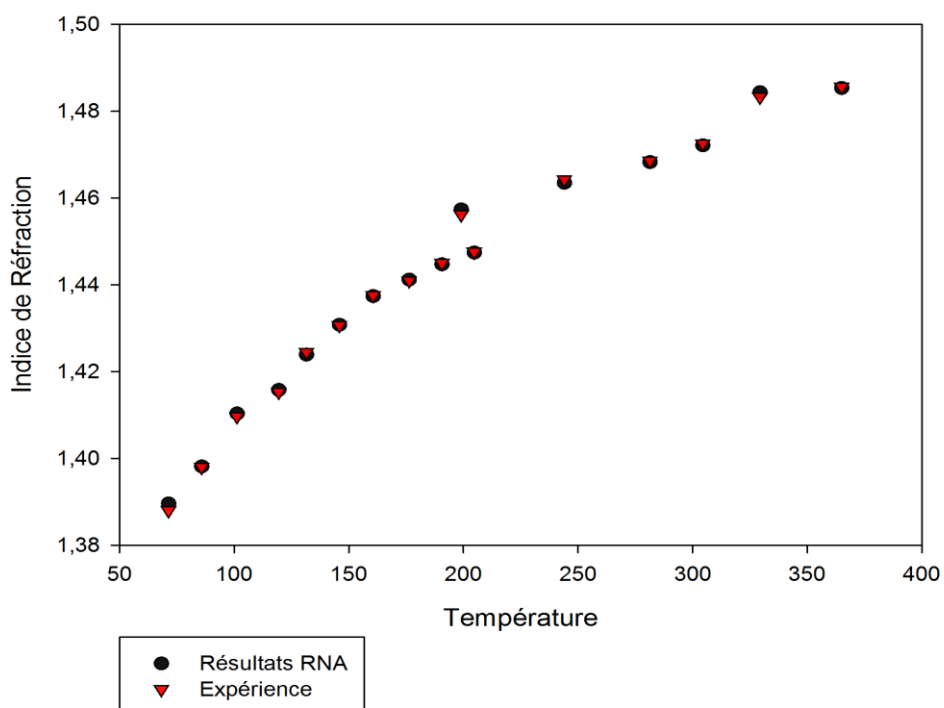
Résultats obtenus sur la base de test :

Fractions pétrolières	n (Données)	n (RNA)	AAD (%)
FP N°3	1,3880	1,3896	1,18E-01
FP N°6	1,3980	1,3982	1,18E-02
FP N°9	1,4097	1,4104	4,70E-02
FP N°12	1,4153	1,4158	3,40E-02
FP N°15	1,4245	1,4239	4,02E-02
FP N°18	1,4307	1,4308	7,13E-03
FP N°21	1,4376	1,4374	1,22E-02
FP N°24	1,4410	1,4412	1,43E-02
FP N°27	1,4450	1,4447	1,85E-02
FP N°30	1,4476	1,4474	1,04E-02
FP N°33	1,4562	1,4574	7,97E-02
FP N°36	1,4643	1,4635	5,43E-02
FP N°39	1,4686	1,4683	2,22E-02
FP N°42	1,4725	1,4721	2,44E-02
FP N°45	1,4833	1,4844	7,25E-02
FP N°48	1,4856	1,4853	1,79E-02
		AAD Moyenne (%)	3,65E-02

**Tableau 5.1** : Ecart enregistré par simulation RNA sur l'indice de réfraction.



**Figure 5.3 :** Variation de l'indice de réfraction en fonction de la densité.



**Figure 5.4 :** Variation de l'indice de réfraction en fonction de la température d'ébullition.

### Facteur de caractérisation de Watson Kuop

Caractéristiques du réseau

Nombre de neurones dans la couche cachée : 20

Base d'entraînement : 34 fractions

Base de Test : 16 fractions

Résultats obtenus sur la base de test :

Fractions pétrolières	Kuop (Données)	Kuop (RNA)	AAD (%)
FP N°3	12,46	12,51	3,65E-01
FP N°6	12,27	12,26	1,01E-01
FP N°9	12,03	12,03	3,57E-02
FP N°12	12,08	12,06	1,34E-01
FP N°15	11,95	11,94	8,13E-02
FP N°18	11,90	11,9	1,29E-02
FP N°21	11,87	11,85	1,51E-01
FP N°24	11,88	11,88	1,84E-02
FP N°27	11,91	11,9	5,37E-02
FP N°30	11,94	11,95	5,40E-02
FP N°33	11,82	11,81	8,12E-02
FP N°36	11,86	11,87	1,19E-01
FP N°39	11,99	11,98	9,29E-02
FP N°42	12,06	12,06	2,13E-02
FP N°45	12,02	12	1,52E-01
FP N°48	12,12	12,11	9,87E-02
		ADD Moyenne (%)	9,83E-02

**Tableau 5.2** : Ecart enregistrés par simulation RNA sur le Kuop.

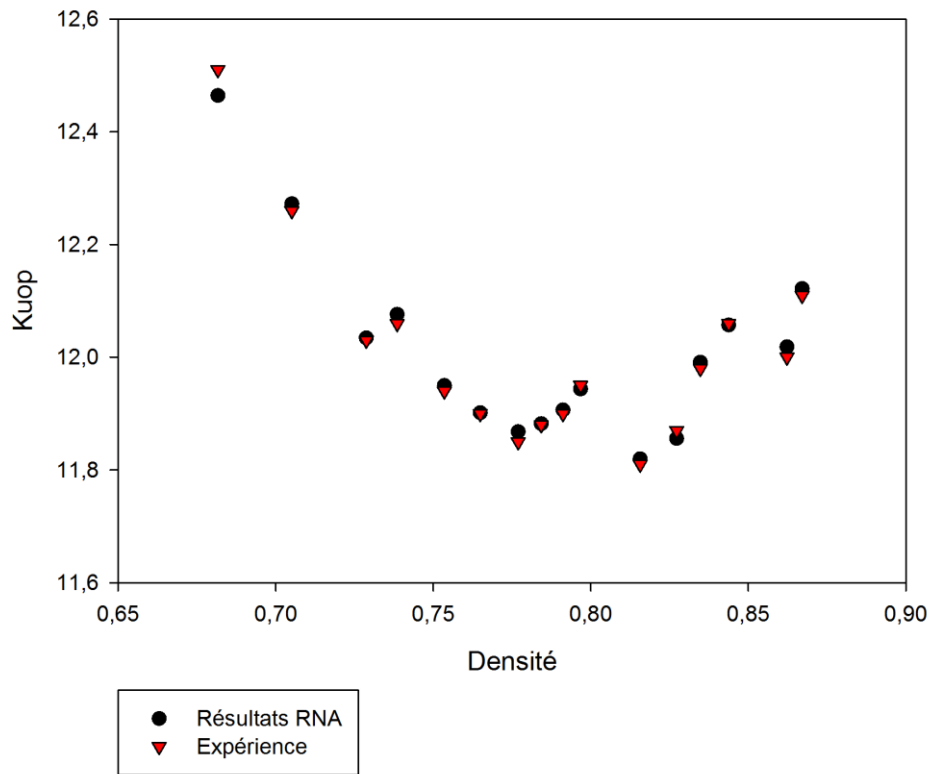


Figure 5.5 : Variation du facteur de caractérisation Kuop en fonction de la densité.

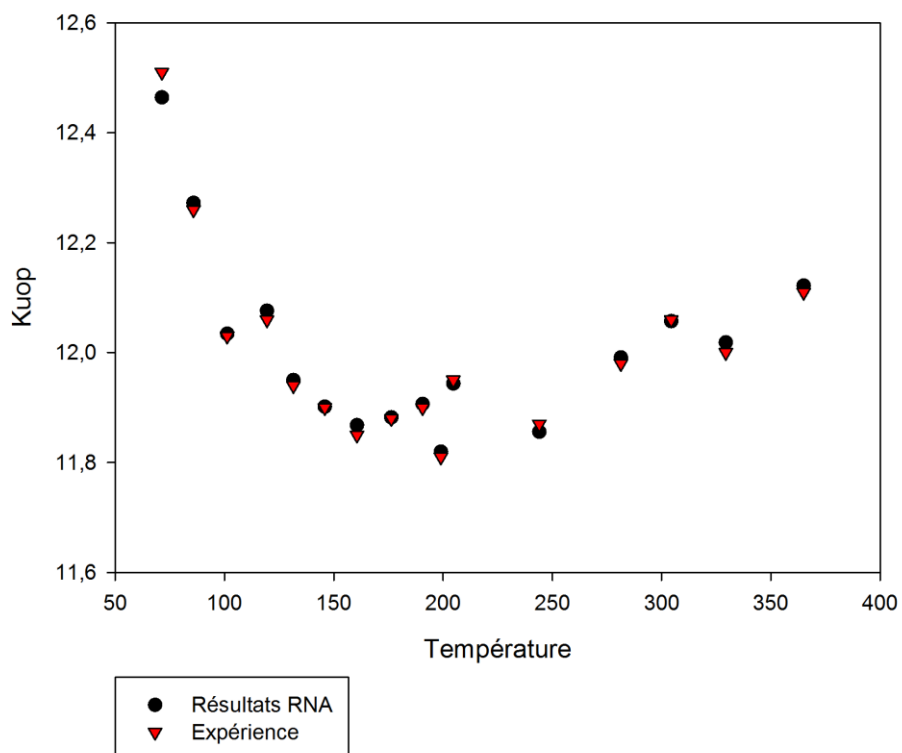


Figure 5.6 : Variation du facteur de caractérisation Kuop en fonction de la température d'ébullition.

---

**Masse Molaire**

Caractéristiques du réseau

Nombre de neurones dans la couche cachée : 2

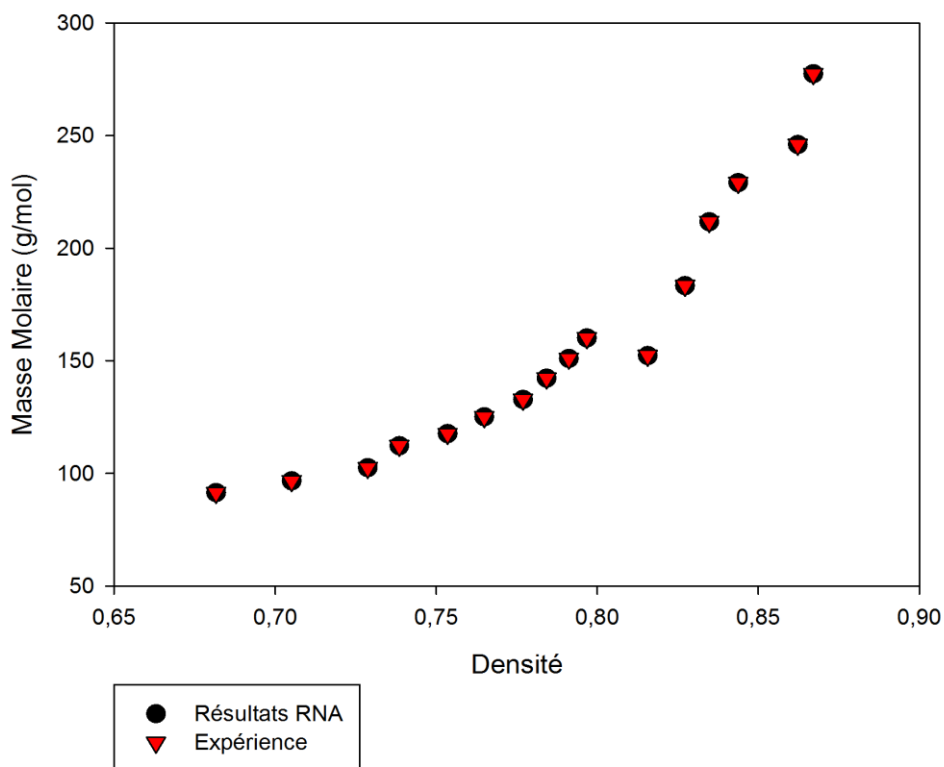
Base d'entraînement : 34 fractions

Base de Test : 16 fractions

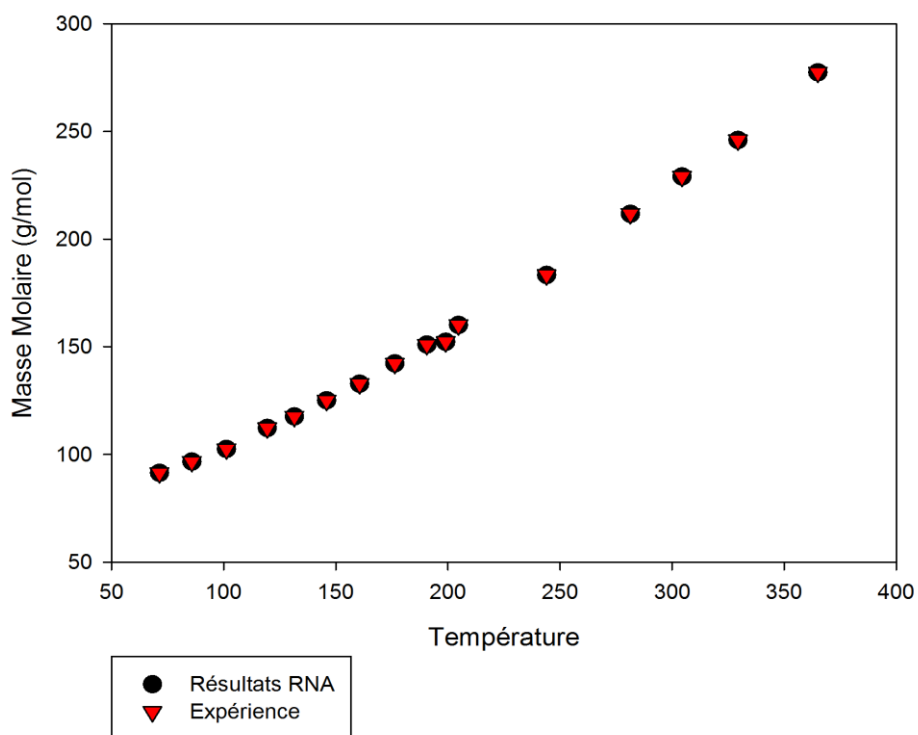
Résultats obtenus sur la base de test :

Fractions pétrolières	M (Données) (g/mol)	M (RNA) (g/mol)	AAD (%)
FP N°3	91,44	91,44	7,20E-04
FP N°6	96,68	96,69	1,80E-02
FP N°9	102,52	102,54	2,15E-02
FP N°12	112,30	112,30	4,43E-04
FP N°15	117,61	117,60	4,67E-03
FP N°18	125,09	125,07	9,61E-03
FP N°21	132,79	132,77	1,17E-02
FP N°24	142,24	142,23	7,57E-03
FP N°27	151,01	151,01	1,46E-03
FP N°30	160,12	160,13	6,86E-03
FP N°33	152,28	152,27	5,48E-03
FP N°36	183,42	183,43	4,17E-03
FP N°39	211,80	211,82	1,12E-02
FP N°42	229,13	229,15	5,44E-03
FP N°45	246,04	246,00	1,88E-02
FP N°48	277,46	277,46	1,15E-03
		ADD Moyenne (%)	8,04E-03

**Tableau 5.3 :** Ecarts enregistrés par simulation RNA sur la masse molaire.



**Figure 5.7 :** Variation de la masse molaire en fonction de la densité.



**Figure 5.8 :** Variation de la masse molaire en fonction de la température d'ébullition.

## Température Critique

Caractéristiques du réseau

Nombre de neurones dans la couche cachée : 4

Base d'entraînement : 34 fractions

Base de Test : 16 fractions

Résultats obtenus sur la base de test :

Fractions pétrolières	Tc (Données) (K)	Tc (RNA) (K)	AAD (%)
FP N°3	513,99	513,99	3,69E-04
FP N°6	533,04	533,05	1,51E-03
FP N°9	552,99	552,99	3,92E-04
FP N°12	572,23	572,22	1,19E-03
FP N°15	586,93	586,93	7,60E-06
FP N°18	602,75	602,75	6,04E-05
FP N°21	618,90	618,90	4,48E-05
FP N°24	634,53	634,53	1,53E-05
FP N°27	648,65	648,65	2,27E-05
FP N°30	662,08	662,08	3,84E-05
FP N°33	662,74	662,74	4,86E-04
FP N°36	703,53	703,53	7,16E-06
FP N°39	735,37	735,37	5,89E-05
FP N°42	756,08	756,08	3,26E-05
FP N°45	781,42	781,41	1,86E-04
FP N°48	809,28	809,28	9,61E-08
		ADD Moyenne (%)	2,77E-04

**Tableau 5.4** : Ecart enregistrés par simulation RNA sur la température critique.



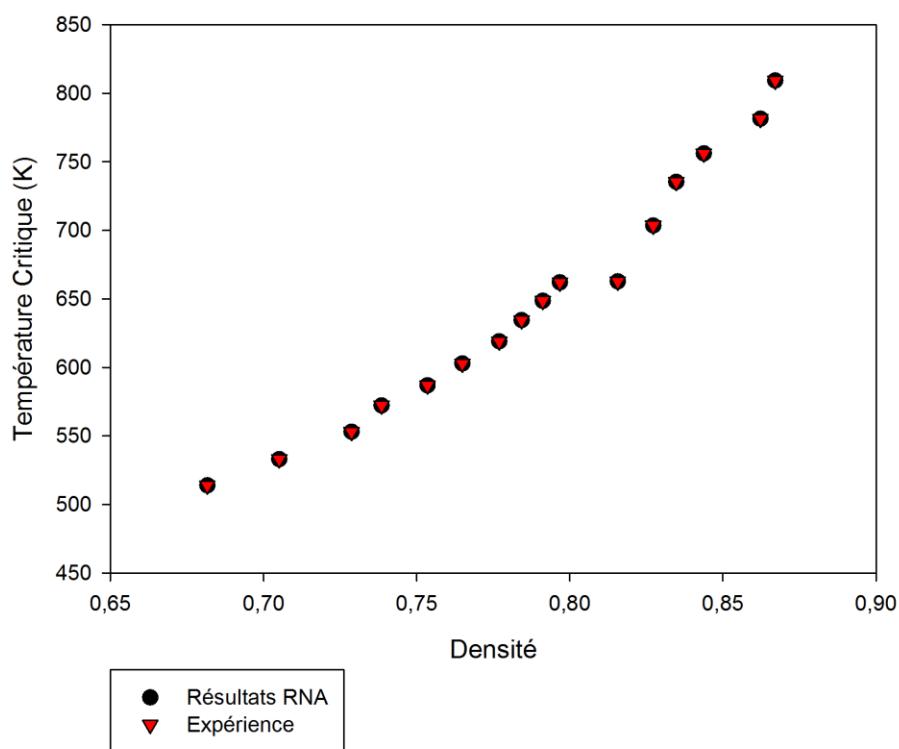


Figure 5.9 : Variation de la température critique en fonction de la densité.

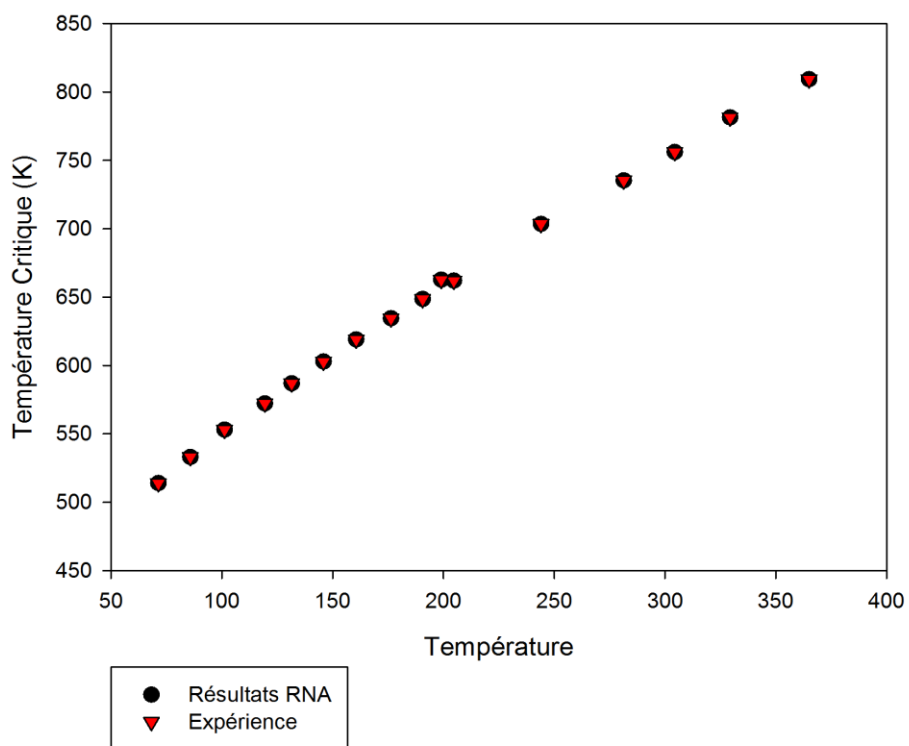


Figure 5.10 : Variation de la température critique en fonction de la température d'ébullition.

---

### Pression Critique

Caractéristiques du réseau

Nombre de neurones dans la couche cachée : 4

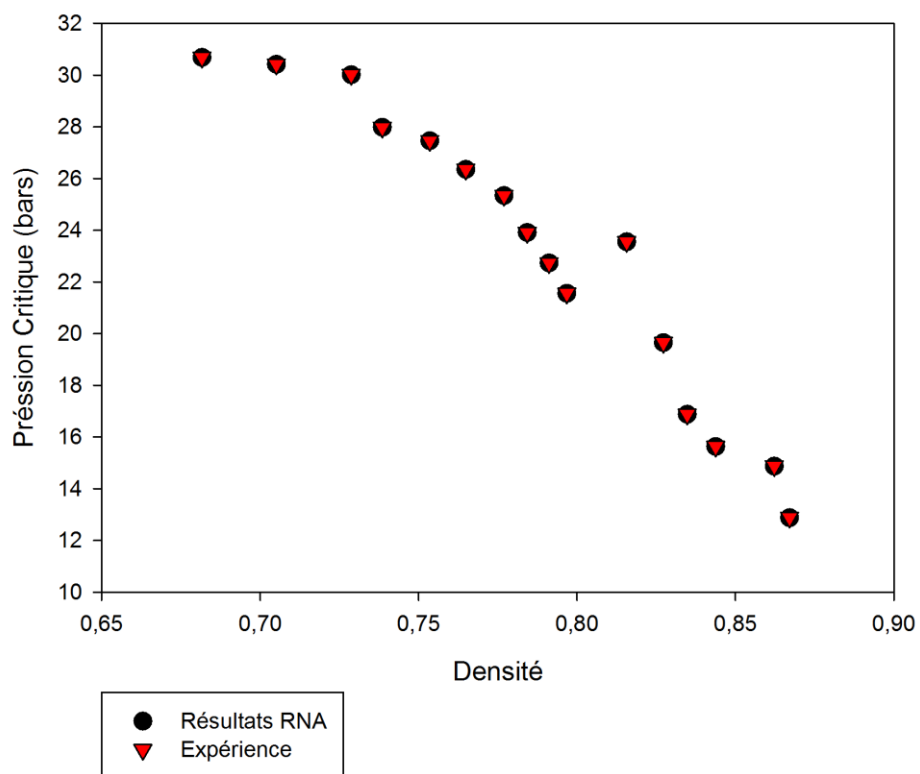
Base d'entraînement : 34 fractions

Base de Test : 16 fractions

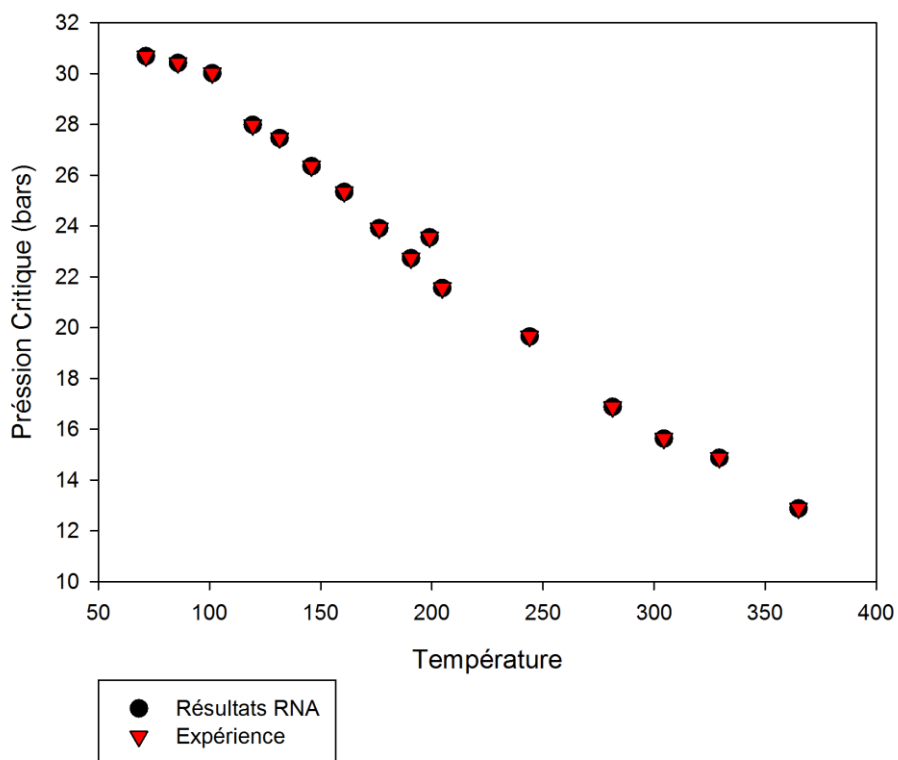
Résultats obtenus sur la base de test :

Fractions pétrolières	Pc (Données) (bars)	Pc (RNA) (bars)	AAD (%)
FP N°3	30,68	30,68	2,21E-03
FP N°6	30,41	30,41	2,38E-03
FP N°9	30,01	30,02	1,85E-02
FP N°12	27,98	27,98	4,44E-03
FP N°15	27,46	27,46	4,89E-04
FP N°18	26,35	26,35	6,36E-04
FP N°21	25,34	25,34	2,30E-03
FP N°24	23,91	23,91	1,94E-03
FP N°27	22,73	22,73	1,89E-04
FP N°30	21,56	21,56	5,30E-03
FP N°33	23,55	23,55	4,62E-03
FP N°36	19,65	19,65	3,66E-03
FP N°39	16,87	16,87	5,49E-03
FP N°42	15,63	15,63	5,29E-03
FP N°45	14,87	14,88	1,72E-02
FP N°48	12,88	12,88	1,48E-02
		ADD Moyenne (%)	5,59E-03

**Tableau 5.5 :** Ecarts enregistrés par simulation RNA sur la pression critique.



**Figure 5.11 :** Variation de la pression critique en fonction de la densité.



**Figure 5.12 :** Variation de la pression critique en fonction de la température d'ébullition.

## Volume Critique

Caractéristiques du réseau

Nombre de neurones dans la couche cachée : 4

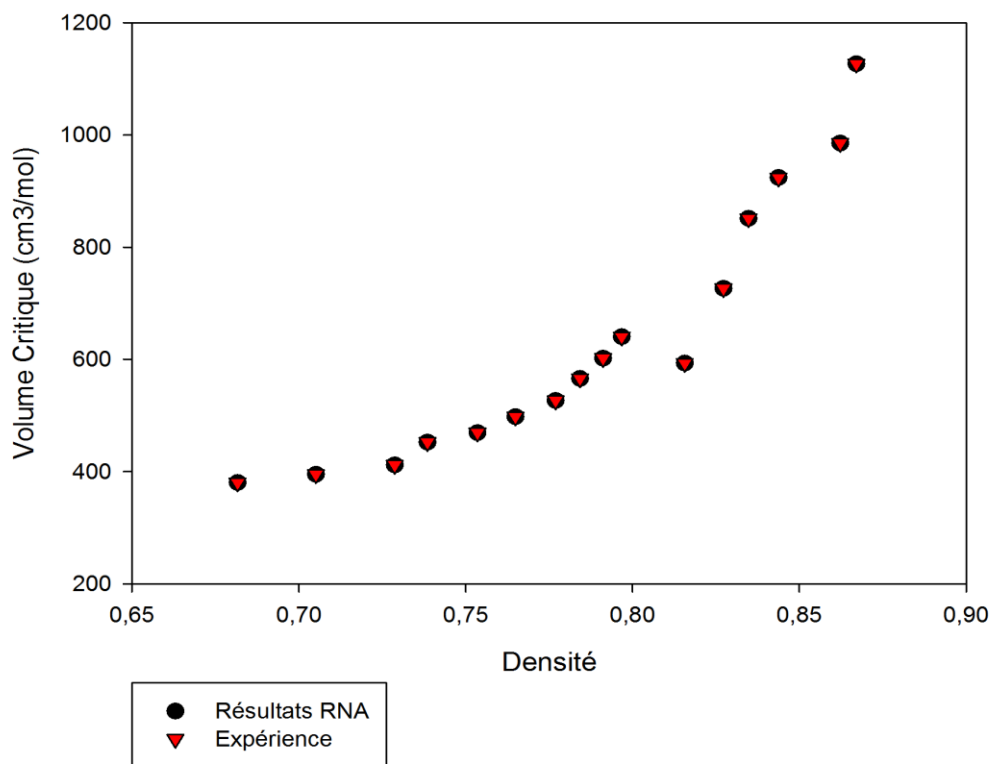
Base d'entraînement : 34 fractions

Base de Test : 16 fractions

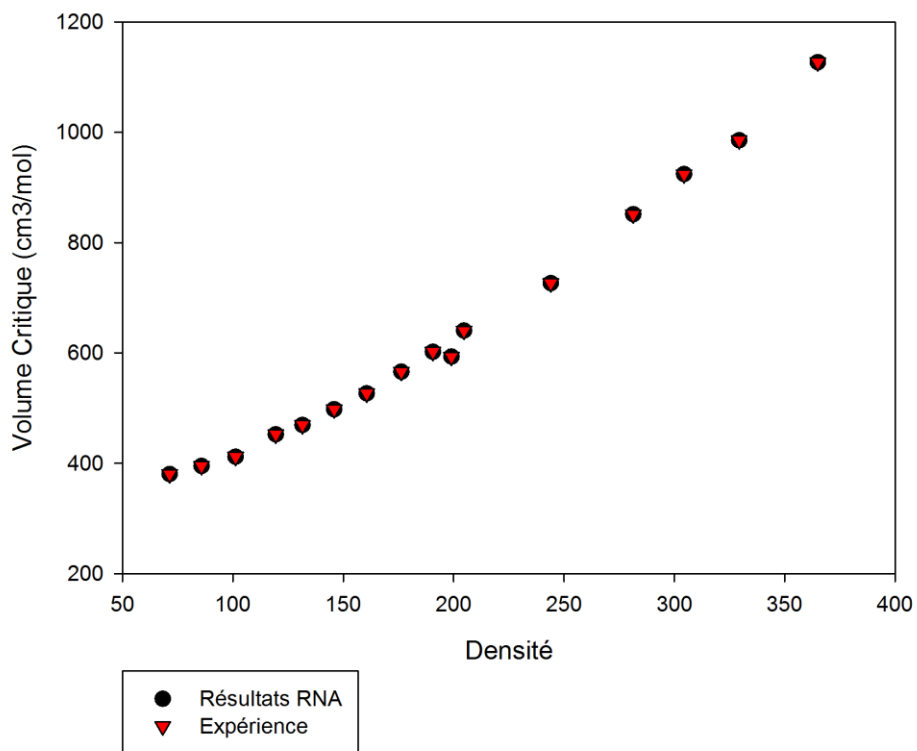
Résultats obtenus sur la base de test :

Fractions pétrolières	Vc (Données) (cm <sup>3</sup> /mol)	Vc (RNA) (cm <sup>3</sup> /mol)	AAD (%)
FP N°3	380,64	380,64	7,49E-04
FP N°6	395,14	395,14	9,99E-06
FP N°9	411,84	411,84	1,00E-03
FP N°12	452,38	452,39	1,59E-03
FP N°15	469,51	469,51	5,27E-04
FP N°18	497,99	498,00	4,31E-04
FP N°21	526,81	526,81	6,61E-04
FP N°24	565,96	565,96	4,30E-05
FP N°27	602,12	602,12	1,74E-04
FP N°30	640,55	640,55	2,96E-05
FP N°33	593,38	593,38	5,32E-04
FP N°36	726,86	726,86	3,29E-04
FP N°39	851,50	851,55	5,99E-03
FP N°42	924,26	924,23	2,96E-03
FP N°45	985,51	985,72	2,08E-02
FP N°48	1127,09	1127,06	2,89E-03
		ADD Moyenne (%)	2,42E-03

**Tableau 5.6 :** Ecarts enregistrés par simulation RNA sur le volume critique.



**Figure 5.13 :** Variation du volume critique en fonction de la densité.



**Figure 5.14 :** Variation du volume critique en fonction de la température d'ébullition.

---

**Viscosité à 100°F**

Caractéristiques du réseau

Nombre de neurones dans la couche cachée : 4

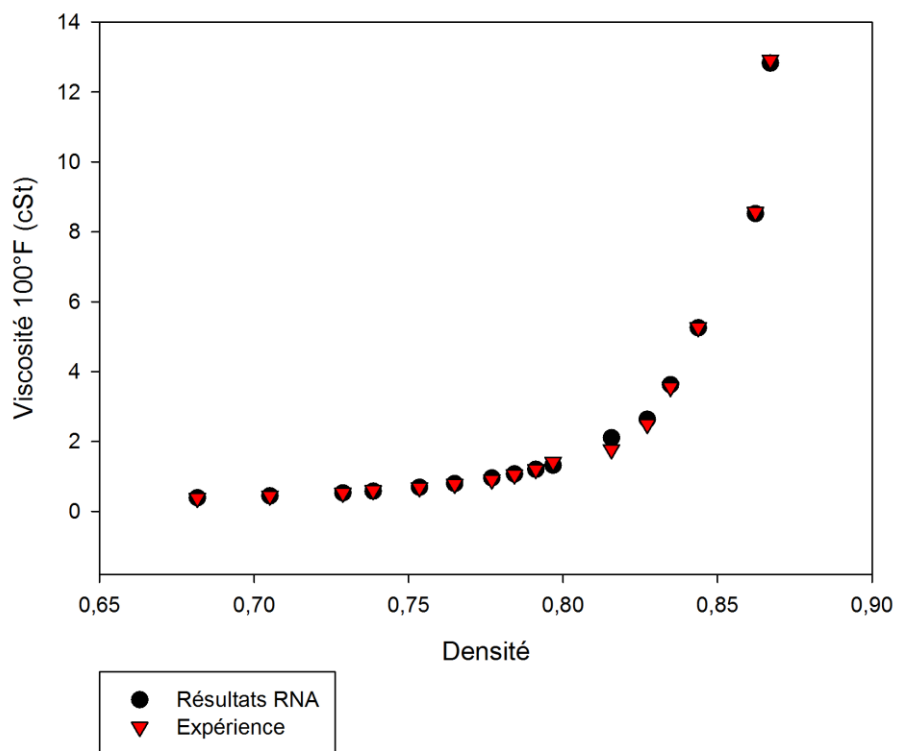
Base d'entraînement : 34 fractions

Base de Test : 16 fractions

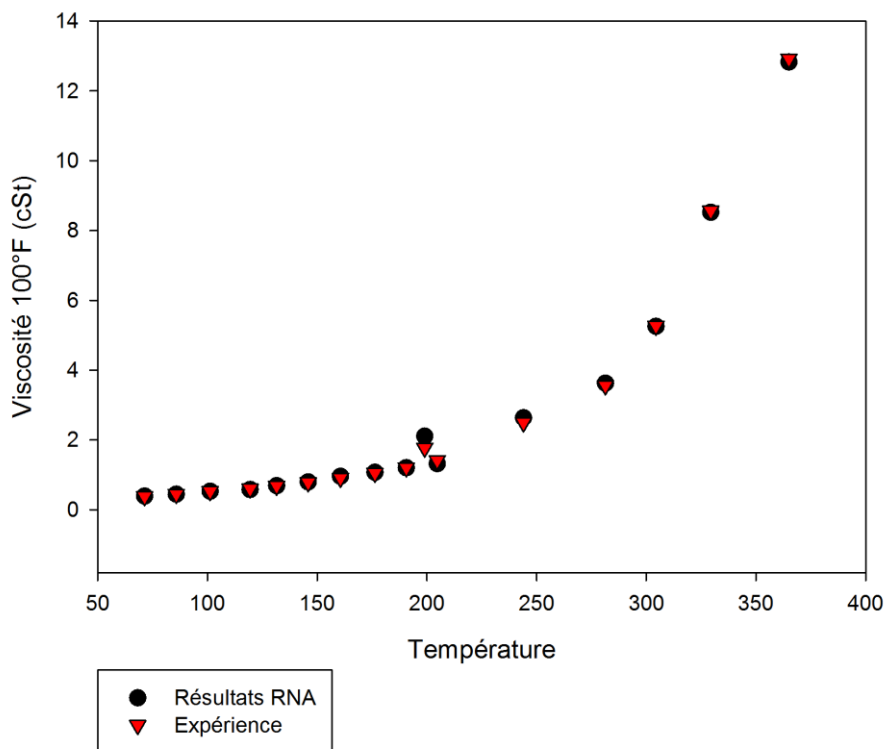
Résultats obtenus sur la base de test :

Fractions pétrolières	$\mu_{100}$ (Données) (cSt)	$\mu_{100}$ (RNA) (cSt)	AAD (%)
FP N°3	0,392	0,384	1,92E+00
FP N°6	0,444	0,449	1,12E+00
FP N°9	0,532	0,530	4,24E-01
FP N°12	0,581	0,603	3,60E+00
FP N°15	0,689	0,685	4,77E-01
FP N°18	0,799	0,784	1,89E+00
FP N°21	0,959	0,908	5,32E+00
FP N°24	1,072	1,050	2,10E+00
FP N°27	1,202	1,209	6,02E-01
FP N°30	1,320	1,417	6,81E+00
FP N°33	2,110	1,776	1,58E+01
FP N°36	2,635	2,496	5,29E+00
FP N°39	3,624	3,560	1,77E+00
FP N°42	5,254	5,267	2,57E-01
FP N°45	8,521	8,565	5,05E-01
FP N°48	12,824	12,919	7,39E-01
		ADD Moyenne (%)	3,04E+00

**Tableau 5.7** : Ecart enregistrés par simulation RNA sur la viscosité à 100°F.



**Figure 5.15 :** Variation de la viscosité à 100°F en fonction de la densité.



**Figure 5.16 :** Variation de la viscosité à 100°F en fonction de la température d'ébullition.

---

**Viscosité 210°F**

Caractéristiques du réseau

Nombre de neurones dans la couche cachée : 4

Base d'entraînement : 34 fractions

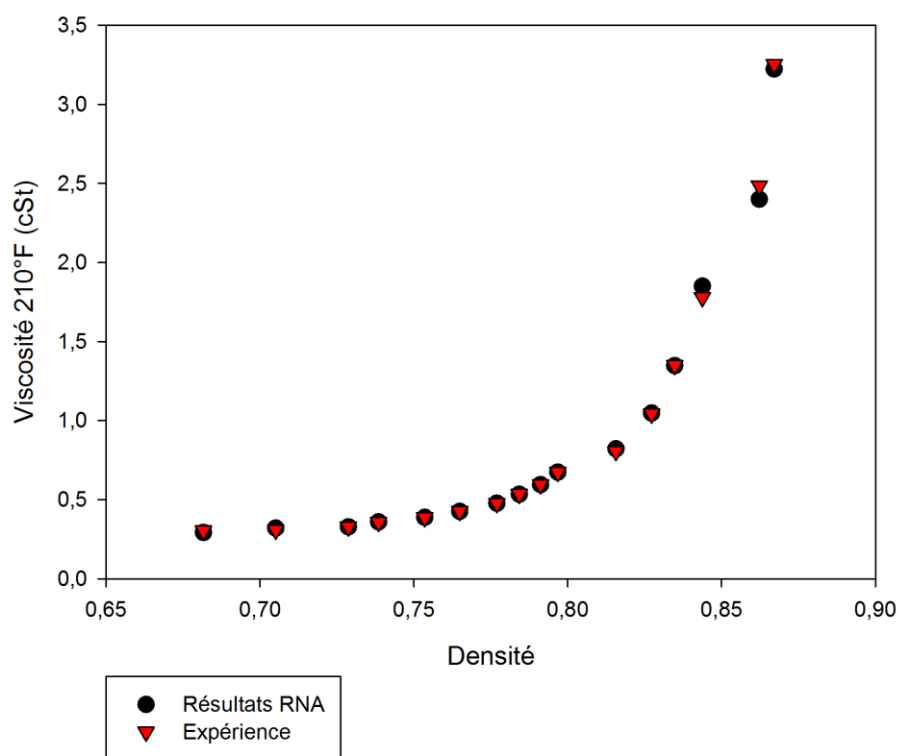
Base de Test : 16 fractions

Résultats obtenus sur la base de test :

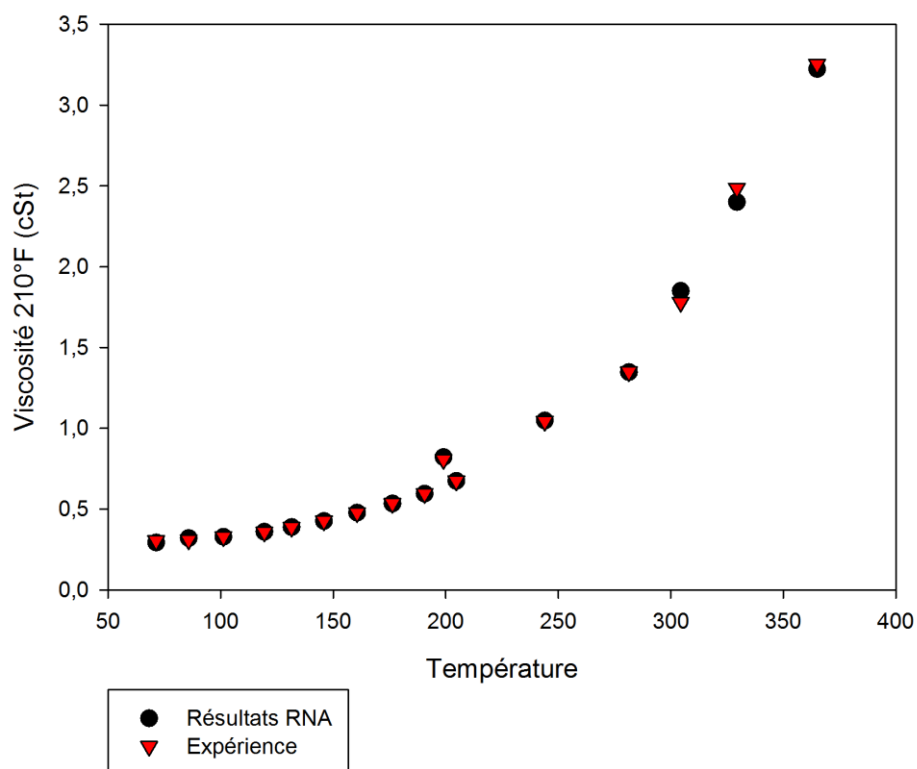
Fractions pétrolières	$\mu_{210}$ (Données) (cSt)	$\mu_{210}$ (RNA) (cSt)	AAD (%)
FP N°3	0,293	0,304	3,65
FP N°6	0,321	0,310	3,28
FP N°9	0,328	0,329	0,30
FP N°12	0,360	0,358	0,62
FP N°15	0,389	0,388	0,21
FP N°18	0,426	0,427	0,20
FP N°21	0,478	0,477	0,17
FP N°24	0,535	0,535	0,00
FP N°27	0,595	0,597	0,28
FP N°30	0,675	0,674	0,13
FP N°33	0,821	0,806	1,76
FP N°36	1,048	1,043	0,50
FP N°39	1,347	1,349	0,13
FP N°42	1,851	1,780	3,84
FP N°45	2,400	2,486	3,46
FP N°48	3,223	3,253	0,92
		ADD Moyenne (%)	1,22

**Tableau 5.8 :** Ecart enregistré par simulation RNA sur la viscosité à 210°F.





**Figure 5.17 :** Variation de la viscosité à 210°F en fonction de la densité.



**Figure 5.18 :** Variation de la viscosité à 210°F en fonction de la température d'ébullition.

## Tension Superficielle

Caractéristiques du réseau

Nombre de neurones dans la couche cachée : 3

Base d'entraînement : 34 fractions

Base de Test : 16 fractions

Résultats obtenus sur la base de test :

Fractions pétrolières	Ts (Données) (dyn/cm)	Ts (RNA) (dyn/cm)	AAD (%)
FP N°3	18,88130958	18,90356256	1,18E-01
FP N°6	20,37710426	20,38135688	2,09E-02
FP N°9	21,84378793	21,84255521	5,64E-03
FP N°12	22,71596003	22,6912179	1,09E-01
FP N°15	23,61092954	23,60360647	3,10E-02
FP N°18	24,36061647	24,36185531	5,09E-03
FP N°21	25,1048315	25,12331146	7,36E-02
FP N°24	25,62272637	25,63916905	6,41E-02
FP N°27	26,07567292	26,09104903	5,89E-02
FP N°30	26,44870015	26,43773128	4,15E-02
FP N°33	27,1940879	27,08327701	4,07E-01
FP N°36	27,99208539	28,00770077	5,58E-02
FP N°39	28,47270862	28,48423293	4,05E-02
FP N°42	28,90222842	28,85166319	1,75E-01
FP N°45	29,63554886	29,68801522	1,77E-01
FP N°48	29,87768612	29,90160921	8,00E-02
		ADD Moyenne(%)	9,14E-02

**Tableau 5.9 :** Ecart enregistrés par simulation RNA sur la tension superficielle.

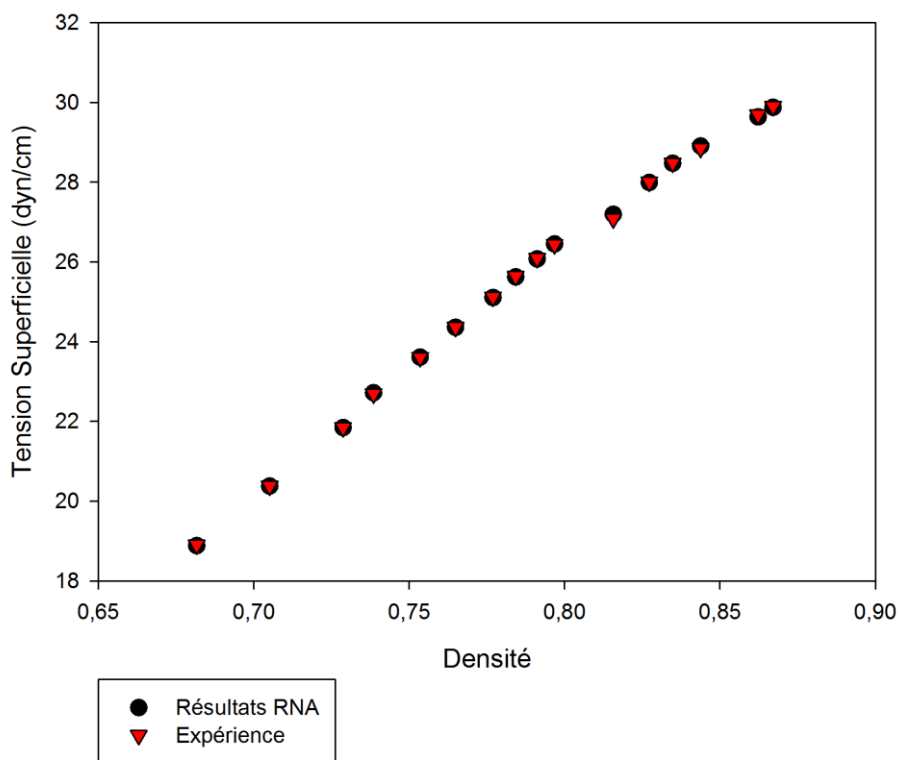


Figure 5.19 : Variation de la tension superficielle en fonction de la densité.

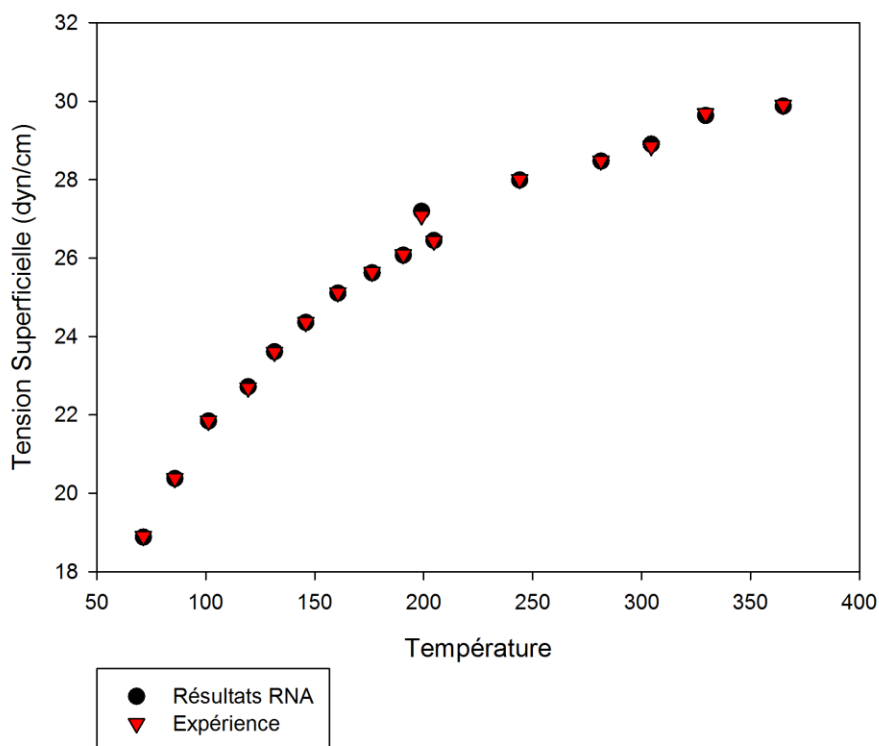


Figure 5.20 : Variation de la tension superficielle en fonction de la température d'ébullition.

### Capacité calorifique Cp

Caractéristiques du réseau

Nombre de neurones dans la couche cachée : 4

Base d'entraînement : 34 fractions

Base de Test : 16 fractions

Résultats obtenus sur la base de test :

Fractions pétrolières	Cp (Données) (kJ/kg K)	Cp (RNA) (kJ/kg K)	AAD (%)
FP N°3	2,8910	2,8896	4,65E-02
FP N°6	2,8518	2,8516	6,90E-03
FP N°9	2,8160	2,8168	2,82E-02
FP N°12	2,8602	2,8594	2,97E-02
FP N°15	2,8483	2,8481	7,41E-03
FP N°18	2,8644	2,8644	1,58E-04
FP N°21	2,8797	2,8785	4,39E-02
FP N°24	2,9188	2,9193	1,69E-02
FP N°27	2,9551	2,9547	1,29E-02
FP N°30	2,9947	2,9967	6,68E-02
FP N°33	2,9015	2,9083	2,36E-01
FP N°36	3,0431	3,0439	2,47E-02
FP N°39	3,1671	3,1652	5,95E-02
FP N°42	3,2299	3,2308	2,86E-02
FP N°45	3,2583	3,2553	9,08E-02
FP N°48	3,3653	3,3668	4,58E-02
		ADD Moyenne (%)	4,66E-02

**Tableau 5.10** : Ecart enregistré par simulation RNA sur la capacité calorifique.

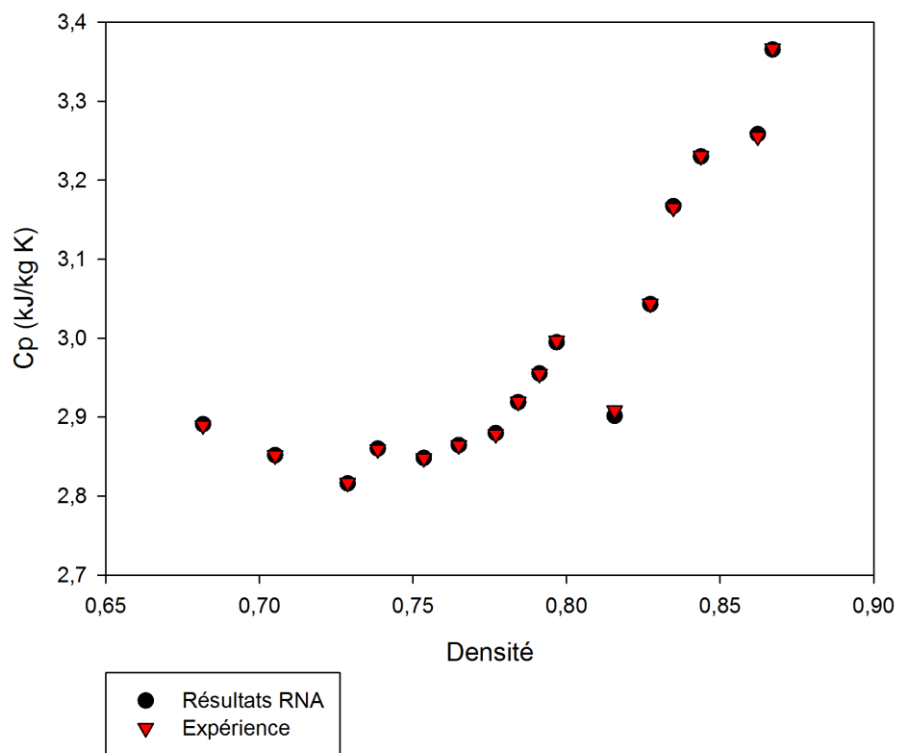


Figure 5.21 : Variation de la capacité calorifique en fonction de la densité.

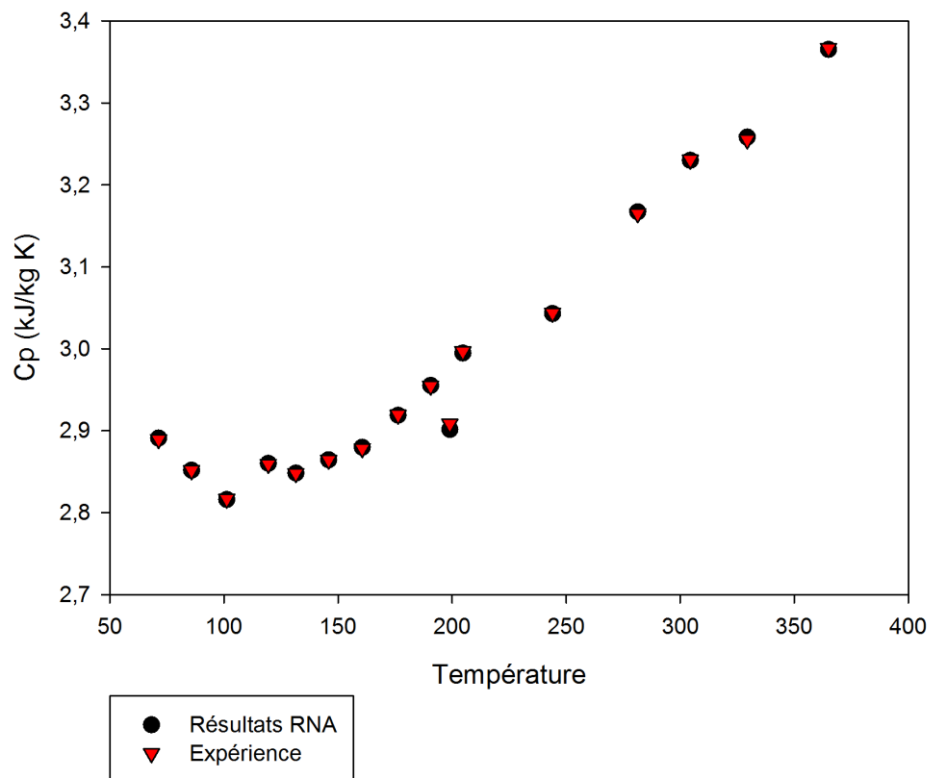


Figure 5.22 : Variation de la capacité calorifique en fonction de la température d'ébullition.

### Facteur Acentrique $\omega$

Caractéristiques du réseau

Nombre de neurones dans la couche cachée : 4

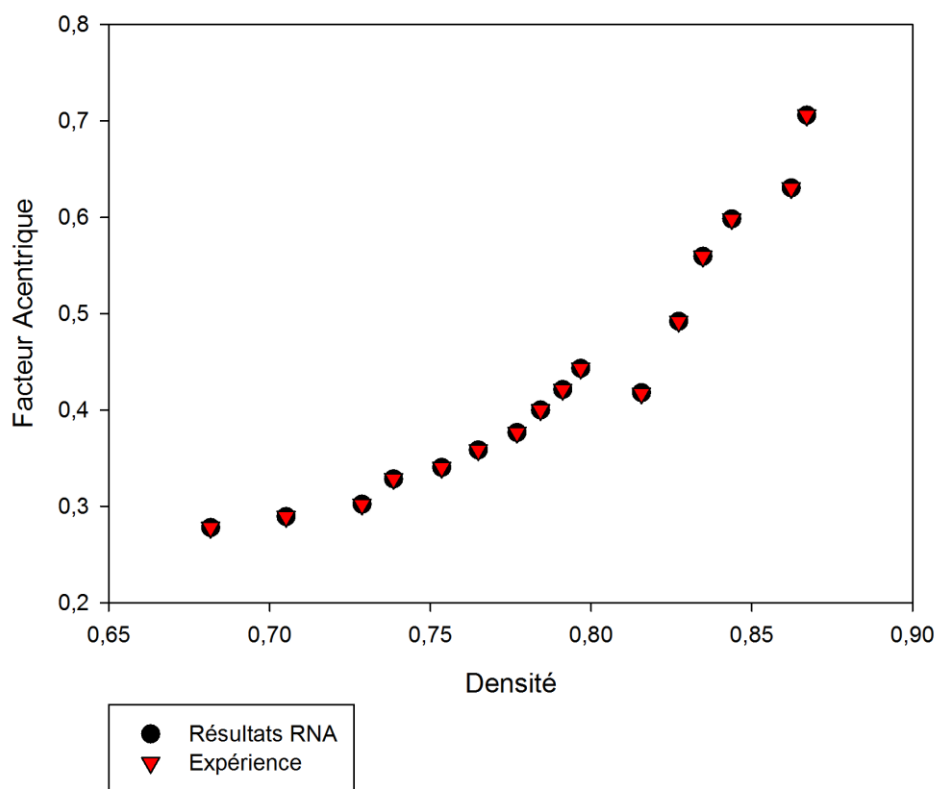
Base d'entraînement : 34 fractions

Base de Test : 16 fractions

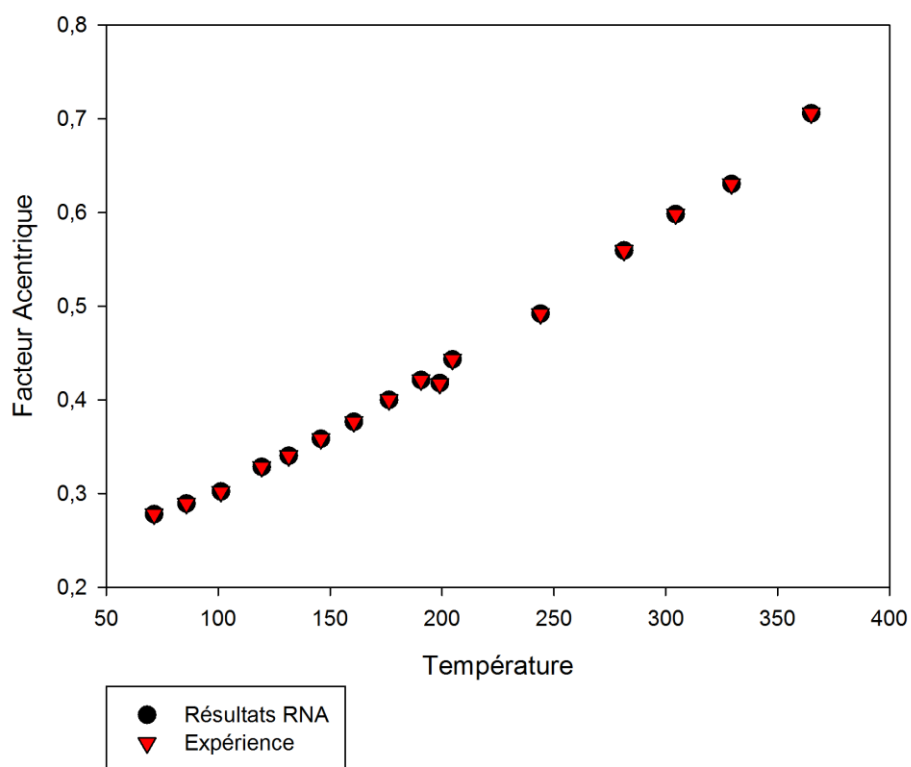
Résultats obtenus sur la base de test :

Fractions pétrolières	$\omega$ (Données)	$\omega$ (RNA)	AAD (%)
FP N°3	0,27793	0,27792	3,82E-03
FP N°6	0,28940	0,28934	2,14E-02
FP N°9	0,30217	0,30200	5,70E-02
FP N°12	0,32840	0,32860	5,94E-02
FP N°15	0,34027	0,34028	4,19E-03
FP N°18	0,35845	0,35845	3,93E-04
FP N°21	0,37656	0,37647	2,43E-02
FP N°24	0,39987	0,39987	6,02E-04
FP N°27	0,42104	0,42105	4,25E-03
FP N°30	0,44305	0,44308	7,55E-03
FP N°33	0,41782	0,41725	1,37E-01
FP N°36	0,49196	0,49193	5,96E-03
FP N°39	0,55939	0,55935	6,97E-03
FP N°42	0,59822	0,59817	9,86E-03
FP N°45	0,63032	0,63035	4,16E-03
FP N°48	0,70572	0,70577	6,18E-03
		ADD Moyenne (%)	2,21E-02

**Tableau 5.11** : Ecart enregistrés par simulation RNA sur le facteur acentrique.



**Figure 5.23 :** Variation du facteur acentrique en fonction de la densité.



**Figure 5.24 :** Variation du facteur acentrique en fonction de la température d'ébullition.

## Volume Molaire

Caractéristiques du réseau

Nombre de neurones dans la couche cachée : 4

Base d'entraînement : 34 fractions

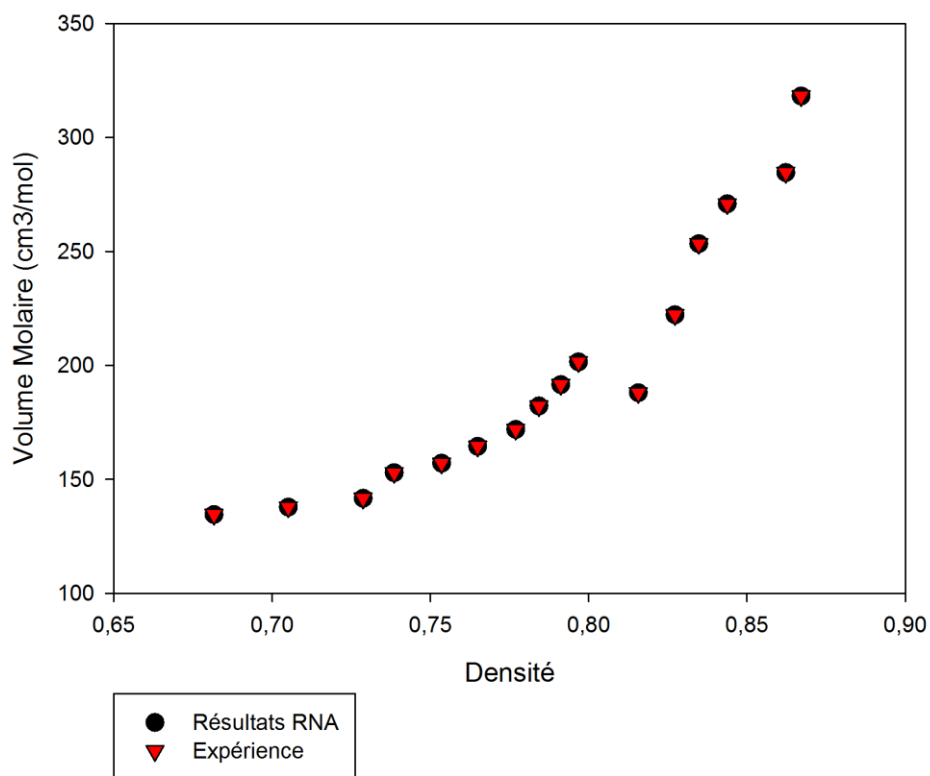
Base de Test : 16 fractions

Résultats obtenus sur la base de test :

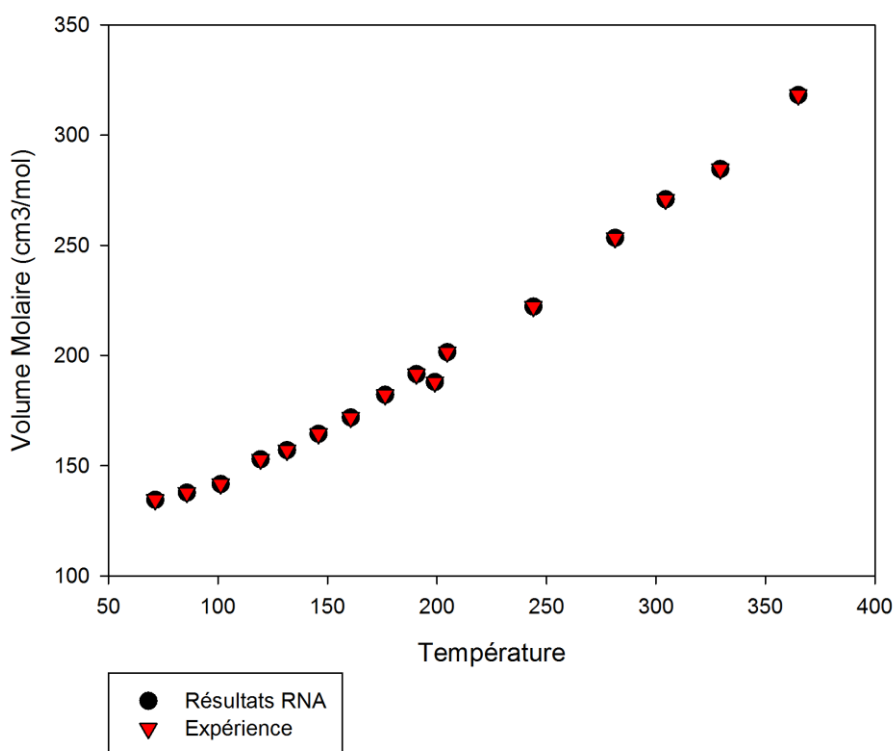
Fractions pétrolières	Vm (Données) (cm <sup>3</sup> /mol)	Vm (RNA) (cm <sup>3</sup> /mol)	AAD (%)
FP N°3	134,5067	134,5077	7,94E-04
FP N°6	137,7890	137,7879	8,10E-04
FP N°9	141,6524	141,6525	6,98E-05
FP N°12	152,8562	152,8561	5,84E-05
FP N°15	157,0225	157,0218	4,42E-04
FP N°18	164,4640	164,4638	1,14E-04
FP N°21	171,8476	171,8475	1,12E-04
FP N°24	182,1619	182,1624	3,12E-04
FP N°27	191,5439	191,5451	6,23E-04
FP N°30	201,4710	201,4735	1,26E-03
FP N°33	187,9436	187,9514	4,12E-03
FP N°36	222,2648	222,2648	1,83E-05
FP N°39	253,4473	253,4456	6,67E-04
FP N°42	270,9019	270,9002	6,10E-04
FP N°45	284,6368	284,6454	3,00E-03
FP N°48	318,2424	318,2426	6,89E-05
		ADD Moyenne (%)	8,18E-04

**Tableau 5.12** : Ecart enregistré par simulation RNA sur le volume molaire.





**Figure 5.25 :** Variation du volume molaire en fonction de la densité.



**Figure 5.26 :** Variation du volume molaire en fonction de la température d'ébullition.

### Chaleur de vaporisation $\Delta H_v$

Caractéristiques du réseau

Nombre de neurones dans la couche cachée : 4

Base d'entraînement : 34 fractions

Base de Test : 16 fractions

Résultats obtenus sur la base de test :

Fractions pétrolières	$\Delta H_v$ (Données) (J/mol)	$\Delta H_v$ (RNA) (J/mol)	AAD (%)
FP N°3	29,150	29,151	1,30E-03
FP N°6	30,562	30,562	5,02E-04
FP N°9	32,071	32,071	2,60E-04
FP N°12	33,864	33,864	1,37E-04
FP N°15	35,063	35,063	1,41E-04
FP N°18	36,497	36,496	2,50E-04
FP N°21	37,966	37,966	1,66E-04
FP N°24	39,545	39,545	2,38E-04
FP N°27	40,988	40,988	2,82E-04
FP N°30	42,417	42,417	9,68E-05
FP N°33	41,846	41,846	1,08E-03
FP N°36	46,447	46,447	4,14E-04
FP N°39	50,295	50,295	3,44E-04
FP N°42	52,695	52,695	2,69E-04
FP N°45	55,315	55,315	7,11E-04
FP N°48	59,060	59,060	4,23E-05
		Erreur Moyenne	3,90E-04

**Tableau 5.13** : Ecart enregistrés par simulation RNA sur la chaleur de vaporisation.

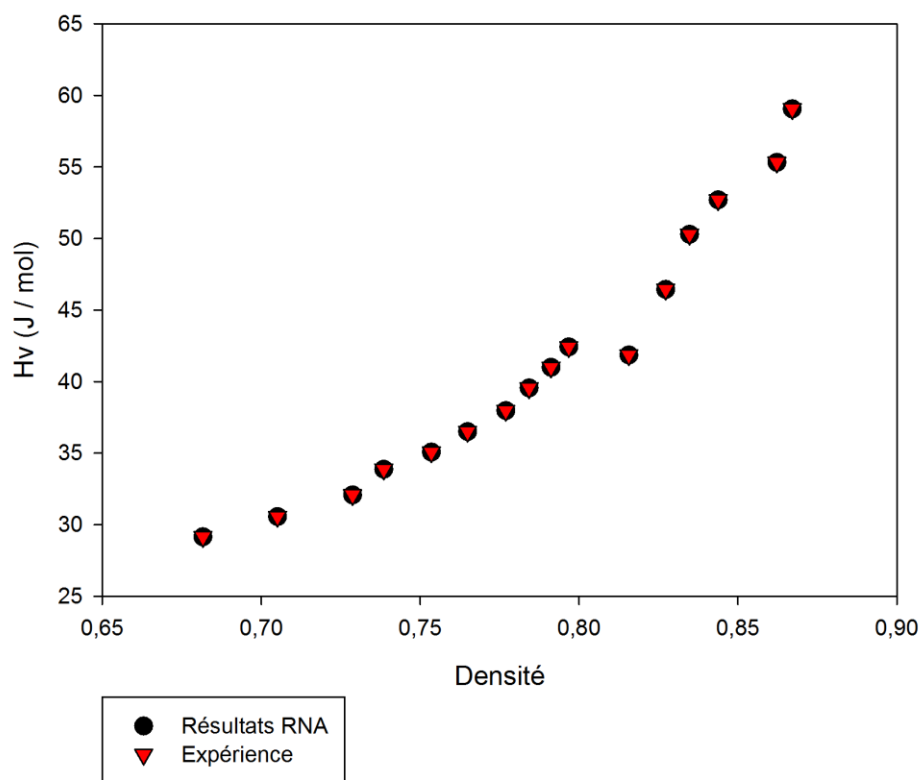


Figure 5.27 : Variation de l'enthalpie de vaporisation en fonction de la densité.

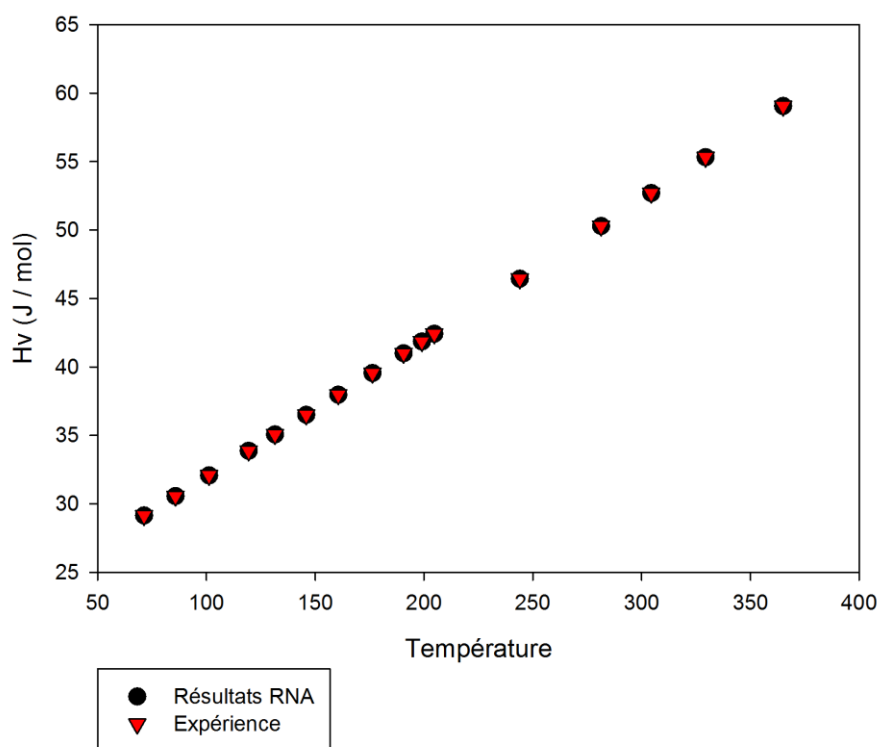


Figure 5.28 : Variation de l'enthalpie de vaporisation en fonction de la température d'ébullition.

**Température de congélation**

Caractéristiques du réseau

Nombre de neurones dans la couche cachée : 9

Base d'entraînement : 34 fractions

Base de Test : 16 fractions

Résultats obtenus sur la base de test :

Fractions pétrolières	Tcg (Données) (K)	Tcg (RNA) (K)	AAD (%)
FP N°3	160,5712969	160,0636586	0,316145067
FP N°6	168,2160517	167,7377412	0,284342988
FP N°9	176,6153447	175,7106586	0,512235303
FP N°12	187,6333977	188,9833883	0,714343498
FP N°15	194,6384383	195,153852	0,264106334
FP N°18	203,3380517	203,6105779	0,133846771
FP N°21	212,185668	211,6372978	0,258438843
FP N°24	221,8583943	220,9995714	0,387104084
FP N°27	230,5089189	228,9999511	0,654624447
FP N°30	238,9227787	240,2560309	0,55492973
FP N°33	234,5737154	235,359176	0,333728485
FP N°36	260,4957767	260,0555849	0,168982313
FP N°39	279,5111508	278,5073492	0,359127562
FP N°42	289,7759884	291,4959865	0,590058899
FP N°45	299,4726638	300,0984757	0,208535537
FP N°48	311,822	311,5711896	0,080433834
		ADD Moyenne (%)	0,363811481

**Tableau 5.14 :** Ecarts enregistrés par simulation RNA sur la température de congélation.

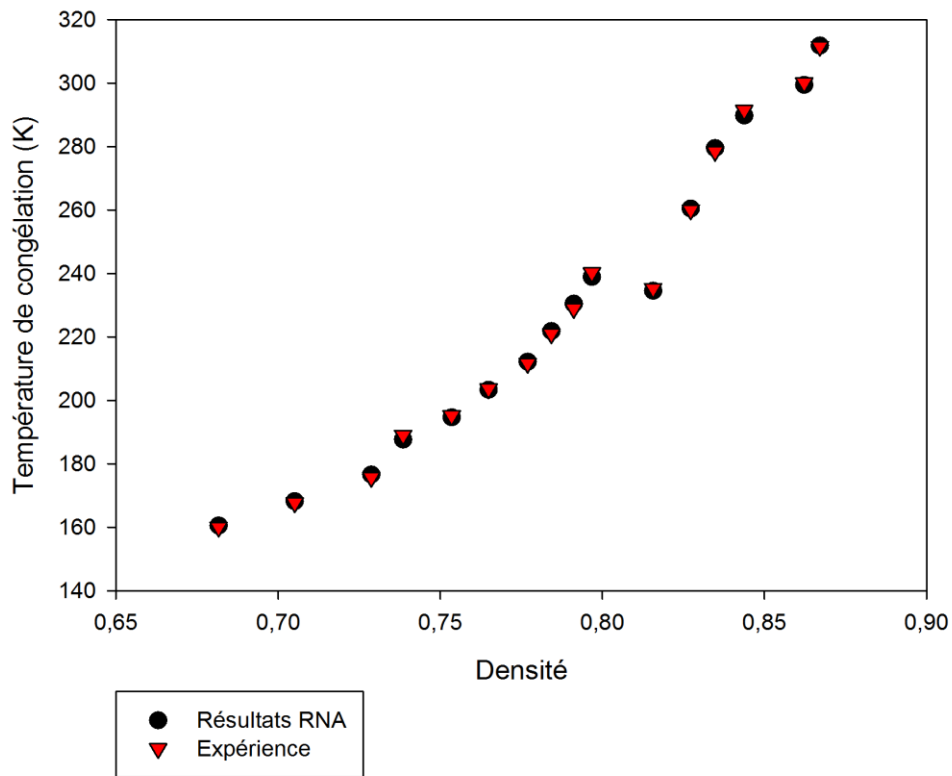


Figure 5.29 : Variation de la température de congélation en fonction de la densité.

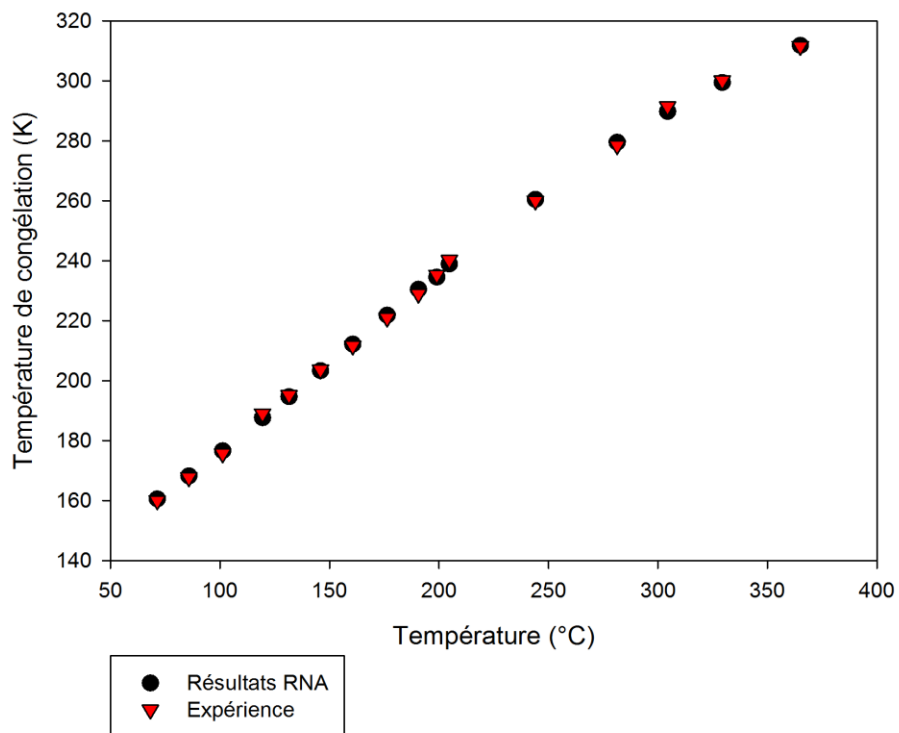


Figure 5.30 : Variation de la température de congélation en fonction de la température d'ébullition.

**2<sup>ème</sup> cas : Simulation avec un réseau de neurones commun à 3 couches**

Fractions pétrolières	ADD (%) n	ADD (%) KUOP	ADD (%)MM	ADD (%) Vm	ADD (%) Tc	ADD (%) Pc	ADD (%) Vc	ADD (%) $\mu$ (100°F)
FP N°3	0,049335962	0,049627825	0,120121994	0,004342388	0,077581208	0,025317162	1,647290311	11,39541864
FP N°6	0,016966566	0,099165855	0,194029487	0,261669383	0,097445089	0,020456536	0,710917423	0,627453901
FP N°9	0,040680578	0,131248913	0,029464469	0,014195384	0,142868093	0,160501184	0,773239281	0,173747207
FP N°12	0,113950948	0,259029199	0,081836846	0,307381961	0,15720622	0,447260899	0,088623583	6,993701675
FP N°15	0,023950183	0,025391801	0,043409131	0,083040251	0,002191298	0,066694005	0,484329061	2,916103079
FP N°18	0,044046521	0,046386301	0,085642296	0,084510155	0,019215844	0,155899232	1,87368971	3,865006002
FP N°21	0,030865457	0,002577382	0,08253334	0,084536738	0,002473072	0,040686616	2,238830402	0,52932974
FP N°24	0,016155583	0,001488835	0,023443546	0,056426405	0,004904548	0,007178314	0,359034899	0,248451788
FP N°27	0,048184708	0,10582886	0,355910406	0,198545249	0,029274463	0,121353242	0,499587015	4,451633878
FP N°30	0,006762369	0,059911116	0,325658528	0,344195696	0,008403367	0,008621374	0,78269693	1,936908621
FP N°33	0,829710931	0,983495691	6,42018502	4,20747411	1,174578785	0,132655656	1,052120457	36,27757187
FP N°36	0,239066428	0,17355322	2,576138478	1,432010584	0,585166177	0,326969408	0,772417495	8,6848866
FP N°39	0,033413206	0,456815637	1,792451212	1,098610954	0,16767816	0,826684583	0,157501163	3,662684005
FP N°42	0,21960044	0,511770266	1,592425957	1,974651807	0,302595276	0,685612348	1,997208576	5,328102429
FP N°45	0,46675448	0,394216602	4,651241084	4,345543448	0,530513802	4,348378341	0,692995932	8,383924064
FP N°48	0,048083783	0,001723877	0,207195198	0,227024587	0,031834482	0,377927633	0,16076014	1,467987188
ADD Moyenne (%)	0,139220509	0,206389461	1,161355437	0,920259944	0,208370618	0,484512283	0,893202649	6,058931917

**Tableau 5.15 :** Ecart enregistrés par simulation sur réseau de neurones commun.

Fractions pétrolières	ADD (%) $\mu$ (210°F)	ADD (%) TS	ADD (%) Cp	ADD (%) $\Delta H_v$	ADD (%) Tcg	ADD (%) $\omega$
FP N°3	0,628302864	0,084152487	0,001145981	0,036683612	0,151224394	0,031563145
FP N°6	1,534682489	0,155806489	0,042104603	0,092518449	0,13266689	0,344181621
FP N°9	0,796711647	0,152459498	0,071223209	0,166783218	0,007942314	0,107670383
FP N°12	0,694588607	0,164505532	0,21149617	0,152447076	0,135890949	0,336488413
FP N°15	0,179907844	0,010590731	0,016955815	0,011774102	0,066388494	0,031542254
FP N°18	0,726076484	0,032248528	0,083415261	0,010188863	0,120207397	0,302484693
FP N°21	0,08164927	0,002833589	0,01344199	0,032025871	0,062465089	0,228001249
FP N°24	0,299285762	0,024612762	0,020990623	0,009242068	0,030076264	0,110317449
FP N°27	1,622080927	0,083900166	0,070828224	0,09126853	0,206739869	0,173532018
FP N°30	0,555322024	0,141370993	0,002705712	0,000523039	0,292632921	0,143547667
FP N°33	1,772970661	0,37241039	0,016360987	2,077965685	3,972360189	1,350552252
FP N°36	8,171923449	0,297374665	0,472991038	0,805190138	1,61053697	1,3759011
FP N°39	6,499536676	0,857725637	0,212486671	0,123473798	1,323912301	0,888806027
FP N°42	2,529930463	1,051250099	0,129234681	0,770888959	0,820856562	0,39005924
FP N°45	5,779504237	1,064866034	0,691139148	2,696645187	1,517316513	3,263376276
FP N°48	1,074938276	0,002423036	0,082273608	0,079552328	0,138608281	0,077652176
ADD Moyenne (%)	2,05921323	0,281158165	0,133674608	0,447323183	0,661864087	0,572229748

**Tableau 5.15 (suite)**



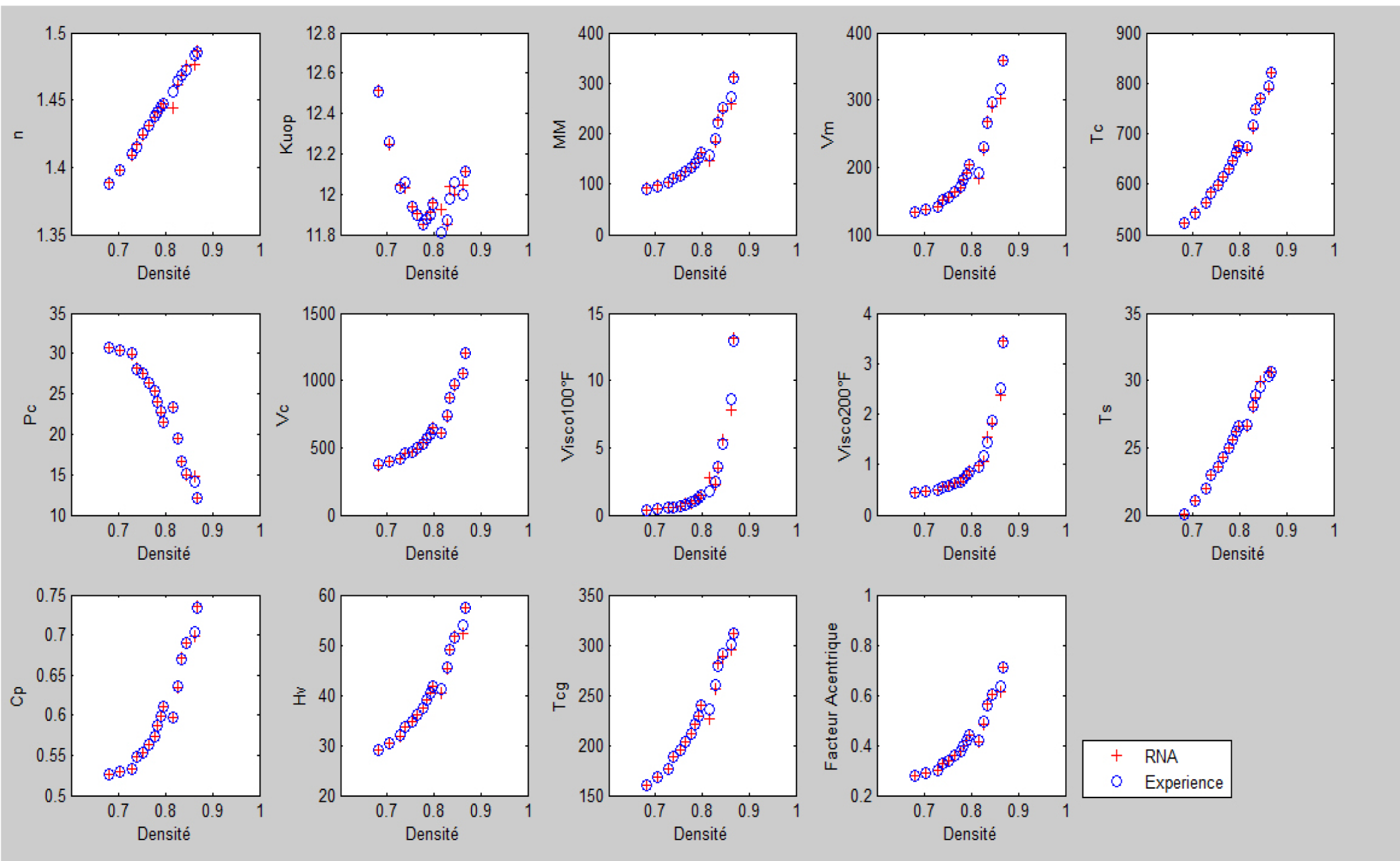


Figure 5.31 : Variations des propriétés en fonction de la densité.

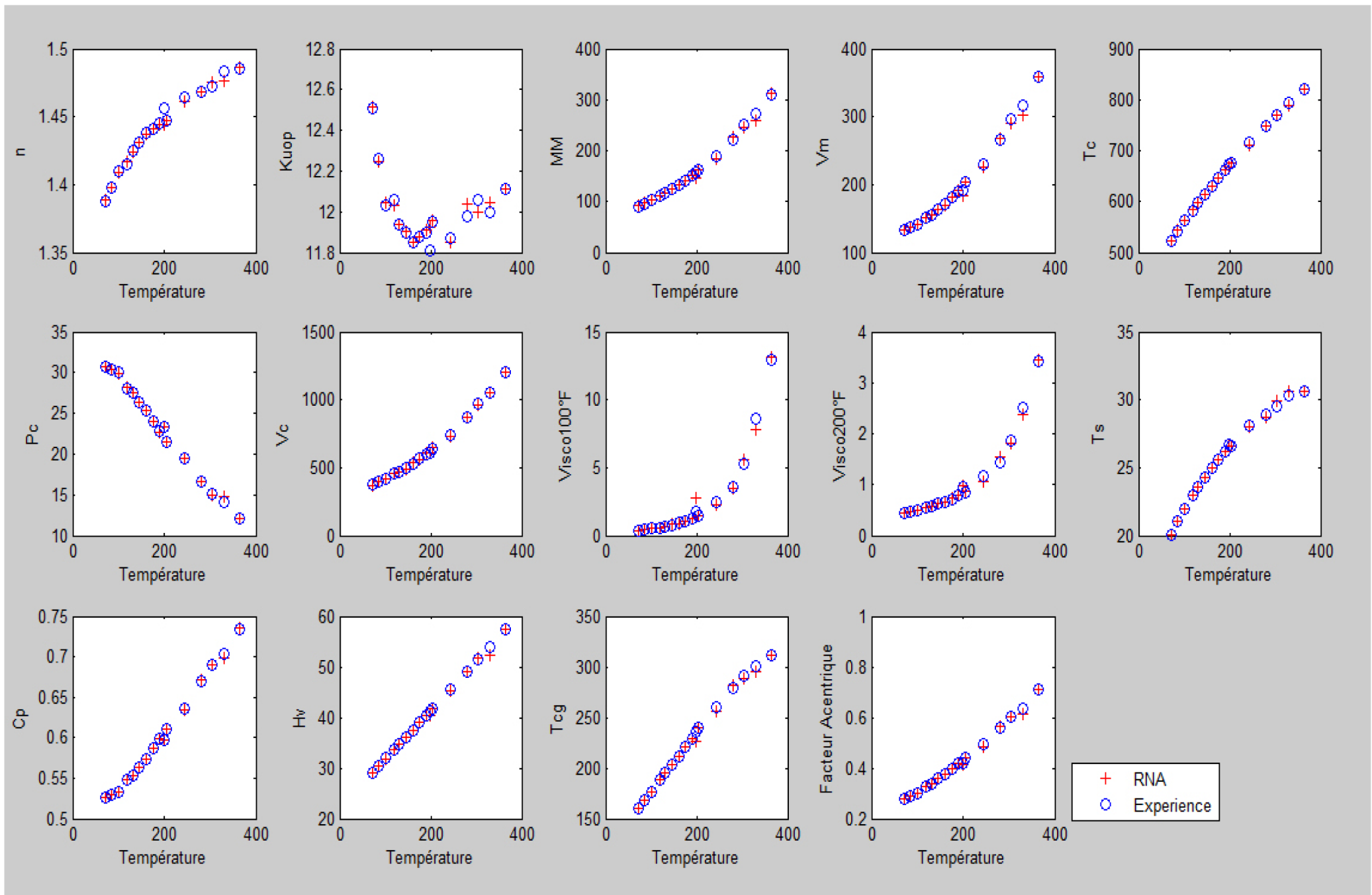


Figure 5.32 : Variations des propriétés en fonction de la température.

### *Commentaires*

Le but de ce chapitre était de proposer des méthodes (ou réseaux) permettant le calcul des propriétés physiques des fractions pétrolières.

Une partie de la base de données (environ 32%) a été extraite pour en faire une base de test qui a servi à tester et valider nos réseaux. Le reste, donc 68%, a servi à entraîner nos réseaux de neurones. Pourquoi 32% ? : Nous avons jugé utile de donner la priorité à la base d'entraînement et il n'y a pas de règle générale qui définit ces proportions. De plus, nous avons étalé nos données dans la base d'entraînement sur tout l'intervalle de valeurs (fractions légères, moyennes et lourdes) afin de permettre au réseau de neurones de simuler la loi de comportement avec la plus grande précision.

Les résultats obtenus lors de la simulation de notre base de test sont très satisfaisants, puisque les 16 fractions pétrolières utilisées dans la base de test n'ont pas servi à l'entraînement et sont donc complètement inconnues du réseau, ces résultats démontrent la qualité de généralisation des réseaux établis.

Les courbes tracées (figures 5.3 à 5.30) représentent la variation des différentes propriétés en fonction des données d'entrée (densité et température d'ébullition). La comparaison est faite entre les valeurs expérimentales (ou de référence) et celles obtenues par les réseaux de neurones. Comme nous pouvons le voir, la pertinence des RNA établis est bien mise en évidence puisque les points expérimentaux ou de référence sont pratiquement indécélables par rapport à ceux que le RNA calcule, et ce sur des fractions inconnues (base de test).

L'erreur moyenne obtenue est dans chaque cas est très satisfaisante, cependant nous remarquons qu'elle est meilleure lorsqu'on utilise des réseaux de neurones indépendants pour chaque propriété. En effet, dans ce cas, l'erreur est, pour la plupart des propriétés étudiées, inférieure à 0.05 % sauf pour la viscosité où elle atteint les 3 % ce qui reste acceptable. En revanche, lors de l'utilisation d'un réseau de neurones à 3 couches commun pour les 14 propriétés, les écarts enregistrés sont plus importants puisqu'ils varient entre 0.14 et 6 %.

Pour cette raison, nous avons décidé d'utiliser, dans la structure du logiciel, les réseaux de neurones indépendants pour chaque propriété. Même s'ils nécessitent un nombre de neurones total plus élevé et donc un temps de chargement et d'exécution du logiciel plus lent, nous préférons quand même utiliser cette structure car elle permet d'avoir des prédictions très pertinentes.

Notons aussi que la simulation du facteur de caractérisation de Watson n'a pas été facile, cela s'est répercuté sur un temps de calcul assez long et a engendré des réseaux de neurones assez "grands" (20 neurones) alors que le nombre de neurones optimal pour la simulation de la plupart des propriétés est de 4. On peut expliquer cela par le fait que les données suivent des courbes de points assez éparpillées comme le montrent des deux graphes de variation en fonction des données d'entrée (figures 5.5

et 5.6). Néanmoins, les réseaux établis prédisent le facteur de caractérisation de Watson avec une très bonne précision (Erreur moyenne  $\approx 0.1\%$ ).

La prédiction de la viscosité reste la moins pertinente avec un écart moyen d'environ 3% (6% pour le RNA commun). La viscosité étant l'une des propriétés les plus difficiles à prédire, elle augmente de façon exponentielle mais avec quelques anomalies, ce qui peut rendre sa généralisation difficile par les réseaux de neurones. Les résultats obtenus sont quand même pertinents comparés aux méthodes empiriques de la littérature.

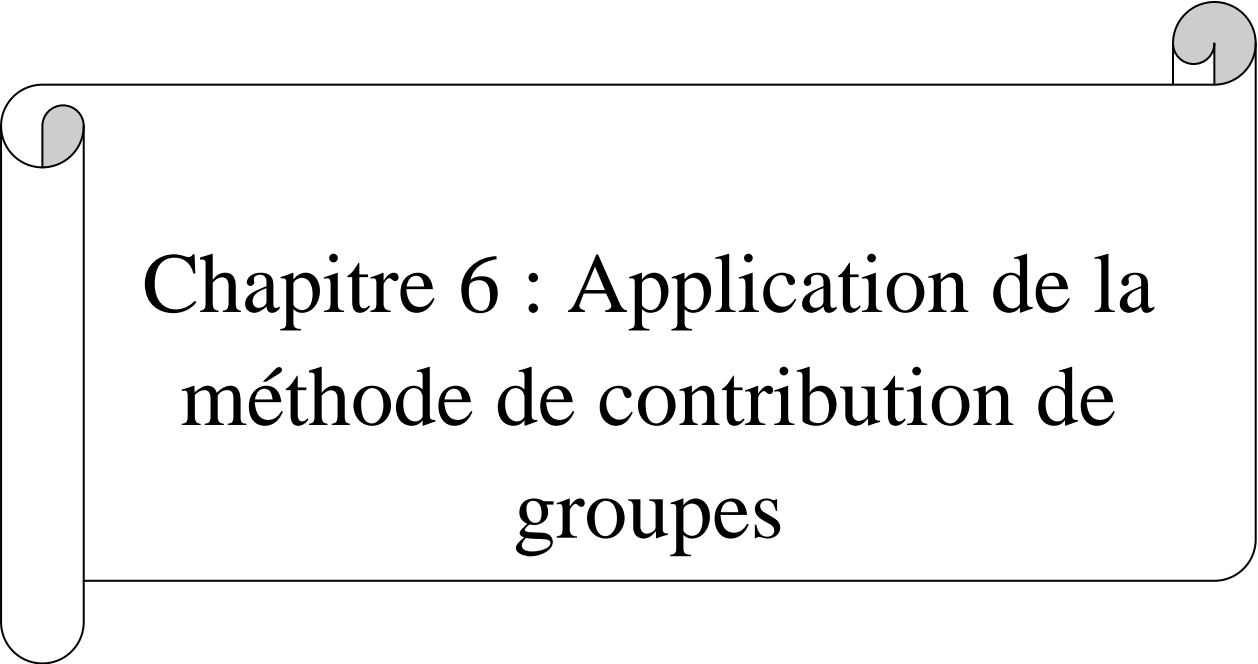
De même, des réseaux de neurones spécifiques aux corps purs ont été mis au point et testés pour ensuite y faire appel dans le logiciel. Les résultats d'entraînement et de simulation sont disponibles en annexe 1.

Pour cette partie, l'entraînement effectué sur l'enthalpie de vaporisation n'a pas été aisé. Cela, sans doute, à cause des valeurs expérimentales qui sont assez éparpillées et avec des ordres de grandeurs différents pour les trois familles d'hydrocarbures. Néanmoins, les résultats obtenus sont satisfaisants avec une erreur moyenne de 1.4 % (disponible en annexe 1).

D'une manière générale, les résultats obtenus par la simulation RNA sur les corps purs sont aussi satisfaisants puisque on arrive à des erreurs moyennes ne dépassant pas les 2.5 %

### ***Conclusion***

En conclusion, nous dirons que les réseaux de neurones établis permettent une meilleure prédiction des propriétés physiques étudiées comparés aux méthodes conventionnelles citées dans la littérature. Les résultats obtenus présentent de faibles écarts par rapport aux données expérimentales y compris lors de la simulation des réseaux de neurones sur des fractions pétrolières inconnues.



## Chapitre 6 : Application de la méthode de contribution de groupes

## 6.1 Introduction

Le calcul des propriétés repose très souvent sur la loi des états correspondants, soit de manière explicite, comme lorsqu'on applique la méthode de Lee et Kesler, soit implicitement lorsqu'on utilise une équation d'état dont les paramètres sont corrélés en fonction, par exemple, de la température réduite et du facteur acentrique.

Cette loi s'applique en premier lieu aux corps purs, mais, en fait, elle a été étendue aux mélanges. Utilisée dans les limites raisonnables, elle est d'une valeur inestimable ; il convient cependant de se garder d'extensions abusives. On ne peut l'appliquer aux composés polaires.

Son extension à des composés de haut poids moléculaires est sujette à caution et il conviendrait, dans ce cas, d'analyser les interactions moléculaires en termes d'interactions entre les groupes constitutifs de la molécule, et, bien entendu, de tenir compte de la taille et de la forme de celle-ci.

Il faut également rappeler que l'on ne dispose pas toujours des paramètres (coordonnées critiques) nécessaires, soit qu'ils n'aient pas été mesurés, soit qu'ils se situent dans une zone de température où les molécules se dissocient. Il faut alors les prédire, à l'aide, par exemple, des corrélations propriétés-structure, une telle prédiction n'améliore généralement pas la précision de la loi des états correspondants.

À côté, de la loi des états correspondants qui a contribué à l'établissement de corrélations pour l'estimation des propriétés physiques et thermodynamiques des corps purs et de leurs mélanges, un second concept dit de contributions de groupes est lui aussi à la base de plusieurs méthodes prédictives.

L'évolution régulière des propriétés des constituants d'une série homologue (n paraffines, alkyls aromatiques, alcools primaires, ... ) avec la longueur de la chaîne est un fait d'expérience qui conduit tout naturellement à décomposer la valeur de cette propriété en contribution que l'on attribue aux groupes constitutifs de la molécule ; cette correspondance étant établie, on est alors en mesure de prédire les valeurs prises par la propriété considérée pour des édifices moléculaires nouveaux, construits à partir des mêmes groupes.

Il s'agit d'une approche particulièrement puissante ; en effet le nombre de groupes que l'on rencontre dans le domaine de la chimie organique est incomparablement plus restreint que le nombre d'individus chimiques distincts. Selon la propriété, considérée, elle s'applique avec plus ou moins de succès.

Benson et al. (1969), définissent un groupe par la nature de l'atome central et celle de son entourage immédiat ; ainsi sont différenciés, par exemple, le groupe méthylène d'une paraffine linéaire, désigné par C-(C)(H)<sub>2</sub> et celui d'un alkybenzène, [C-(C<sub>arm</sub>)(H)<sub>2</sub>], C<sub>arm</sub> symbolisant le carbone aromatique.

L'inconvénient d'une telle description est évidemment d'augmenter considérablement le nombre de groupes, et donc le volume de la base de données expérimentale à partir de laquelle sont évaluées les contributions de chacun d'entre eux.

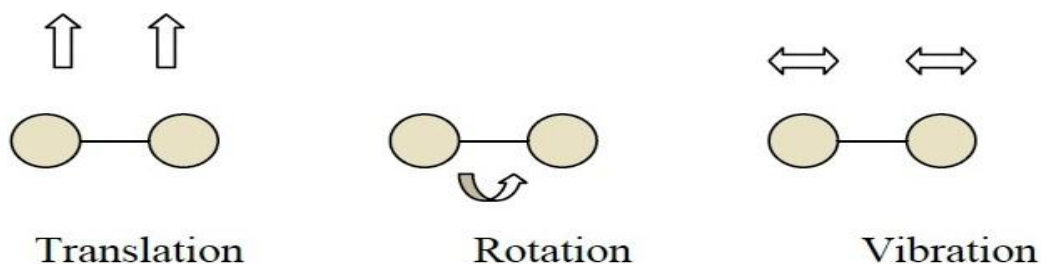
Enfin, les caractères généraux de l'édifice moléculaire (volume, forme, structures cycliques) ne sont pris en compte que de manière indirecte ; ainsi l'extrapolation aux longues chaînes hydrocarbonées se révèle, quand elle peut être confrontée aux données expérimentales, souvent imprécise.

Il y a lieu, par ailleurs, de distinguer les contributions de groupes selon qu'elles sont appliquées aux propriétés à l'état de gaz parfait, ou aux composés réels. Si les interactions moléculaires n'existent pas, on peut plus raisonnablement attribuer à chaque groupe une contribution propre ; l'ensemble de ces contributions formera, pour la propriété considérée, un vecteur caractéristique. Par contre, si on tient compte des forces de cohésion dues aux interactions moléculaires et les interactions entre groupes, on aboutira à une matrice caractéristique.

## 6.2 Fondement thermodynamique [12]

Les bases fondamentales de ces méthodes qui ont pour but d'établir des relations entre les propriétés et la structure moléculaire découlent de l'approche statistique de l'état liquide par l'intermédiaire des fonctions de partition. La thermodynamique statistique montre, en effet, qu'il est possible de calculer toutes les propriétés thermodynamiques et physiques à partir de la structure moléculaire, une fois l'expression de la fonction de partition bien définie.

Ainsi par exemple, l'énergie interne d'une mole d'une substance prise à l'état de gaz parfait et mesurée par rapport au zéro absolu s'exprime en fonction des niveaux énergétiques des molécules dus aux mouvements d'ensemble de celles-ci telles que la translation et la rotation rigide, et des mouvements relatifs des diverses parties de l'édifice moléculaire, tels que la rotation interne et les vibrations des liaisons interatomiques.



La relation donnant cette énergie est la suivante :

$$U - U_0 = \sum n_i \varepsilon_i \quad (6.1)$$

Où  $n_i$  représente le nombre de molécules occupant le niveau  $\varepsilon_i$ .

En utilisant la relation de proportionnalité entre  $n_i$  et la constante de Boltzman et en posant

$$Q = e^{-\varepsilon_i/KT} \quad (6.2)$$

---

On arrive à démontrer que l'énergie interne ainsi que toutes les fonctions thermodynamiques qui en découlent sont liées à la fonction de partition  $Q$  de la manière suivante :

$$U-U_0 = RT^2 \frac{d \ln Q}{dT} \quad (6.3)$$

$Q$  représente la fonction de partition totale. Elle est liée aux fonctions de partition relatives aux différents mouvements de translation, rotation et vibration de la molécule par la relation suivante :

$$Q(\text{totale}) = Q(\text{translation}) \times Q(\text{rotation}) \times Q(\text{vibration})$$

Les deux premiers termes sont fonction des paramètres caractéristiques de la molécule (masse moléculaire dans le cas du mouvement de translation, symétrie et moment d'inertie dans le cas des mouvements de rotation). Quand aux mouvements de vibration, la fonction de partition correspondante est une fonction des fréquences de vibration.

Cette relation entre les propriétés thermodynamiques et les fonctions de partition montre bien la relation qui existe entre les propriétés et la structure moléculaire. En se basant sur ce principe, de nombreuses corrélations ont été proposées par des chercheurs et ont concerné différentes propriétés telles que les propriétés thermodynamiques et les propriétés critiques.



Les méthodes de contribution de groupes ont largement été utilisées pour la prédiction des propriétés physiques et thermodynamiques des corps purs depuis plus d'un demi-siècle. Cependant, la plupart des corrélations existantes ont des difficultés à distinguer entre les différents isomères d'une part et, d'autre part à prédire correctement les propriétés des composés lourds à nombres d'atomes de carbone élevés.

Dans un tel contexte, le Docteur Skander s'est proposé de remédier à ces insuffisances en établissant une nouvelle corrélation généralisée de contribution de groupes pour l'estimation d'une vingtaine de propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures purs.

La démarche suivie pour établir les différentes corrélations est décrite ci-après.

### 6.3 Méthodologie [11]

La démarche suivie pour l'élaboration de ces corrélations a consisté tout d'abord en la collecte des valeurs des propriétés des hydrocarbures purs puis, en l'identification des groupements structuraux présents dans les différentes molécules de la base de données. Une fois ces données disponibles, le Docteur Skander a procédé à l'établissement des corrélations de contribution de groupes qu'elle a comparé à d'autres méthodes de calcul recommandées dans la littérature.

#### 1<sup>ère</sup> Etape: Collecte des données.

Cette étape a consisté en la collecte des données des propriétés des hydrocarbures purs appartenant à différentes familles chimiques et ce, à partir des banques de données développées par des centres de recherche de renommée internationale.

Cette opération a permis de recueillir les valeurs des différentes propriétés pour des hydrocarbures de différentes structures chimiques : n-paraffines, i-paraffines, oléfines, alcynes, naphènes et aromatiques. Les données recueillies ont été enregistrées sur des feuilles de calcul Excel.

#### 2<sup>ème</sup> Etape: Définition des groupements structuraux.

A partir de la base de données établie, le Docteur Skander a procédé au choix des groupements structuraux susceptibles d'apporter leurs contributions aux différentes propriétés macroscopiques des hydrocarbures étudiés. Ainsi, les groupements chimiques suivants ont été sélectionnés, caractéristiques de chacune des familles d'hydrocarbures:

-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -	caractéristiques des normales paraffines
-CH<	>C<	caractéristiques des paraffines ramifiées

---

$=\text{CH}_2$	$=\text{CH}-$	$=\text{C}<$	$=\text{C}=\text{}$	caractéristiques des alcènes (ou oléfines)
$\equiv\text{CH}$	$\equiv\text{C}-$			caractéristiques des alcynes.

En choisissant ces seuls groupements, aucune distinction n'est à priori faite entre un groupement présent dans une chaîne linéaire et le même type de groupement lorsqu'il est présent dans un cycle. Ainsi, par exemple, la même contribution est attribuée au groupement  $-\text{CH}_2-$  du n-hexane et du cyclohexane, de même pour le groupement  $=\text{CH}-$  dans le 1-hexène et dans le benzène.

Cependant, les groupements ainsi choisis ne sont pas suffisants pour différencier entre certaines molécules telles que les isomères de position, de même qu'ils ne permettent pas de distinguer entre les structures cycliques et acycliques, en l'occurrence les naphthènes et les aromatiques, par rapport aux autres familles aliphatiques. Pour pallier à cela, des facteurs correctifs ont été introduits dans la corrélation de contribution de groupes pour tenir compte de ces effets comme suit :

❖ Effets de proximité dus à la présence des groupements de type  $-\text{CH}_3$  :  
 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)$

$\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)$  ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_1\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_1\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ,  
 $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$

- ❖ Corrections dues au cycle saturé (cas des naphthènes). Ces corrections sont fonction du nombre d'atomes de carbone dans le cycle.
- ❖ Corrections dues aux différences de positions cis et trans dans le cas des molécules de types oléfines et naphthènes
- ❖ Correction due à la présence d'un noyau aromatique dans la molécule
- ❖ Corrections dues aux différentes substitutions sur les molécules aromatiques disubstituées: ortho, méta et para
- ❖ Corrections dues aux différentes substitutions sur les molécules aromatiques trisubstituées, tétrasubstituées et pentasubstituées

### 3<sup>ème</sup> Etape: Etablissement d'une nouvelle corrélation généralisée.

Pour établir les corrélations, le Docteur Skander a testé différentes équations mathématiques découlant de la forme généralisée  $F(\theta)$  reliant la propriété  $\theta$  et les contributions  $\Delta\theta_i$  des groupements i:

$$F(\theta)=a+b*\sum n_i.\Delta\theta_i+c*.( \sum n_i.\Delta\theta_i)^m+d*.( \sum n_i.\Delta\theta_i)^n \quad (6.4)$$

F est une fonction mathématique qui peut prendre différentes formes telles que présentées dans le tableau 6.4. Les paramètres a, b, c, d, m, n et p sont des constantes

évaluées par régression multilinéaire en utilisant l'algorithme de Levenberg-Marquardt.

Les vingt équations qui dérivent de la forme généralisée (6.4) ont permis de tester différentes fonctions mathématiques pour sélectionner ensuite l'équation qui fournit l'écart le plus faible par rapport aux données des tables prises comme référence.

A la convergence du processus itératif, les valeurs des paramètres des différentes équations de contribution de groupes ont été déterminées et leurs performances évaluées par le biais des écarts absolus moyens AAD (%) enregistrés par rapport aux valeurs de la base de données.

### **4<sup>ème</sup> étape : Sélection des meilleures corrélations.**

Pour sélectionner les meilleures corrélations parmi les vingt équations testées, dans une première phase, et pour chacune des propriétés étudiées, les équations ayant fourni les plus faibles écarts par rapport aux données des tables ont été retenues. Dans une seconde phase, le Docteur Skander a appliqué aux équations présélectionnées le deuxième critère de sélection en choisissant pour chaque propriété l'équation qui permet d'extrapoler au mieux la propriété lorsque le nombre d'atomes de carbone augmente. Pour ce faire, la comparaison s'est basée sur des valeurs de références données dans la littérature pour certaines propriétés et pour le reste des propriétés, les corrélations de la littérature qui permettent d'estimer correctement les propriétés des hydrocarbures lourds ont été prises comme référence.

### **5<sup>ème</sup> étape : Comparaison des corrélations établies avec d'autres méthodes de contribution de groupes.**

L'étude de la fiabilité des corrélations proposées a été menée en procédant à une comparaison entre les corrélations proposées et d'autres méthodes basées sur la structure moléculaire et recommandées dans la littérature. Cette comparaison a été basée sur les déviations absolues moyennes enregistrées par les différentes méthodes par rapport aux données de référence et pour les six familles d'hydrocarbures étudiées.

$\theta = b * \sum n_i . \Delta \theta_i$	(6.4.1)
$\text{Exp}(\theta / p) = b * \sum n_i . \Delta \theta_i$	(6.4.2)
$(1 / \theta)^p = b * \sum n_i . \Delta \theta_i$	(6.4.3)
$(M / \theta) = b * \sum n_i . \Delta \theta_i$	(6.4.4)
$(T_b / \theta) = b * \sum n_i . \Delta \theta_i$	(6.4.5)
$\theta = a . + b * \sum n_i . \Delta \theta_i$	(6.4.6)
$\text{Exp}(\theta / p) = a . + b * \sum n_i . \Delta \theta_i$	(6.4.7)
$(1 / \theta)^p = a . + b * \sum n_i . \Delta \theta_i$	(6.4.8)
$(M / \theta) = a . + b * \sum n_i . \Delta \theta_i$	(6.4.9)
$(T_b / \theta) = a . + b * \sum n_i . \Delta \theta_i$	(6.4.10)
$\theta = a . + b * \sum n_i . \Delta \theta_i + c (\sum n_i . \Delta \theta_i)^m$	(6.4.11)
$\text{Exp}(\theta / p) = a . + b * \sum n_i . \Delta \theta_i + c (\sum n_i . \Delta \theta_i)^m$	(6.4.12)
$(1 / \theta)^p = a . + b * \sum n_i . \Delta \theta_i + c (\sum n_i . \Delta \theta_i)^m$	(6.4.13)
$(M / \theta) = a . + b * \sum n_i . \Delta \theta_i + c (\sum n_i . \Delta \theta_i)^m$	(6.4.14)
$(T_b / \theta) = a . + b * \sum n_i . \Delta \theta_i + c (\sum n_i . \Delta \theta_i)^m$	(6.4.15)
$\theta = a . + b * \sum n_i . \Delta \theta_i + c (\sum n_i . \Delta \theta_i)^m + d (\sum n_i . \Delta \theta_i)^n$	(6.4.16)
$\text{Exp}(\theta / p) = a . + b * \sum n_i . \Delta \theta_i + c (\sum n_i . \Delta \theta_i)^m + d (\sum n_i . \Delta \theta_i)^n$	(6.4.17)
$(1 / \theta)^p = a . + b * \sum n_i . \Delta \theta_i + c (\sum n_i . \Delta \theta_i)^m + d (\sum n_i . \Delta \theta_i)^n$	(6.4.18)
$(M / \theta) = a . + b * \sum n_i . \Delta \theta_i + c (\sum n_i . \Delta \theta_i)^m + d (\sum n_i . \Delta \theta_i)^n$	(6.4.19)
$(T_b / \theta) = a . + b * \sum n_i . \Delta \theta_i + c (\sum n_i . \Delta \theta_i)^m + d (\sum n_i . \Delta \theta_i)^n$	(6.4.20)

**Tableau 6.1** : Les différentes formes de l'équation F(θ) [11]

Les équations retenues pour chaque propriété sont :

**Température de congélation** (Equation 6.4.14)

$$(M/\theta) = a. + b * \sum n_i. \Delta\theta_i + c (\sum n_i. \Delta\theta_i)^m$$

**Enthalpie de vaporisation** (Equation 6.4.13) on a utilisé la 15 (T en K)

$$(T_b/\theta) = a. + b * \sum n_i. \Delta\theta_i + c (\sum n_i. \Delta\theta_i)^m$$

**Facteur acentrique** (Equation 6.4.13)

$$(1/\theta)^p = a. + b * \sum n_i. \Delta\theta_i + c (\sum n_i. \Delta\theta_i)^m$$

**Température critique** (Equation 6.4.15)

$$(T_b/\theta) = a. + b * \sum n_i. \Delta\theta_i + c (\sum n_i. \Delta\theta_i)^m$$

**Pression critique** (Equation 6.4.13)

$$(1/\theta)^p = a. + b * \sum n_i. \Delta\theta_i + c (\sum n_i. \Delta\theta_i)^m$$

**Volume critique** (Equation 6.4.1)

$$\theta = b * \sum n_i. \Delta\theta_i$$

**Volume molaire** (Equation 6.4.6)

$$\theta = a. + b * \sum n_i. \Delta\theta_i$$

**Tension superficielle** (Equation 6.4.7)

$$\text{Exp}(\theta/p) = a. + b * \sum n_i. \Delta\theta_i$$

**Indice de réfraction** (Equation 6.4.19)

$$(M/\theta) = a. + b * \sum n_i. \Delta\theta_i + c (\sum n_i. \Delta\theta_i)^m + d (\sum n_i. \Delta\theta_i)^n$$

**Capacité calorifique** (Equation 6.4.6)

$$\theta = a. + b * \sum n_i. \Delta\theta_i$$

**Facteur de caractérisation de Watson Kuop** (Equation 6.4.11)

$$\text{Exp}(\theta/p) = a. + b * \sum n_i. \Delta\theta_i + c (\sum n_i. \Delta\theta_i)^m$$

Par la suite, il a été affirmé que les corrélations établies pour les hydrocarbures purs s'appliquaient correctement aux mélanges de compositions finies. Les déviations enregistrées par rapport aux valeurs de référence étaient du même ordre de grandeur que celles obtenues dans le cas des hydrocarbures purs. L'application de la règle d'additivité a donc pour simple effet de cumuler les écarts pour certaines propriétés et de les annuler pour d'autres.

#### **6.4 Comment le logiciel va t'il procéder ?**

A la saisie des données d'entrée : Température d'ébullition et densité, le logiciel va d'abord calculer la masse molaire de la fraction pétrolière en utilisant l'une des corrélations suivantes selon l'intervalle de température :

Pour  $T_{eb} < 200^{\circ}\text{C}$  :

→ Corrélation de Riazi-Daubert (2-50).

Pour  $T_{eb} < 200^{\circ}\text{C}$  :

→ Corrélation de Riazi-Daubert (2-51).

Pour  $200^{\circ}\text{C} < T_{eb} < 300^{\circ}\text{C}$  :

→ Corrélation de Lee-Kesler.

Le logiciel va ensuite calculer L'ECN (Equivalent Carbon Number) c'est à dire le nombre d'atomes de carbone moyen qui représente le mélange ou la fraction pétrolière :

$$ECN_P = (M - 2.016) / 14.027$$

$$ECN_N = M / 14.027$$

$$ECN_A = (M + 6.048) / 14.027$$

Puis, à partir de ce nombre de carbones, le logiciel va assimiler cette molécule à l'une des trois familles principales d'hydrocarbures :

**Paraffines**

Dans ce cas, la chaîne étant supposée linéaire dans chaque cas :

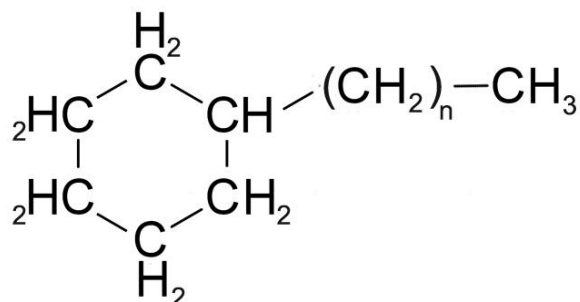


Nous n'avons affaire qu'à deux types de groupements à savoir le groupement CH<sub>3</sub> et CH<sub>2</sub>. Le nombre de groupements CH<sub>3</sub> étant toujours égal à 2, on aura :

$$N_{\text{CH}_2} = \text{ECP}_P - 2$$

**Naphtènes**

Dans ce cas, le logiciel procèdera avec une boucle « if », si l'ECN<sub>N</sub> est inférieur ou égal à 6, la molécule sera assimilée à un cycle contenant ECN<sub>N</sub> groupements CH<sub>2</sub>, sinon, on aura un cycle composé de 5 groupements CH<sub>2</sub>, 1 groupement CH plus une chaîne linéaire composée d'un groupement CH<sub>3</sub> et (ECN<sub>N</sub> - 7) CH<sub>2</sub>.



**Figure 6.1** : Structure de la molécule considérée pour les naphtènes.

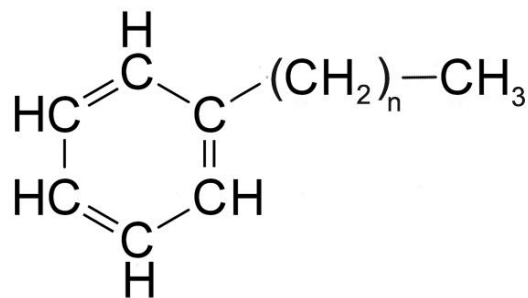
On aura donc en tout :

- 1 groupement CH<sub>3</sub>.
- 1 groupement CH.
- Et (ECN<sub>N</sub> - 2) groupements CH<sub>2</sub>.

Des termes correctifs tenant compte des effets du cycle seront ajoutés par la suite.

**Aromatiques**

Le même principe que la boucle précédente sera appliqué, mais cette fois, pour un ECN<sub>A</sub> > 6, on aura 5 groupements =CH-, un groupement =C- plus une chaîne linéaire contenant un groupement CH<sub>3</sub> et (ENC<sub>A</sub> - 7) groupements CH<sub>2</sub> comme le montre la figure suivante :



**Figure 6.2 :** Structure de la molécule considérée pour les aromatiques.

Des termes correctifs tenant compte de l'effet du noyau aromatique seront ensuite ajoutés.

La valeur de contribution des groupements pour chaque propriété étant introduites dans un sous programme, il ne reste plus qu'à calculer la valeur de la propriété dans chacun des trois cas. Le logiciel va ensuite appliquer la règle d'additivité pour donner la valeur de la propriété concernée pour la fraction pétrolière.

Dans le cas des corps purs, la règle l'additivité ne sera pas appliquée et le logiciel affichera directement la valeur de la propriété pour chacune des familles.

Les calculs ont donné les résultats suivants :

### Masse molaire

Fraction	M CDG (g/mol)	M Réf (g/mol)	Erreur (%)
FP N° 1	78,47	77,56	1,17
FP N° 2	90,94	89,11	2,02
FP N° 3	92,86	91,25	1,73
FP N° 4	92,92	93,05	0,14
FP N° 5	92,98	95,02	2,15
FP N° 6	93,03	96,50	3,59
FP N° 7	93,08	98,78	5,76
FP N° 8	104,47	99,53	4,73
FP N° 9	104,41	102,33	1,99
FP N° 10	107,23	105,31	1,79
FP N° 11	107,26	107,74	0,44
FP N° 12	107,32	112,07	4,23
FP N° 13	107,34	112,35	4,45
FP N° 14	118,16	114,61	3,00
FP N° 15	118,12	117,37	0,64
FP N° 16	121,44	119,91	1,26
FP N° 17	121,47	122,53	0,87
FP N° 18	121,49	124,82	2,66
FP N° 19	121,52	127,02	4,33
FP N° 20	131,92	131,69	0,17

**Tableau 6.2 :** Résultats comparatifs de la méthode CDG pour la masse molaire.

Erreur moyenne : 2.36 %



**Température critique**

Fraction	Tc CDG (K)	Tc Ref (K)	Erreur (%)
FP N° 1	477,96	483,55	1,16
FP N° 2	509,25	516,19	1,35
FP N° 3	517,24	523,49	1,19
FP N° 4	525,18	529,94	0,90
FP N° 5	526,20	536,80	1,97
FP N° 6	533,64	542,79	1,69
FP N° 7	542,00	549,20	1,31
FP N° 8	548,43	557,11	1,56
FP N° 9	556,44	562,92	1,15
FP N° 10	561,49	568,64	1,26
FP N° 11	562,45	573,96	2,01
FP N° 12	575,04	583,19	1,40
FP N° 13	578,96	586,63	1,31
FP N° 14	583,58	592,35	1,48
FP N° 15	591,38	598,03	1,11
FP N° 16	595,25	603,18	1,31
FP N° 17	597,50	608,76	1,85
FP N° 18	604,82	614,28	1,54
FP N° 19	611,89	619,59	1,24
FP N° 20	621,17	628,50	1,17

**Tableau 6.3 :** Résultats comparatifs de la méthode CDG pour la température critique.  
Erreur moyenne : 1.40%

**Pression critique**

Fraction	Pc CDG (bars)	Pc Réf (bars)	Erreur (%)
FP N° 1	32,36	33,43	3,21
FP N° 2	29,33	30,95	5,25
FP N° 3	29,05	30,73	5,48
FP N° 4	28,99	30,60	5,26
FP N° 5	27,04	30,44	11,19
FP N° 6	27,05	30,44	11,13
FP N° 7	27,04	30,09	10,12
FP N° 8	26,63	30,68	13,18
FP N° 9	26,60	30,01	11,36
FP N° 10	26,21	29,31	10,58
FP N° 11	24,75	28,83	14,17
FP N° 12	24,73	28,02	11,77
FP N° 13	24,76	28,28	12,44
FP N° 14	24,29	27,97	13,17
FP N° 15	24,27	27,49	11,70
FP N° 16	23,88	27,06	11,76
FP N° 17	22,75	26,66	14,65
FP N° 18	22,76	26,39	13,74
FP N° 19	22,77	26,14	12,88
FP N° 20	22,28	25,43	12,37

**Tableau 6.4 :** Résultats comparatifs de la méthode CDG pour la pression critique.  
Erreur moyenne : 10.77 %

**Volume critique :**

Fraction	Vc CDG (cm <sup>3</sup> /mol)	Vc Réf (cm <sup>3</sup> /mol)	Erreur (%)
FP N° 1	309,44	320,90	3,57
FP N° 2	359,00	369,00	2,71
FP N° 3	363,99	376,36	3,29
FP N° 4	363,58	380,82	4,53
FP N° 5	403,97	395,63	2,06
FP N° 6	402,29	398,32	0,99
FP N° 7	401,17	404,36	0,79
FP N° 8	407,04	404,16	0,71
FP N° 9	406,73	412,90	1,50
FP N° 10	418,12	425,21	1,67
FP N° 11	453,48	441,15	2,72
FP N° 12	452,54	453,88	0,30
FP N° 13	450,92	452,18	0,28
FP N° 14	460,78	460,65	0,03
FP N° 15	460,35	468,66	1,77
FP N° 16	473,60	479,32	1,19
FP N° 17	504,79	494,39	2,06
FP N° 18	503,72	499,99	0,74
FP N° 19	502,66	505,29	0,52
FP N° 20	514,47	521,86	1,42

**Tableau 6.5 :** Résultats comparatifs de la méthode CDG pour le volume critique.  
Erreur moyenne : 1.64 %

**Indice de réfraction**

Fraction	n CDG	n Réf	Erreur (%)
FP N° 1	1,45	1,37	5,66
FP N° 2	1,44	1,39	3,92
FP N° 3	1,45	1,39	4,26
FP N° 4	1,48	1,39	5,90
FP N° 5	1,37	1,39	2,11
FP N° 6	1,39	1,40	0,51
FP N° 7	1,43	1,40	1,83
FP N° 8	1,41	1,41	0,01
FP N° 9	1,45	1,41	2,70
FP N° 10	1,45	1,41	2,83
FP N° 11	1,38	1,41	2,55
FP N° 12	1,43	1,42	1,30
FP N° 13	1,44	1,42	1,49
FP N° 14	1,43	1,42	0,82
FP N° 15	1,47	1,42	3,04
FP N° 16	1,46	1,43	2,38
FP N° 17	1,41	1,43	1,53
FP N° 18	1,43	1,43	0,25
FP N° 19	1,46	1,43	1,93
FP N° 20	1,48	1,44	2,72

**Tableau 6.6 :** Résultats comparatifs de la méthode CDG pour l'indice de réfraction.  
Erreur moyenne : 2.37%

**Volume molaire**

Fraction	Vm CDG (cm <sup>3</sup> /g/mol)	Vm Réf (cm <sup>3</sup> /g.mol)	Erreur (%)
FP N° 1	111,57	119,48	6,63
FP N° 2	125,70	132,28	4,98
FP N° 3	127,01	133,88	5,13
FP N° 4	126,93	135,01	5,99
FP N° 5	138,60	136,31	1,65
FP N° 6	138,15	136,86	0,93
FP N° 7	137,85	138,97	0,80
FP N° 8	139,59	136,99	1,86
FP N° 9	139,52	140,43	0,65
FP N° 10	142,82	144,20	0,95
FP N° 11	153,03	146,93	3,99
FP N° 12	152,79	151,75	0,68
FP N° 13	152,34	150,72	1,06
FP N° 14	155,20	152,76	1,57
FP N° 15	155,09	155,76	0,43
FP N° 16	158,93	158,52	0,25
FP N° 17	167,94	161,21	4,01
FP N° 18	167,64	163,18	2,66
FP N° 19	167,35	165,05	1,38
FP N° 20	170,78	170,02	0,45

**Tableau 6.7 :** Résultats comparatifs de la méthode CDG pour le volume molaire.  
Erreur moyenne : 2.30%

**Capacité calorifique**

Fraction	Cp CDG (Cal/J.K)	Cp Réf (Cal/J.K)	Erreur (%)
FP N° 1	0,37	0,51	26,79
FP N° 2	0,38	0,53	27,40
FP N° 3	0,38	0,53	27,61
FP N° 4	0,37	0,53	29,06
FP N° 5	0,41	0,53	22,83
FP N° 6	0,40	0,53	24,19
FP N° 7	0,39	0,53	26,38
FP N° 8	0,40	0,53	25,05
FP N° 9	0,39	0,53	27,75
FP N° 10	0,39	0,54	28,50
FP N° 11	0,41	0,54	24,71
FP N° 12	0,39	0,55	28,51
FP N° 13	0,39	0,55	28,60
FP N° 14	0,39	0,55	28,76
FP N° 15	0,38	0,55	30,94
FP N° 16	0,39	0,56	30,89
FP N° 17	0,40	0,56	28,38
FP N° 18	0,39	0,56	30,07
FP N° 19	0,39	0,57	31,65
FP N° 20	0,38	0,57	33,23

**Tableau 6.8 :** Résultats comparatifs de la méthode CDG pour la capacité calorifique.  
Erreur moyenne : 28.06 %

**Tension superficielle**

Fraction	$\sigma$ CDG (dyn/cm)	$\sigma$ Réf (dyn/cm)	Erreur (%)
FP N° 1	6,83	16,30	58,07
FP N° 2	8,43	18,37	54,10
FP N° 3	9,33	18,90	50,63
FP N° 4	10,26	19,39	47,11
FP N° 5	11,23	19,90	43,55
FP N° 6	12,32	20,38	39,54
FP N° 7	12,95	20,78	37,68
FP N° 8	15,46	21,61	28,45
FP N° 9	15,50	21,84	29,03
FP N° 10	15,43	22,04	30,00
FP N° 11	15,67	22,28	29,68
FP N° 12	16,11	22,69	29,01
FP N° 13	17,32	23,05	24,85
FP N° 14	17,98	23,36	23,03
FP N° 15	18,31	23,60	22,44
FP N° 16	18,61	23,82	21,86
FP N° 17	19,07	24,07	20,75
FP N° 18	19,80	24,36	18,73
FP N° 19	20,53	24,65	16,69
FP N° 20	21,16	24,99	15,32

**Tableau 6.9 :** Résultats comparatifs de la méthode CDG pour la tension superficielle.  
Erreur moyenne : 32.03%

**Facteur acentrique  $\omega$**

Fraction	$\omega$ CDG	$\omega$ Réf	Erreur (%)
FP N° 1	0,26	0,24	8,80
FP N° 2	0,30	0,27	8,71
FP N° 3	0,30	0,28	7,61
FP N° 4	0,30	0,28	6,10
FP N° 5	0,33	0,29	13,66
FP N° 6	0,33	0,29	12,42
FP N° 7	0,33	0,29	10,37
FP N° 8	0,33	0,29	11,95
FP N° 9	0,33	0,30	9,43
FP N° 10	0,34	0,31	9,24
FP N° 11	0,37	0,32	14,19
FP N° 12	0,37	0,33	10,83
FP N° 13	0,37	0,33	10,75
FP N° 14	0,37	0,33	11,12
FP N° 15	0,37	0,34	9,10
FP N° 16	0,38	0,35	9,82
FP N° 17	0,41	0,35	13,51
FP N° 18	0,41	0,36	12,04
FP N° 19	0,41	0,36	10,63
FP N° 20	0,41	0,37	9,77

**Tableau 6.10 :** Résultats comparatifs de la méthode CDG pour le facteur acentrique.  
Erreur moyenne : 10.50%

**Température de congélation**

Fraction	Tcg CDG (K)	Tcg Réf (K)	Erreur (%)
FP N° 1	167,38	134,83	19,44
FP N° 2	189,41	156,68	17,28
FP N° 3	195,33	160,06	18,05
FP N° 4	200,05	162,78	18,63
FP N° 5	198,62	165,72	16,56
FP N° 6	202,78	167,74	17,28
FP N° 7	208,44	171,09	17,92
FP N° 8	210,24	171,54	18,41
FP N° 9	216,65	175,71	18,90
FP N° 10	223,78	180,01	19,56
FP N° 11	223,36	183,33	17,92
FP N° 12	233,45	188,98	19,05
FP N° 13	234,95	189,05	19,54
FP N° 14	238,27	191,79	19,51
FP N° 15	244,63	195,15	20,22
FP N° 16	249,61	198,15	20,62
FP N° 17	249,91	201,14	19,51
FP N° 18	255,44	203,61	20,29
FP N° 19	260,80	205,93	21,04
FP N° 20	268,50	210,87	21,46

**Tableau 6.11 :** Résultats comparatifs de la méthode CDG pour la T<sup>c</sup> de congélation.  
 Erreur moyenne : 19.06%

**Chaleur de vaporisation**

Fraction	$\Delta H_v$ CDG (J/mol)	$\Delta H_v$ Réf (J/mol)	Erreur (%)
FP N° 1	26,14	26,19	0,22
FP N° 2	28,57	28,62	0,14
FP N° 3	29,12	29,13	0,06
FP N° 4	29,52	29,59	0,22
FP N° 5	30,19	30,07	0,37
FP N° 6	30,55	30,48	0,21
FP N° 7	30,98	30,97	0,04
FP N° 8	31,44	31,43	0,01
FP N° 9	31,88	31,92	0,14
FP N° 10	32,40	32,42	0,06
FP N° 11	33,00	32,86	0,40
FP N° 12	33,69	33,64	0,17
FP N° 13	33,87	33,84	0,09
FP N° 14	34,34	34,29	0,13
FP N° 15	34,78	34,78	0,00
FP N° 16	35,26	35,22	0,11
FP N° 17	35,86	35,69	0,47
FP N° 18	36,27	36,14	0,34
FP N° 19	36,65	36,57	0,22
FP N° 20	37,44	37,36	0,21

**Tableau 6.12 :** Résultats comparatifs de la méthode CDG pour la chaleur de vaporisation.  
 Erreur moyenne : 0.18 %

### *Discussion*

L'examen des différents écarts moyens montre que les résultats obtenus par la méthode de contribution de groupes sont assez satisfaisants en ce qui concerne la masse molaire, la température critique, le volume critique, l'indice de réfraction, le volume molaire et le facteur de caractérisation de Watson avec des déviations moyennes inférieures à 3%.

En ce qui concerne la pression critique et le facteur acentrique, les résultats sont moyens avec des déviations autour de 10% alors qu'elles sont peu fiables en ce qui concerne la tension superficielle, la température de congélation et la capacité calorifique.

En tout état de cause, les résultats obtenus par cette méthode présentent des résultats moins performants que par la simulation sur réseaux de neurones ou par les différentes corrélations. Nous expliquons cela par le fait que, faute de temps, nous avons appliqué cette méthode d'une manière générale sans prendre en compte les différentes possibilités de position des groupements ni les interactions inter et intramoléculaires qui jouent un rôle important dans la prédiction des propriétés. Toutes ces approximations font, que pour certaines propriétés, il est délicat d'aboutir à une prédiction pertinente.

L'application de la méthode de contribution de groupes sur le logiciel reste maintenue afin d'avoir une comparaison entre les différentes valeurs des propriétés. Nous laissons le programme ouvert afin que cette méthode soit améliorée dans les prochains travaux au sein du Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles en prenant en compte tous les paramètres nécessaires.



## Chapitre 7 : Mise au point du logiciel de calcul

### Introduction

Les différentes méthodes étudiées dans le cadre de notre projet de fin d'études permettent de calculer individuellement les différentes propriétés physiques et thermodynamiques des corps purs et des fractions pétrolières. Le but de notre travail est de proposer, à côté de l'approche nomographique, une autre approche qui est celle de déduire toutes les propriétés en utilisant un logiciel de calcul. Ce dernier constitue un outil de travail très intéressant, en particulier dans le cas des fractions pétrolières pour lesquelles il fournit par un choix de corrélations les principales propriétés et ce sur la base de la connaissance seulement de deux paramètres accessibles expérimentalement à savoir la Température d'ébullition et la densité.

Le logiciel élaboré permet de prévoir une quinzaine de propriétés physiques et thermodynamiques connaissant simplement les deux propriétés d'entrée.

Ceci permet alors d'éviter les manipulations expérimentales qui ne sont pas toujours disponibles, mais qui sont surtout coûteuses et difficiles à mettre en œuvre dans la plupart des cas.

### Présentation du logiciel

Le logiciel élaboré est un ensemble de programmes écrits en Matlab (version 2011) sous environnement Windows 7.

Le logiciel permet le calcul des propriétés à partir des paramètres d'entrée qui sont la température d'ébullition et la densité et qui sont obtenues à partir de la distillation TBP pour des fractions pétrolières.

Dans le cas des corps purs, ces données sont connues et disponibles dans les différentes banques de données, et permettent, grâce au logiciel, de déduire les autres propriétés à travers, tout d'abord des réseaux de neurones entraînés sur les corps purs puis de corrélations de la littérature et enfin par la méthode de contribution des groupes.

Dans le cas des fractions pétrolières, pour chaque propriété, le logiciel propose plusieurs valeurs, chacune déduite par une méthode : D'abord, le résultat obtenu grâce au modèle mathématique établi par le réseau de neurones entraîné. Ensuite, dans le deuxième panel, quatre valeurs seront affichées, chacune calculée par une corrélation sélectionnée au préalable (dans l'étude du chapitre 3), puis une moyenne de ces corrélations sera calculée et affichée, ce qui a pour but de la comparer aux autres valeurs et de calculer le pourcentage d'erreur par rapport à cette dernière.

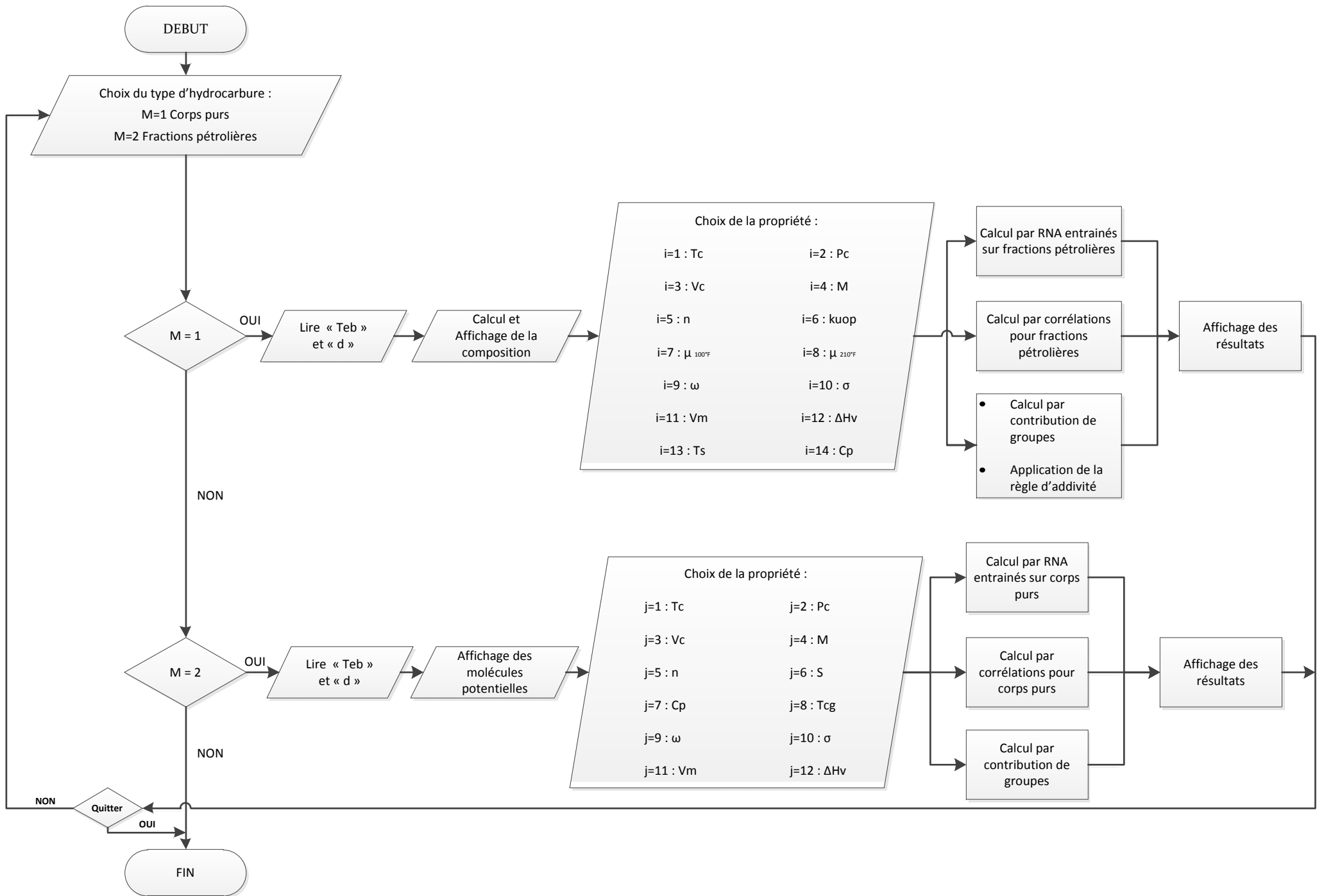
Enfin, le dernier panel est réservé à l'affichage de la valeur obtenue en utilisant la méthode de contribution de groupes sans interactions.



Pour les fractions pétrolières, le logiciel fournit également la composition estimée par les corrélations de Riazi-Daubert ou d'El Hadi-Chitour selon l'intervalle de température.

Les valeurs de corrélations données dans la littérature sont également fournies et comparées à celles obtenues par le modèle établi par les réseaux de neurones ainsi qu'à la valeur obtenue en utilisant la méthode de contribution de groupes.

Le logigramme du logiciel de calcul est donné dans la figure 7.1.





# Conclusion Générale

## CONCLUSION GENERALE

---

La prédiction des propriétés physiques et thermodynamiques des pétroles bruts et des fractions pétrolières étant un souci majeur dans l'industrie du raffinage, nous avons proposé dans notre étude un logiciel qui aide l'ingénieur à éviter les contraintes pouvant être rencontrées au court des analyses telles que la non disponibilité du matériel adéquat ou le coût élevé de l'étude expérimentale.

Ce logiciel permet, à partir de deux propriétés accessibles expérimentalement, à savoir la température d'ébullition et la densité, d'obtenir une estimation d'une quinzaine de propriétés et ce par plusieurs méthodes thermodynamiques et/ou empiriques, ce qui permettra à l'utilisateur de comparer et critiquer les résultats.

Nous avons donc démarré à partir de la distillation TBP d'un pétrole brut algérien léger ( $d = 0.804$ ), vraisemblablement le Sahara Blend, pour arriver à prédire les autres propriétés par diverses méthodes :

La première partie de notre travail a consisté à mettre en revue, pour chaque propriété étudiée, les corrélations de la littérature les plus fiables, de les tester sur les fractions pétrolières du brut étudié et de sélectionner celles qui seront retenues pour l'utilisation sur le logiciel mis en place à partir de Matlab.

Comme seconde approche, nous avons fait appel aux réseaux de neurones pour lesquels nous avons fait un entraînement pour chaque propriété avec comme données d'entrée la température d'ébullition et la densité. Deux types de simulation ont eu lieu : une qui fait appel à un réseau de neurones commun pour toutes les propriétés avec deux entrées et quatorze sorties, l'autre qui traite un réseau de neurones indépendant pour chaque propriété. Ce dernier type de simulation s'est avéré être plus fiable puisque nous arrivons à des pourcentages d'erreurs très satisfaisants.

Dans la dernière partie, nous avons appliqué les méthodes de contribution de groupes (sans interactions inter ou intra moléculaires) qui s'est avérée être relativement plus fiable pour certaines propriétés telles que l'enthalpie de vaporisation et le volume critique contrairement aux résultats obtenus sur d'autres propriétés telles que la capacité calorifique et la tension superficielle qui ont donné lieu à des pourcentages d'erreurs assez importants. Les erreurs observées ont de multiples sources notamment la non prise en compte des interactions qui pourraient être prises en compte dans les études futures en les introduisant dans le programme du logiciel.

Un deuxième volet du logiciel à été consacré à la prédiction des propriétés des corps purs, toujours par les trois méthodes citées précédemment.

D'une manière globale, cette étude a aboutit à des résultats satisfaisants surtout en ce qui concerne la prédiction des propriétés par les réseaux de neurones artificiels. Les quinze propriétés considérées sont les plus importantes et les plus utilisées dans l'industrie du raffinage.

## CONCLUSION GENERALE

---

La satisfaction de ce travail réside dans la mise en place d'un outil de calcul puissant qui aide l'ingénieur en raffinage à surmonter certaines difficultés qu'il peut rencontrer dans le laboratoire.

Ce travail nécessite bien entendu des améliorations et des compléments. Ayant travaillé sur un pétrole léger, les prochaines études devront se faire sur des distillations TBP de pétroles moyens, puis lourds, en mettant au point des réseaux de neurones entraînés sur leurs spécificités et en introduisant les autres méthodes adéquates, nous pourrons ainsi avoir un logiciel généralisé pour tous les types de pétroles.

Enfin, d'autres projets plus intéressants les uns que les autres seront proposés par le Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles, tels que le défi de faire une étude sur un pétrole en évitant la TBP classique. Toutes ces études viendront compléter la notre en enrichissant toujours plus cet outil de calcul.



# Bibliographie

## **BIBLIOGRAPHIE**

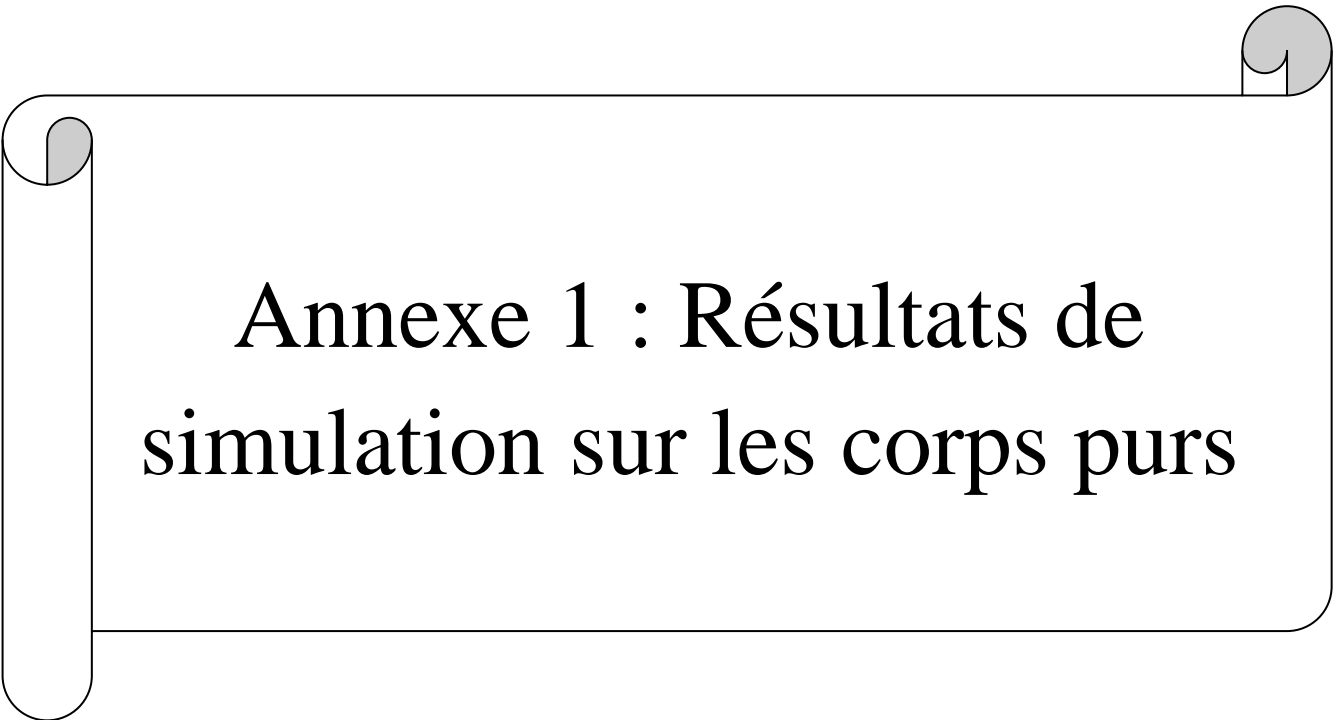
- [1] C.E. Chitour, « Raffinage du pétrole », Tome 1, édition OPU, (1983).
- [2] P. Whuitier, « Le pétrole , raffinage et génie chimique », Tome 1, édition Technip, (1972).
- [3] JP. Wauquier, « Pétrole brut, produits pétroliers, Schémas de fabrication », Institut français du pétrole, édition Technip, (1994).
- [4] Annual Book of ASTM standards, American Society of Testing and Materials, (1972).
- [5] AFNOR, « méthodes d'essais des produits pétroliers» , (1975).
- [6] C.E. Chitour, « Raffinage, les propriétés physiques des hydrocarbures et des fractions pétrolières », Tome 1, OPU, (1999).
- [7] C.E. Chitour, « Raffinage Thermodynamique des fluides réels ».Tome 2, édition OPU, (1998)
- [8] C.E. Chitour, « Raffinage les propriétés thermiques, Tome 3, édition OPU, (1999).
- [9] DIPPR,(1995), Design Institute of Chemical Engineers, Data Compilation of pure Compound Properties.
- [10]V.Proskouriakov et A.Drabkin, « La chimie du pétrole et du gaz »,MIR,Moscou,(1981).
- [11] N.Skander, « Evaluation des propriétés des pétroles bruts et des fractions pétrolières par méthodes d'analyse et par corrélations », Thèse de Doctorat, Dirigé par : Pr. C.E.Chitour Génie Chimique,Ecole Nationale Polytechnique, (2004).
- [12] J. Vidal, « Thermodynamique application au génie chimique et à l'industrie pétrolière », édition Technip, Paris, (1997).
- [13] K. KHALDI, « Méthodes statistiques », édition OPU, 1995.
- [14] X. Normand A. Treil « L'industrie du raffinage du pétrole »,Tome 1, édition Technip, (1985).
- [15] N. Skander, « Contribution à la détermination des propriétés physiques des mélanges d'hydrocarbures et des fractions pétrolières par des méthodes de contribution de groupes », Thèse de magister, dirigée par : C.E.Chitour, Génie chimique, Ecole Nationale Polytechnique (1997).
- [16] O. Rebbas, « Méthodes de contribution de groupes pour l'estimation des propriétés des hydrocarbures purs », Thèse de Magister, dirigée par : C.E.Chitour, Genie chimique, Ecole Nationale Polytechnique (2006).

- [17] R.C. Reid, J.M. Prausnitz et T.K.Sherwood, « The properties of gases and liquids », 3ème édition Mac Graw Hill, (1977).
- [18] P.Henrion, P.Picard, « Analyse des pétroles bruts », Institut Français du pétrole, vol 19, n°14, (1966).
- [19] W.L.Nelson, « Petroleum refinery Engineering », édition Mc Graw Hill , (1985)
- [20] TRC, (1994), « Thermodynamics Research Center, Thermodynamic Tables Hydrocarbon», Texas, Engineering Experiment Station, The Texas A and M University System, College Station, Texas.
- [21] American Petroleum Institute, (1983), Technical Data Book, Washington, D.C.
- [22] R.C.Reid, J.M.Prausnitz and B.E.Poling, «the properties of gazes and liquids»,4ème édition, McGraw Hill Chemical Engineering series (1988).
- [23] J.Tranchant, « manuel pratique de la chromatographie en phase gazeuse »,Masson, 3<sup>ème</sup> édition, Paris,(1982).
- [24] M.R.Riazi et T.E.Daubert. « Predicting flash and poor point », (1987).
- [25] M.Souders.J.Am.Soc, (1938).
- [26] R.M Bulter et coll, « Predicting of flash points of middle distillates », Ind., Eng. Chem, vol 48, (1956).
- [27] M.Riazi et T.E Daubert, « Prediction of molecular type analysis of petroleum fractions and coal liquids », Ind. Eng.Chem.Process Des, Dev, 1009-1015, (1986).
- [28] A.K.Mehotra, «correlation and prediction of the viscosity of pure hydrocarbon», The Canadian Journal Of Chemical Engineering, vol 72, June, (1994).
- [29] R.P.Walsh et J.V.Mortimer, « hydrocarbon processing », September, (1971).
- [30] C.E.Chitour, « corrélations sur le pétrole brut et les fractions pétrolières », Tome2, édition OPU, Alger, (1983).
- [31] S.Sudgen, « Calculations of surface tensions and parachor values », Oil and Gaz Journal, (1924).
- [32] H. Moghrani, « Etude analytique d'un brut algerien de Hassi Messaoud par diverses méthodes », Projet de Fin d'Etude, dirigé par Pr. C.E.Chitour, Ecole Nationale Polytechnique, Alger,(1986).
- [33] O.Dermoune, « Contribution à l'étude des propriétés des fractions pétrolières du pétrole brut algérien par diverses méthodes numériques », Thèse de Magister, Dirigée par Pr C.E.Chitour, Genie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, (1990).



- [34] B.Zidelkhier, « Approche à la détermination des propriétés physiques des corps purs et des fractions pétrolières par des méthodes numériques de contribution de groupes », Thèse de Magister, dirigée par Pr C.E.Chitour, Genie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, Alger (1993).
- [35] J.B Maxwell, « Data book on hydrocarbon», edition Van Nostrand, N.Y.
- [36] Sanborn et Evans, technical report, N°52-53R (Shell Developmeny Compagny), (1992).
- [37] Harvey-Mills, Anal. Chem., 20, 207, (1948).
- [38] H.G.Rackett, «Equation of state for saturated liquids», J.Chem.Eng.data, Vol17, N°12, (1944).
- [39] S.S Kurtz, « Relation ship between carbon type composition viscosity gravity» Anal. Chem, (1956).
- [40] ASPEN, «Molecular weight of viscous hydrocarbon oils correlation of density with densities», J.institute.petro, (1977).
- [41] M.T Tyn and W.I. Calus, «Estimation of partial volume and fugacity coefficient of composents in mixtures from the Soave and Peng Robinson equations of state», Ind.Eng.Process.Des.Dev 1951-1959.(1975).
- [42] M.R.Riazi, T.E.Daubert, «Hydrocarbon processing»,pp 115-116, March,(1980).
- [43] Lyman, «Chemical property estimation methods environnement behaviors of organic compound», (1986).
- [44] M.G Kesler and Lee, «Hydrocarbon processing», vol 53, N°3. (1976).
- [45] W.B.Kay. Ind.Eng.Chem,(1976).
- [46] A.L.Lydersen, «Estimation of critical properties of organic compounds by method of groups contributions», University of Winconsin, Engineering Experiment Station, Report N°3, Madison, Wis, (1955).
- [47] A. Kreglewski, W.B.Kay.J.Phys.Chem., vol 73, (1969).
- [48] Kandall Monroe.J.Am.Chem.Soc., 39,178p.(1967).
- [49] M. R. Riazi, « Characterization and properties of petroleum fractions –First Edition » Kuwait University, ASTM Stock Number, 401p (2005).

- [50] G. DREYFUS. « Les réseaux de neurones », Mécanique Industrielle et Matériaux, 1998, n°51, 19p.
- [51] C. TOUZET. Les réseaux de neurones artificiels introduction au connexionnisme, 1992, 129p.
- [52] C. SI-MOUSSA. Modélisation des équilibres de phases à pression élevées par les réseaux de neurones artificiels. Thèse de doctorat en génie chimique, Alger, Ecole Nationale Polytechnique, 2010, 249p.
- [53] M. PARIZEAU. Réseaux de neurones, Université Laval, 2004, PP 27-51.
- [54] S. AMROUCHE. Prédiction des variables climatologiques aux pas de temps mensuel et décadaire par les réseaux de neurones et l'Analyse en Composantes principales. Mémoire de fin d'études, Département d'Hydraulique, Ecole Nationale Polytechnique, Alger 2006.
- [55] I. OTMANI. L'analyse discriminante et le perceptron multicouche, Thèse de magister, Constantine, Université Mentouri , 2011, 110p.
- [56] H.DEMUTH & M.BEALE, Neural Network Toolbox, for use with MATLAB®User's Guide version 4, The MathWorks Inc, 1993,374p.
- [57] C. BISHOP. Neural Networks for Pattern Recognition, USA, Oxford University Press, 1995, 504p.
- [58] M. PARIZEAU . « Le perceptron multicouche et son algorithme de rétropropagation des erreurs » Université Laval, Département de génie électrique et de génie informatique, 2004. 8p.



# Annexe 1 : Résultats de simulation sur les corps purs

Molécules	$\Delta H_v$ (Données) (kJ/mol)	$\Delta H_v$ (RNA) (kJ/mol)	ADD (%)
2-methylbutane	24,10663714	24,69	2,36E+00
2,2-dimethylpropane	22,43189442	22,74	1,35E+00
2,2-dimethylbutane	26,56255932	26,31	9,51E-01
2,3-dimethylbutane	27,36118125	27,28	2,97E-01
3-methylpentane	28,06365949	28,06	1,30E-02
2-methylpentane	27,75028135	27,79	1,43E-01
2,4-dimethylpentane	29,21719761	29,55	1,13E+00
2,2,3-trimethylbutane	28,98428944	28,9	2,91E-01
3,3-dimethylpentane	29,68935395	29,62	2,34E-01
2,3-dimethylpentane	30,35518438	30,46	3,44E-01
3-methylhexane	29,48209999	30,89	4,56E+00
2,2-dimethylpentane	29,19074633	29,23	1,34E-01
2-methylhexane	28,76726568	30,62	6,05E+00
3-ethylpentane	31,16675707	31,12	1,50E-01
2,2,4-trimethylpentane	31,18690318	30,79	1,27E+00
2,3,3-trimethylpentane	32,56490975	32,12	1,37E+00
3,3-dimethylhexane	32,90820028	32,31	1,82E+00
2,2,3-trimethylpentane	32,48983541	31,94	1,69E+00
2,3,4-trimethylpentane	32,71583423	32,36	1,09E+00
2,3-dimethylhexane	33,22133602	33,17	1,55E-01
2,4-dimethylhexane	32,83989766	32,51	1,00E+00
4-methylheptane	33,67765106	33,35	9,73E-01
3-methylheptane	33,79086038	33,66	3,87E-01
2,2-dimethylhexane	32,44493247	32,26	5,70E-01
2,5-dimethylhexane	32,64310512	32,54	3,16E-01
2-methylheptane	33,76547419	33,26	1,50E+00
2-methyl-3-ethylpentane	32,93455207	32,93	1,38E-02
3-ethylhexane	33,50383811	33,59	2,57E-01
3-ethyl-3-methylpentane	32,87792588	32,78	2,98E-01
2,3,4-trimethylhexane	35,07298567	34,7	1,06E+00
3,4-dimethylheptane	35,59392522	35,3	8,26E-01
3,5-dimethylheptane	35,432663	35,1	9,39E-01
3,3-diethylpentane	35,11183717	35,1	3,37E-02
4,4-dimethylheptane	35,38457909	34,6	2,22E+00
3-ethyl-2,4-dimethylpentane	34,83338529	34,5	9,57E-01
2,3,5-trimethylhexane	34,80531069	34,4	1,16E+00
2,2,4,4-tetramethylpentane	33,72629823	32,4	3,93E+00
2,2-dimethylheptane	35,46293414	34,6	2,43E+00
2,6-dimethylheptane	35,87847846	35,1	2,17E+00
2,2,3,4-tetramethylpentane	34,29944812	33,7	1,75E+00
2,4-dimethylheptane	35,30708161	34,9	1,15E+00

2,5-dimethylheptane	35,6017538	35,1	1,41E+00
4-ethylheptane	35,92313539	35,5	1,18E+00
3-methyloctane	36,63686192	36,1	1,47E+00
4-methyloctane	36,39331267	35,8	1,63E+00
2,3-dimethylheptane	35,84703153	35,3	1,53E+00
4-ethyl-2-methylhexane	35,04070206	34,9	4,02E-01
3-methyl-3-ethylhexane	35,42781616	34,9	1,49E+00
3-ethyl-4-methylhexane	35,29716181	35,3	8,04E-03
2-methyloctane	36,9057719	36,1	2,18E+00
2,2,5-trimethylhexane	34,38468146	33,3	3,15E+00
3,3-dimethylheptane	35,40278672	34,8	1,70E+00
2,2,3,3-tetramethylpentane	34,51249919	34,3	6,16E-01
3-ethylheptane	36,18335921	35,8	1,06E+00
2,2,3-trimethylhexane	34,78270672	34,3	1,39E+00
2,2,4-trimethylhexane	34,42202802	33,6	2,39E+00
2,3,3-trimethylhexane	34,980866	34,5	1,37E+00
2,4,4-trimethylhexane	34,6358569	33,7	2,70E+00
3,3,4-trimethylhexane	36,01408618	34,7	3,65E+00
2,2-dimethyl-3-ethylpentane	34,58639727	34,2	1,12E+00
3-ethyl-2,3-dimethylpentane	34,90864184	34,8	3,11E-01
2,3,3,4-tetramethylpentane	34,66849501	34,5	4,86E-01
3-ethyl-2-methylhexane	35,20971013	35	5,96E-01
2-methylnonane	39,38301613	38,6	1,99E+00
2,2,5,5-tetramethylhexane	35,75671457	34,9	2,40E+00
octane, 2,7-dimethyl-	38,64636543	37,7	2,45E+00
2,5,5-trimethylheptane	36,76810629	36,4	1,00E+00
2,2,6-trimethylheptane	37,13439134	36,3	2,25E+00
2,6-dimethyloctane	38,52105649	37,7	2,13E+00
2,4,6-trimethylheptane	37,00544944	36,5	1,37E+00
heptane, 4-propyl-	37,61570373	37,5	3,08E-01
2,4,4-trimethylheptane	36,82305469	36	2,24E+00
2,3,6-trimethylheptane	37,48128976	36,9	1,55E+00
2,4-dimethyloctane	37,96771325	37,3	1,76E+00
octane, 3,3-dimethyl-	37,9575055	37,3	1,73E+00
hexane, 3,3,4,4-tetramethyl-	37,07882197	34,8	6,15E+00
octane, 3-ethyl-	38,72926901	38,2	1,37E+00
3-methylnonane	39,2221705	38,6	1,59E+00
octane, 2,3-dimethyl-	38,48640161	37,8	1,78E+00
3,3,5-trimethylheptane	36,97811793	36,4	1,56E+00
heptane, 5-ethyl-2-methyl-	37,93796532	37,3	1,68E+00
pentane, 2,4-dimethyl-3-(1-methylethyl)-	36,04946357	35,9	4,15E-01
hexane, 2,2,3,3-tetramethyl-	38,09844122	36,2	4,98E+00
heptane, 3-ethyl-2-methyl-	37,71576064	37,3	1,10E+00
2,2,4-trimethylheptane	36,84487712	36	2,29E+00

5-methylnonane	38,87358039	38,2	1,73E+00
octane, 4-ethyl-	38,37473158	37,8	1,50E+00
octane, 2,2-dimethyl-	38,22500058	37,2	2,68E+00
octane, 2,5-dimethyl-	38,09718599	37,4	1,83E+00
octane, 3,4-dimethyl-	38,013837	37,7	8,26E-01
octane, 3,5-dimethyl-	37,83166732	37,4	1,14E+00
octane, 3,6-dimethyl-	38,06669687	37,7	9,63E-01
octane, 4,4-dimethyl-	37,68584767	36,9	2,09E+00
octane, 4,5-dimethyl-	37,70850054	37,4	8,18E-01
hexane, 2,2,4,5-tetramethyl-	36,38188179	35,5	2,42E+00
pentane, 2,2,3,3,4-pentamethyl-	36,63928994	36	1,74E+00
pentane, 2,2,3,4,4-pentamethyl-	35,92100764	34,9	2,84E+00
nonane, 4-methyl-	38,97631235	38,3	1,74E+00
3-ethyl-3-methylheptane	37,85039718	37,2	1,72E+00
3,3-diethylhexane	37,78887206	37,3	1,29E+00
heptane, 4-ethyl-4-methyl-	37,26907739	37	7,22E-01
hexane, 3,4-diethyl-	37,85208607	37,3	1,46E+00
2,4,5-trimethylheptane	37,18230468	36,8	1,03E+00
2,3,5-trimethylheptane	37,56065467	36,8	2,03E+00
3,3,4-trimethylheptane	37,11460367	36,9	5,78E-01
3,4,4-trimethylheptane	36,88633571	36,8	2,34E-01
3,4,5-trimethylheptane	37,29943896	37,1	5,35E-01
hexane, 3-ethyl-2,2-dimethyl-	36,63822933	36,3	9,23E-01
2,2,5-trimethylheptane	37,15922252	36,2	2,58E+00
hexane, 2,2,4,4-tetramethyl-	36,51327532	34,8	4,69E+00
4-isopropylheptane	37,61912536	37	1,65E+00
heptane, 4-ethyl-2-methyl-	37,43363231	36,9	1,43E+00
heptane, 4-ethyl-3-methyl-	37,54586173	37,3	6,55E-01
heptane, 3-ethyl-5-methyl-	37,44289967	37,3	3,82E-01
heptane, 3-ethyl-4-methyl-	37,69031239	37,4	7,70E-01
2,2,3-trimethylheptane	37,27643264	36,7	1,55E+00
2,3,3-trimethylheptane	37,30941786	36,8	1,37E+00
2,3,4-trimethylheptane	37,24285494	37	6,52E-01
hexane, 4-ethyl-2,2-dimethyl-	36,32060454	35,9	1,16E+00
hexane, 3-ethyl-2,3-dimethyl-	36,94045012	36,8	3,80E-01
hexane, 4-ethyl-2,3-dimethyl-	37,00290012	36,9	2,78E-01
hexane, 4-ethyl-2,4-dimethyl-	36,95946131	36,8	4,31E-01
hexane, 3-ethyl-2,5-dimethyl-	36,89465793	36,4	1,34E+00
hexane, 4-ethyl-3,3-dimethyl-	36,77831836	36,8	5,89E-02
hexane, 3-ethyl-3,4-dimethyl-	36,62789032	36,6	7,61E-02
hexane, 2,2,3,4-tetramethyl-	36,61630593	36,1	1,41E+00
hexane, 2,2,3,5-tetramethyl-	36,3356246	35,9	1,20E+00
hexane, 2,3,3,4-tetramethyl-	36,64426639	36,7	1,52E-01
hexane, 2,3,3,5-tetramethyl-	36,22547477	36	6,22E-01

hexane, 2,3,4,4-tetramethyl-	36,62246105	36,3	8,81E-01
hexane, 2,3,4,5-tetramethyl-	36,60159061	36,5	2,78E-01
pentane, 3,3-diethyl-2-methyl-	36,89405263	37,1	5,55E-01
pentane, 3-ethyl-2,2,3-trimethyl-	36,99564631	36,4	1,61E+00
pentane, 3-ethyl-2,2,4-trimethyl-	35,87285332	35,7	4,82E-01
pentane, 3-ethyl-2,3,4-trimethyl-	36,85973454	36,7	4,33E-01
hexane, 2-methyl-3-(1-methylethyl)-	38,52917422	36,4	5,53E+00
1-pentene	25,11292571	25,2	3,46E-01
2-methyl-2-butene	26,02637304	26,31	1,08E+00
3-methyl-1-butene	23,69554741	23,94	1,02E+00
2-methyl-1-butene	25,49657095	25,5	1,34E-02
cis-2-pentene	25,94410539	26,06	4,45E-01
trans-2-pentene	25,81700382	26,03	8,18E-01
2,3-dimethyl-1-butene	27,31951941	27,4	2,94E-01
2,3-dimethyl-2-butene	31,16540924	29,64	4,89E+00
1-hexene	28,17260553	28,28	3,80E-01
trans-3-methyl-2-pentene	29,29899818	29,3	3,42E-03
2-methyl-2-pentene	28,74511482	29	8,79E-01
trans-4-methyl-2-pentene	27,46264274	27,9	1,57E+00
4-methyl-1-pentene	26,90085203	27,1	7,35E-01
4-methyl-cis-2-pentene	27,20160785	27,6	1,44E+00
3-methyl-1-pentene	26,94831856	26,9	1,79E-01
2-ethyl-1-butene	28,61869396	28,8	6,30E-01
2-methyl-1-pentene	28,1439167	28,2	1,99E-01
cis-3-methyl-2-pentene	28,87658842	28,8	2,65E-01
trans-2-hexene	28,75023905	28,9	5,18E-01
cis-3-hexene	28,62911019	28,7	2,47E-01
cis-2-hexene	28,82680077	29,1	9,39E-01
trans-3-hexene	28,66464869	29	1,16E+00
1-heptène	31,04935656	31,09	1,31E-01
1-octene	33,78384027	33,76	7,06E-02
1-nonene	36,55729918	36,31	6,76E-01
1-decene	39,40248628	38,66	1,88E+00
1-undecene	42,89757899	40,88	4,70E+00
1-dodecene	43,58775128	42,97	1,42E+00
1-tridecene	45,13507955	44,98	3,44E-01
1-tetradecene	46,84962154	46,9	1,07E-01
1-pentadecene	48,6676614	48,66	1,57E-02
1-hexadecene	50,33624121	50,42	1,66E-01
1-heptadecene	51,78469078	51,84	1,07E-01
1-octadecene	53,08240845	53,3	4,08E-01
1-nonadecene	54,09941318	54,64	9,89E-01
1-eicosene	54,79451766	55,86	1,91E+00
cyclopentane	27,90584977	27,3	2,17E+00

methylcyclopentane	29,23542155	29,08	5,32E-01
cyclohexane	27,88224183	30	7,06E+00
methylcyclohexane	31,56183636	31,1	1,46E+00
cycloheptane	30,98920202	33,18	6,60E+00
1,trans-2-dimethylcyclopentane	31,23528126	30,86	1,20E+00
1,cis-2-dimethylcyclopentane	31,30621752	31,7	1,24E+00
1,trans-3-dimethylcyclopentane	31,43456026	30,8	2,02E+00
1,cis-3-dimethylcyclopentane	31,32811416	30,4	2,96E+00
1,1-dimethylcyclopentane	30,64470331	30,29	1,16E+00
Ethylcyclopentane	31,89382863	32,28	1,20E+00
cyclooctane	36,81724447	35,9	2,49E+00
1,1-dimethylcyclohexane	32,77846741	32,6	5,44E-01
1,cis-4-dimethylcyclohexane	33,16038928	33,8	1,89E+00
cis-1,3-dimethylcyclohexane	32,93553109	32,8	4,12E-01
ethylcyclohexane	34,83743756	34,3	1,54E+00
n-propylcyclopentane	34,08376397	34,11	7,69E-02
1,cis-2-dimethylcyclohexane	33,93972437	33,6	1,00E+00
1,trans-3-dimethylcyclohexane	32,73179427	33,8	3,16E+00
1,trans-4-dimethylcyclohexane	32,67332616	32,6	2,24E-01
1,trans-2-dimethylcyclohexane	33,08997017	32,9	5,74E-01
cyclononane	39,32140546	38,2	2,85E+00
n-propylcyclohexane	37,07216379	36,1	2,62E+00
n-butylcyclopentane	36,49783171	36,4	2,68E-01
cyclodecane	41,43404105	40,2	2,98E+00
n-butylcyclohexane	40,15707414	38,5	4,13E+00
pentylcyclopentane	39,19512744	39	4,98E-01
n-pentylcyclohexane	41,54077009	40,8	1,78E+00
n-hexylcyclopentane	41,75268473	41,2	1,32E+00
n-hexylcyclohexane	43,00770699	42,84	3,90E-01
n-heptylcyclopentane	43,70426275	43,35	8,11E-01
octylcyclopentane	45,68336084	45,4	6,20E-01
n-heptylcyclohexane	45,19552635	44,89	6,76E-01
octylcyclohexane	46,94111173	46,82	2,58E-01
n-nonylcyclopentane	47,36761661	47,24	2,69E-01
n-decylcyclopentane	48,82926116	49,003	3,55E-01
n-nonylcyclohexane	48,84047945	48,62	4,51E-01
decylcyclohexane	50,69381998	50,38	6,19E-01
undecylcyclopentane	50,45563597	50,88	8,34E-01
dodecylcyclopentane	52,08764183	52,59	9,55E-01
undecylcyclohexane	52,35163949	52,05	5,76E-01
dodecylcyclohexane	53,59700204	53,56	6,90E-02
cyclopentane, tridecyl-	53,41605013	54,31	1,65E+00
cyclopentane, tetradecyl-	54,72018284	55,98	2,25E+00
tridecylcyclohexane	54,94004838	55,1	2,90E-01

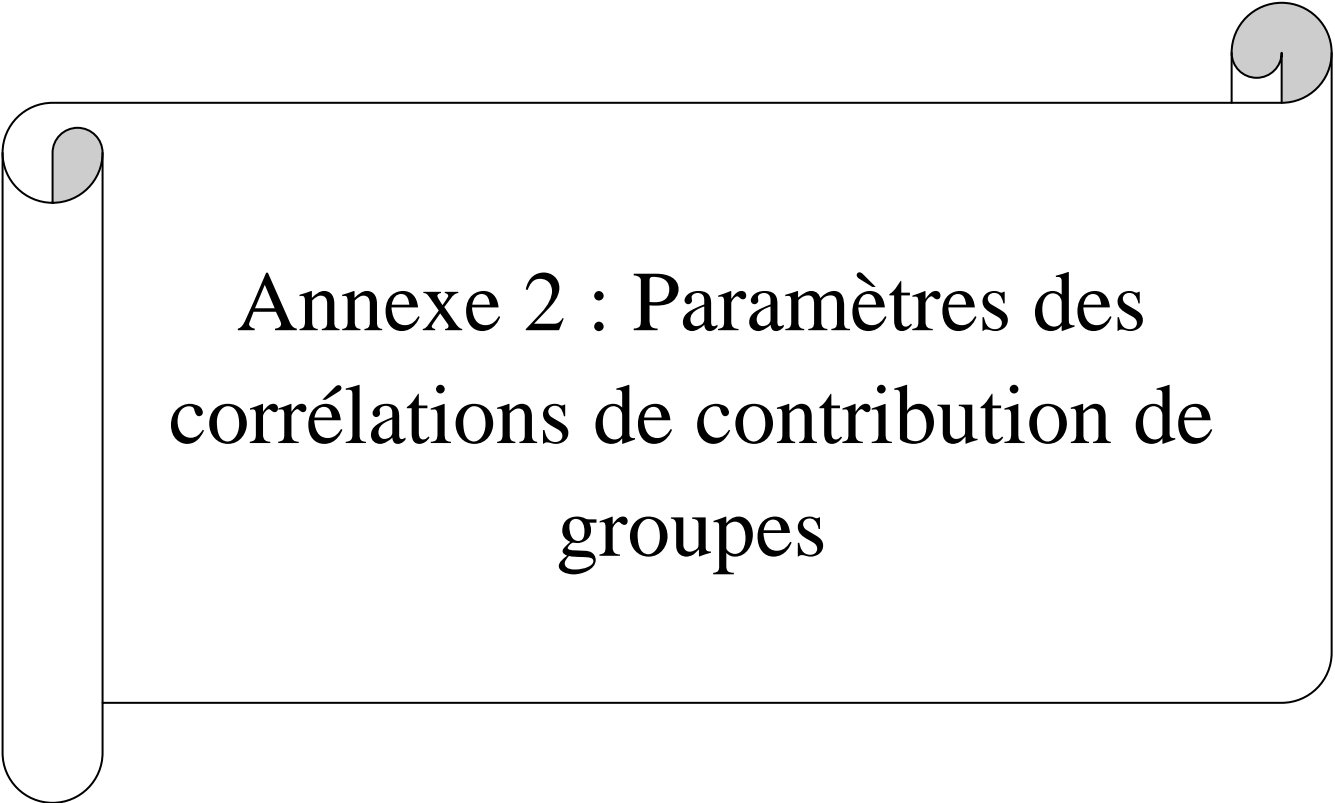


tetradecylcyclohexane	56,66941909	56,61	1,05E-01
cyclopentane, pentadecyl-	56,4406742	57,66	2,11E+00
pentadecylcyclohexane	58,70324058	57,99	1,21E+00
hexadecylcyclopentane	58,35868222	59,33	1,64E+00
hexadecylcyclohexane	59,50291723	59,33	2,91E-01
benzène	31,20551553	30,76	1,43E+00
Toluène	33,78488434	33,18	1,79E+00
1,2-dimethylbenzene	37,38610487	36,8	1,57E+00
ethylbenzene	36,45976197	35,6	2,36E+00
1,4-dimethylbenzene	36,71779452	36	1,95E+00
1,3-dimethylbenzene	36,8517171	36,4	1,23E+00
1,2,4-trimethylbenzene	39,52687172	39,2	8,27E-01
isopropylbenzene	38,49652116	37,5	2,59E+00
n-propylbenzene	39,00407849	38,2	2,06E+00
1,3,5-trimethylbenzene	39,27114182	39	6,90E-01
1,2,3-trimethylbenzene	40,64769711	40	1,59E+00
1-ethyl-2-methylbenzene	39,64624361	38,9	1,88E+00
1-ethyl-3-methylbenzene	39,2264551	38,5	1,85E+00
1-ethyl-4-methylbenzene	39,06406568	38,4	1,70E+00
1,2,4,5-tetramethylbenzene	43,83403244	45,52	3,70E+00
tert-butylbenzene	39,23332867	37,6	4,16E+00
p-isopropyltoluene	39,24335916	38,2	2,66E+00
n-butylbenzene	39,79217916	39,2	1,49E+00
p-diethylbenzene	39,83804964	39,4	1,10E+00
o-diethylbenzene	40,07249254	39,4	1,68E+00
sec-butylbenzene	39,09479224	37,9	3,06E+00
m-diethylbenzene	39,55072895	39,4	3,81E-01
1,2,3,4-tetramethylbenzene	45,88925534	45,02	1,89E+00
1,2,3,5-tetramethylbenzene	44,42688221	43,81	1,39E+00
2-isopropyltoluene	39,47484686	38,4	2,72E+00
3-isopropyltoluene	39,13693612	38,1	2,65E+00
isobutylbenzene	38,91089747	37,8	2,85E+00
4-ethyl-m-xylene	40,74532309	40	1,83E+00
3-ethyl-o-xylene	43,35207521	40,6	6,35E+00
5-ethyl-m-xylene	39,81223521	39,6	5,33E-01
4-ethyl-o-xylene	40,91756093	40,3	1,51E+00
o-propyltoluene	40,07784353	39,5	1,44E+00
m-propyltoluene	39,65463926	39,3	8,94E-01
p-propyltoluene	39,81020156	39,2	1,53E+00
2-ethyl-p-xylene	40,51924802	39,7	2,02E+00
1-ethyl-2,6-dimethylbenzene	42,12055338	40,2	4,56E+00
n-pentylbenzene	41,81363587	41,2	1,47E+00
hexylbenzene	43,34186035	43,1	5,58E-01
heptylbenzene	44,86582095	45,2	7,39E-01

octylbenzene	47,35745785	46,9	9,66E-01
n-nonylbenzene	48,864833	49	2,76E-01
decylbenzene	50,39866053	50,71	6,14E-01
benzene, undecyl-	51,905881	52,3	7,54E-01
dodecylbenzene	53,19830572	54,4	2,21E+00
tridecylbenzene	54,58767454	56,1	2,70E+00
tetradecylbenzene	56,56231104	57,7	1,97E+00
benzene, pentadecyl-	58,84432141	59,4	9,35E-01
benzene, hexadecyl-	60,37599789	61,1	1,18E+00

**Tableau A1.1 : Résultats de simulation RNA sur l'enthalpie de vaporisation.**

**N.B :** Les résultats de simulation RNA sur les corps purs étant trop volumineux en nombre de pages, nous avons donné ceux de l'enthalpie de vaporisation comme exemple. Les résultats pour les autres propriétés sont disponibles sous format numérique (Annexe 1 PDF) sur CD.

A decorative graphic of a scroll with a black outline and grey shading on the rolled-up ends. The scroll is oriented horizontally, with the text centered within its body.

Annexe 2 : Paramètres des  
corrélations de contribution de  
groupes

## Paramètres des corrélations de contribution de groupes

	$T_{cg}$	$\Delta H_{v298K}$	$\omega$
<b>Paramètres</b>			
p	-	-	3.64555E-01
a	-5.32928E-01	3,98E+00	2.20846E-01
b	3.05306E-01	-1,04E-01	-5.11881E-02
c	6.06110E-01	7,87E+00	3.49526E-01
d	-	-	-
m	-4.38977E-01	-1,20E-01	-4.26606E-01
n	-	-	-
<b>Contributions</b>			
0	6.80429E-01	2,41E-01	9.27784E-03
-CH <sub>2</sub> -	1.23893E-01	1,19E-01	6.39130E-03
-CH<	-4.92776E-01	6,03E-02	-1.51598E-04
>C<	-1.30057E+00	-5,54E-02	-9.22470E-03
0	6.61299E-01	1,63E-01	6.74079E-03
=CH-	2.93538E-01	1,19E-01	6.30614E-03
=C<	-6.60729E-01	1,59E-01	-1.16318E-03
=C=	-2.35470E-01	-	1.20166E-02
<b>Termes correctifs tenant compte des effets du cycle</b>			
Cycle à 3 atomes de carbone	-6.70642E-02	4,19E-01	6.55265E-04
Cycle à 4 atomes de carbone	1.14841	4,74E-01	1.71283E-03
Cycle à 5 atomes de carbone	1.63831	-8,28E-02	-8.52987E-04
Cycle à 6 atomes de carbone	1.31182	-2,92E-01	-6.27030E-03
<b>Termes correctifs tenant compte des effets du noyau aromatique</b>			
Noyau aromatique	4.97120E-01	-1.72772E-01	-2.23559E-03

	$T_c$	$P_c$	$V_c$	$V_M$	$\sigma_{20^\circ X}$
<b>Paramètres</b>					
p	-	3.76621E-01	-	-	5.14717E-03
a	3.75032E-02	2.32562E-01	-	-1.68509E+01	-1.34872E+01
b	-3.52119E-03	3.05702E-02	5.32007E+00	8.94240E-01	1.99605E+00
c	6.74016E-01	6.20589E-02	-	-	-
d	-	-	-	-	-
m	1.91890E-01	8.29137E-01	-	-	-
n	-	-	-	-	-
<b>Contributions</b>					
0	1.99670E-01	1.98848E-05	1.31664E+01	4.41078E+01	-3.60004E+00
-CH <sub>2</sub> -	9.15532E-02	1.12008E-01	1.06879E+01	1.83338E+01	8.25009E+00
-CH<	-6.11156E-02	2.01649E-01	5.15453E+00	-1.40334E+01	2.00633E+01
>C<	-2.48688E-01	2.45728E-01	-9.39285E-01	-4.89585E+01	3.02211E+01
0	1.89248E-01	1.11136E-02	1.18505E+01	4.48161E+01	-4.87426E+00
=CH-	7.10096E-02	5.37104E-02	8.20223E+00	1.42536E+01	1.11448E+01
=C<	-5.34718E-02	1.15424E-01	4.70117E+00	-1.87630E+01	2.37906E+01
=C=	4.92851E-02	-2.22262E-02	9.52029E+00	9.58008E+00	1.98993E+01
<b>Termes correctifs tenant compte des effets du cycle</b>					
Cycle à 3 atomes de carbone	1.33081E-01	-3.36020E-01	-1.46258E+00	5.61678E+01	-1.05550E+01
Cycle à 4 atomes de carbone	1.12379E-01	-3.63950E-01	-3.09044E+00	4.89982E+01	-1.15188E+01
Cycle à 5 atomes de carbone	1.12121E-01	-2.91276E-01	-3.10119E+00	4.80489E+01	1.28618E+00
Cycle à 6 atomes de carbone	7.88993E-02	-3.04600E-01	-4.96039E+00	4.06182E+01	5.31337E+00
<b>Termes correctifs tenant compte des effets du noyau aromatique</b>					
Noyau aromatique	1.09046E-01	-2.45525E-01	4.44276E+00	4,45E+01	8.73425E+01

	$n_{20}$	$Cp^{\circ}_{298K}$	Kuop
<b>Paramètres</b>			
p	-	2.05738E+01	-
a	1.02608E+00	5.15200E+00	1.22037E+01
b	2.23899E+00	-	2.07744E-01
c	2.06953E+00	-	1.38819E+01
d	3.12077E+00	-	
m	9.42156E-01	-	-8.23776E+00
n	1.02341 <sup>E</sup> +00	-	
<b>Contributions</b>			
-CH <sub>3</sub>	1.59113E+00	2.92994E+00	4.93265E-01
-CH <sub>2</sub> -	1.30193E+00	4.42889E+00	1.66854E-01
-CH<	9.20508E-01	6.22361E+00	-2.41292E-01
>C<	5.02122E-01	8.12510E+00	-6.65574E-01
=CH <sub>2</sub>	1.48526E+00	2.31922E+00	5.21112E+00
=CH-	1.12031E+00	3.03003E+00	-2.90000E-01
=C<	7.24162E-01	5.03848E+00	-6.09264E+00
=C=	9.28535E-01	3.19435E+00	-7.67280E-01
<b>Termes correctifs tenant compte des effets du cycle</b>			
Cycle à 3 atomes de carbone	4.74141E-01	-6.50721E+00	1.00012E+01
Cycle à 4 atomes de carbone	3.62362E-01	-7.15733E+00	9.05346E+00
Cycle à 5 atomes de carbone	3.95065E-01	-7.24231E+00	9.33321E+00
Cycle à 6 atomes de carbone	2.70386E-01	-8.84881E+00	9.29669E+00
<b>Termes correctifs tenant compte des effets du noyau aromatique</b>			
Noyau aromatique	2.49869E-01	-6.54817E+00	1.07349E+01

A decorative border resembling a scroll, with a vertical strip on the left and rounded corners on the right. The text is centered within this scroll.

**Annexe 3 : Programme de test  
des combinaisons RNA**

## ***Programme de création et test des différentes combinaisons de nombre de neurones par couche***

```
% Importation de fichiers

[in2,tit_in2] = xlsread('In_Sim.xls'); % Importation des entrées pour la simulation

[out2,tit_out2]= xlsread('Out_Sim.xls'); % Importation des sorties pour la simulation

[in1,tit_in1] = xlsread('In_Train.xls'); % Importation des entrées pour l'entraînement

[out1,tit_out1] = xlsread('Out_Train.xls'); % Importation des sorties pour l'entraînement

% Lecture du nombre maximal de neurones pour chaque couche

NeuronesCouche1 =input('entrer le nombre max de neurones couche 1: ');
NeuronesCouche2 =input('entrer le nombre max de neurones couche 2 : ');
NeuronesCouche3 =input('entrer le nombre max de neurones couche 3 : ');

% Création du réseau de neurones bouclé

for couche1=1:NeuronesCouche1
    for couche2=1:NeuronesCouche2
        for couche3=1:NeuronesCouche3

net = newff(in1,out1,[couche1 couche2 couche3]); % Création du réseau de neurones à 3
                                                couches

net.trainParam.show                =25; %Epochs between displays
net.trainParam.showCommandLine    =0; %generate command line output
net.trainParam.showWindow         =1; %show training GUI
net.trainParam.epochs             =1000; %Maximum number of epochs to train
net.trainParam.goal               = 0; %Performance goal
net.trainParam.time               =inf; %Maximum time to train in seconds
net.trainParam.min_grad           =1e-6; %Minimum performance gradient
net.trainParam.max_fail           = 5; %Maximum validation failures
net.trainParam.performFcn = 'mse'; % Performance function

net = train(net,in1,out1); % Entraînement du réseau de neurones

resultat{couche1,couche2,couche3}= sim(net,in2); % Enregistrement du résultat pour chaque
                                                réseau de neurones

network{couche1,couche2,couche3}=net; % Enregistrement de chaque réseau de neurones

erreur (couche1,couche2,couche3)=mse (net,resultat{couche1,couche2,couche3},out2);% Enregistrement
                                                de l'erreur chaque
                                                réseau de neurones

        end
    end
end
```



```
[i,j,k]=ind2sub(size(erreur), find(erreur==min(min(min(erreur)))));% Obtention des
                                                                    coordonnées de l'erreur
                                                                    la plus petite

sprintf('nombre optimal de neurones') ; % Affichage du nombre optimal de neurones

[i,j,k]

Mon_net=network{i,j,k}; % Récupération du RNA optimal

Out_Calcule = sim(Mon_net,in2); % Calcul du résultat obtenu avec le RNA optimal

% Porter les résultats sur un graphe

for i=1:rank(out2)

subplot(3,4,i)
plot(in2(1,:),Out_Calcule(i,:), 'x',in2(1,:),out2(i,:), '-o');
title(tit_out1{i})

end
```