

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE EPOPULAIRE**



**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITÉ KASDI MERBAH OUARGLA**



**Faculté des sciences appliquées  
Département de Génie des procédés**

**Mémoire**

**MASTER ACADEMIQUE**

**Domaine : Sciences et Technologies**

**Filière : Industries Pétrochimiques**

**Spécialité : Génie du Raffinage**

**Présenté Par :**

**BOUBELLOUTA ISMAIL  
ARIGUE AYOUB**

**Thème :**

**Distillation des coupes pétrolières simulée par  
chromatographie en phase gazeuse**

**Soutenu publiquement le: 19/06/2021  
Devant le jury composé de:**

M<sup>f</sup> RIDHA Lessoued

M<sup>ell</sup> TIMEDJEGHDINE Mebarka

M<sup>ell</sup> HIDAYA Izza

MCB (UKM Ouargla)

MCB (UKM Ouargla)

MCA (UKM Ouargla)

Président

Examinatrice

Encadreur

Année universitaire 2020/2021



## Dédicaces

*J'ai le grand plaisir de dédier ce modeste travail à:*

*Ma chère mère pour sa soutienne durant toutes mes années  
d'études.*

*Mes chères frères et ma chère sœur.*

*Toute ma famille.*

*A tous mes camarades des groupes.*

*A tous mes amis sans exception.*

*A tous les enseignants de génie de procédé*

**BOUBELLOUTA ISMAIL**



# Dédicaces

*Je dédié ce travail:*

*A ma mère pour son amours ses encouragements et ses sacrifices.*

*A mon père pour son soutien son affection et la confiance qu'il.*

*M'a accordé.*

*A tout les membres de ma famille.*

*A tous mes amies et tous ceux qui m'aiment.*

**ARIGUE AYOUBE**



## ***Remerciements***

Avant tout, Nous tenons à remercier Dieu pour tout le courage et la force qui nous a donné pour faire ce travail.

Notre remerciements s'adressent à notre encadrante, Coresponsable de ce mémoire, l'enseignante Hidaya izza, maîtresse à l'Université Kasdi Merbah Ouargla, pour avoir accepté de diriger ce travail. Sa disponibilité, ses compétences et sa clairvoyance.

Ainsi nous remercions toutes les personnes qui nous ont aidés dans la recherche de documentation, pour l'aide qui nous ont donné ainsi que pour leurs efforts et conseils. Nos remerciements sont destinés également à tous nos enseignants et tous les employeurs du département génies des procédés. Enfin, nous remercions tous ceux qui ont contribué à la réussite de ce projet de près ou de loin.

## Résumé:

Notre travail est basé sur l'étude de la distillation TBP, Nous avons adopté pour la simulation de cette distillation sur la chromatographie en phase gazeuse pour fractionner et analysé les fractions pétrolières.

Ce travail comprend le côté théorique, dont nous avons parlé sur la chromatographie en phase gazeuse en générale et des autres méthodes de séparation et d'analyse élémentaire.

Cette étude est appuyée sur le côté expérimentale qui comprend les calculs de l'exploitation des chromatogrammes d'étalon et la fraction pétrolière en exemple le kérosène, et à la fin le traçage des courbe TBP pour cette fraction pétrolière.

À la lumière de ces résultats, voyez que l'utilisation de la chromatographie CPG pour simuler la distillation TBP constitue une méthode rapide et précise de caractérisation des fractions pétrolières.

**MOTS-CLES:** chromatographie en phase gazeuse, distillation TBP, pétrole, raffinerie.

## المخلص:

يعتمد عملنا على دراسة التقطير (نقطة الغليان الحقيقية)، واعتمدنا لمحاكاة هذا التقطير على كروماتوغرافيا الغاز لتجزئة وتحليل الكسور البترولية.

يتضمن هذا العمل الجانب النظري الذي تحدثنا فيه عن كروماتوغرافيا الغاز بشكل عام وطرق أخرى للفصل والتحليل الأولي.

تعتمد هذه الدراسة على الجانب التجريبي الذي يتضمن حسابات استغلال المخططات اساسي البترول وجزء من البترول ، على سبيل المثال الكيروسين ، وفي النهاية رسم منحنيات (نقطة الغليان الحقيقية) لجزء من البترول هذا. في ضوء هذه النتائج ، انظر إلى أن استخدام كروماتوغرافيا الغاز لمحاكاة تقطير (نقطة الغليان الحقيقية) يوفر طريقة سريعة ودقيقة لتوصيف الكسور البترولية.

**الكلمات المفتاحية:** كروماتوغرافيا الغاز ، التقطير (نقطة الغليان الحقيقية) ، البترول ، المصفاة.

## Abstract:

Our work is based on the study of TBP distillation, we adopted for the simulation of this distillation on gas chromatography to fractionate and analyze petroleum fractions.

This work includes the theoretical side, which we have talked about on gas chromatography in general and other methods of separation and elemental analysis.

This study is based on the experimental side which includes the calculations of the exploitation of the standard chromatograms and the petroleum fraction, for example kerosene, and at the end the plotting of the TBP curves for this petroleum fraction.

In light of these results, see that Using GC chromatography to simulate TBP distillation provides a fast and accurate method of characterizing petroleum fractions.

**KEYWORDS:** gas chromatography, TBP distillation, petroleum, refinery.

## Liste des tableaux

Tableau 1.I Résultat-type d'une distillation (ASTM D 86) sur une essence.....	7
Tableau 1.II Analyse élémentaire du carbone, de l'hydrogène et de l'azote.....	12
Tableau 3.I détermination des coefficients de réponse relatives des paraffines a partir du chromatogramme du mélange étalon.....	22
Tableau 3.II détermination de résolution $R_e$ des paraffines à partir du chromatogramme du mélange étalon .....	24
Tableau 3.III hauteur équivalente à un plateau théorique.....	25
Tableau 3.IV détermination température d'ébullition à partir du chromatogramme du kérosène.....	28
Tableau 3.V calcul le rendement $X_{vi}$ de chaque tranche d'intégration .....	30
Tableau 3.VI détermination de fraction volumique cumule a partir le rendement $X_{vi}$ .....	31

## Liste des figures

Fig.1.1 Schéma de la distillation TBP.....	3
Fig.1.2 Schéma de la distillation (ASTM D 86).....	6
Fig.1.3 Courbe de la distillation (ASTM D 86).....	7
Fig.1.4 Exemple de procédure d'extraction par solvant.....	9
Fig.2.1 Chromatogramme d'un mélange d'alcane.....	15
Fig.2.2 Schéma d'un chromatographe CPG.....	16
Fig.2.3 Schéma d'un injecteur.....	17
Fig.3.1 Chromatogramme du mélange étalon (programmation de température).....	21
Fig.3.2 Column résolution paramètres.....	23
Fig.3.3 Profil des pics chromatographiques.....	25
Fig.3.4 courbe de Température normale d'ébullition de mélange étalon paraffinique en fonction de leur temps de rétention.....	26
Fig.3.5 Chromatogramme du kérosène.....	27
Fig.3.6 courbe de température normale d'ébullition de kérosène en fonction de leur temps de rétention .....	29
Fig.3.7 la courbe TBP de fraction pétrolière (kérosène).....	32
Fig.3.8 la courbe TBP du coupe de naphta dans la fraction de kérosène .....	33
Fig.3.9 la courbe TBP de la coupe de kérosène dans la fraction de kérosène.....	33
Fig.3.10 la courbe TBP de la coupe de gasoil dans la fraction de kérosène.....	34
Fig.3.11 la courbe TBP de comparaison entre la coupe de kérosène (laboratoire-chromatogramme).....	35

## Abréviations

**CPG:** Chromatographie en Phase Gazeuse.

**FID:** Flame Ionisation Detector.

**TCD:** Thermal Conductivity Detector.

**TBP:** True Boiling Point.

**GPL:** Gaz de Pétrole Liquéfié.

**RSV:** Le résidu sous vide.

**DMSO:** Diméthylsulfoxyde.

**MAV:** maleic anhydride value.

**H/C:** hydrocarbure.

**NOx:** oxydes d'azote.

**ASTM:** American Society for Testing Materials.

**I.B.P:** Initial Boiling Point

**F.B.P:** Final Boiling Point

**HETP:** hauteur équivalente à un plateau théorique



# **SOMMAIRE**

# SOMMAIRE

Dédicaces

Remerciement

Résumé

Liste des tableaux

Liste des figures

Abréviations

Introduction générale..... 1

## CHAPITRE 1: FRACTIONNEMENT ET ANALYSE ELEMENTAIRE

### DES PETROLES BRUTS ET DES COUPES PETROLIERE

1.1 Introduction ..... 2

1.2 Fractionnements analytiques et préparatifs ..... 2

1.2.1 Distillation ..... 2

*1.2.1.1 Distillation préparative de laboratoire* ..... 2

*1.2.1.2 Distillation non préparative* ..... 5

*1.2.1.3 Distillation simulée par chromatographie gazeuse* ..... 8

1.2.2 Autres séparations ..... 8

*1.2.2.1 Extraction par solvant* ..... 8

*1.2.2.2 Précipitation* ..... 9

*1.2.2.3 Méthodes par soustraction d'une famille chimique* ..... 9

*1.2.2.4 Chromatographie liquide* ..... 9

1.3 Analyse élémentaire ..... 10

1.3.1 Rappels ..... 10

1.3.2 Échantillonnage ..... 11

1.3.3 Dosage du carbone, de l'hydrogène et de l'azote ..... 11

1.3.4 Dosage de l'oxygène ..... 12

1.3.5 Dosage du soufre ..... 12

## CHAPITRE 2: METHODE D'ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE CPG

2.1 Historique ..... 13

2.2 Le rôle de la chromatographie CPG dans l'industrie pétrolière..... 14

2.3 Principe physico-chimique .....	14
2.4 Appareillage et conditions opératoires .....	16
2.4.1 Le gaz vecteur (phase mobile).....	16
2.4.2 Le système d'injection.....	17
2.4.3 La colonne (phase stationnaire).....	18
2.4.4 Le four .....	18
2.4.5 Le détecteur .....	19

### **CHAPITRE 3: PARTIE CALCUL**

3.1 Objectifs du travail .....	20
3.2 Définition générale du pétrole brut .....	20
3.3 Caractéristiques de distillation des produits pétroliers .....	20
3.4 Appareillage et conditions opératoires .....	20
3.5 Exploitations des chromatogrammes.....	21
3.5.1 Chromatogramme du mélange étalon ou chromatogramme de calibrage .....	21
3.5.1.1 Calcul le coefficient de réponse relatif $K_{i/E}$ .....	21
3.5.1.2 Calcul la résolution $R_e$ .....	23
3.5.1.3 Le calcul de hauteur équivalente à un plateau théorique HEPT .....	24
3.5.1.4 Courbe d'étalonnage du mélange paraffiniques .....	26
3.5.2 Chromatogramme des fractions pétroliers (kérosène).....	26
3.5.2.1 Température normale d'ébullition du kérosène .....	27
3.5.2.2 Calcul le rendement $X_{vi}$ .....	29
3.5.2.3 Calcul la fraction volumique du kérosène .....	30
3.5.2.4 Courbe de distillation TBP (kérosène).....	32
3.5.2.5 Les courbes de distillation TBP des coupes pétroliers du kérosène .....	32
3.5.2.6 La comparaison entre les données de la distillation TBP de la coupe du kérosène....	32
Conclusion générale .....	36

# **INTRODUCTION GENERALE**

## Introduction général

A l'heure actuelle, le pétrole est la principale source d'énergie dans la plus part des pays du monde. Les combustibles tirés de pétrole animent le transport par terre, par eau et par air, ils fournissent également de l'énergie électrique dans les centrales thermiques, c'est pourquoi il fait l'objet d'une concurrence acharnée par les grands producteurs du monde.

Le pétrole brut est un mélange complexe, principalement composé de Molécule, formée par la combinaison d'atomes de carbone à quatre valences et d'atomes Hydrogène monovalent, d'où le nom d'hydrocarbure.

La fonction du raffinage est de convertir le pétrole brut qui a fui en Un ensemble de produits pétroliers dimensionnés selon des spécifications précises Répondre au mieux à la demande du marché.

L'industrie de raffinage met en œuvre des techniques de séparation et de transformation permettant de produire a partir du pétrole brut des produits commerciaux (gaz, essence kérosène, gasoil, etc.....).

Les techniques de séparation utilise pour la transformation est plusieurs techniques mais la plus importante technique est la distillation TBP, Elle est couramment utilisé et se trouve dans toutes les raffineries.

Notre travail consiste à réaliser une distillation simulée par chromatographie en phase gazeuse équivalente à la méthode classique d'une fraction pétrolière (True Boiling point).

Le plan de travail est scindé en :

- Premier chapitre : Fractionnement et analyse élémentaire des pétroles bruts et les coupes pétrolière.
- Deuxième chapitre : méthode d'analyse par chromatographie gazeuse la CPG.
- Troisième chapitre : Partie calcul.

**ETUDE  
BIBLIOGRAPHIQUE**

**CHAPITRE 1:**  
**FRACTIONNEMENT ET**  
**ANALYSE ELEMENTAIRE**  
**DES PETROLES BRUTS ET**  
**DES COUPES**  
**PETROLIERE**

## Fractionnement et analyse élémentaire des pétroles bruts et des coupes pétrolières

### 1.1 Introduction

Le pétrole brut formant un continuum d'espèces chimiques allant des gaz aux produits les plus lourds en asphaltènes, il est évidemment impossible de les analyser globalement au vu de la complexité de ces mélanges. Par conséquent, dans ce travail, nous examinerons les techniques de fractionnement liées à la caractérisation des huiles et les techniques d'analyse élémentaire applicables aux fractions obtenues.

En raison de leur diversité et de leur complexité et de l'internationalisation progressive des différentes réglementations, il s'est avéré nécessaire de standardiser les méthodes de conservation, d'échantillonnage, de séparation et d'analyse tout au long de la chaîne de séparation et de traitement. Toutes ces étapes font l'objet de procédures précises établies par des agences officielles nationales et internationales, et décrivent les procédures utilisées avec le plus de détails possible, non seulement pour chaque mesure, mais souvent des procédures différentes sont données pour la même mesure dans des matrices différentes. Ce sont des méthodes ou des normes normalisées.

### 1.2 Fractionnements analytiques et préparatifs

#### 1.2.1 Distillation

Il existe une distinction entre la distillation préparative, qui vise à séparer les fractions pour une analyse ultérieure, et la distillation analytique non préparative, qui vise à caractériser la charge elle-même. Par exemple, une courbe de distillation donnant le volume ou le poids collecté en fonction de la température de distillation caractérise la volatilité du produit.

Dans le même ordre d'idée, on peut simuler une distillation par chromatographie en phase gazeuse. Tout comme en raffinerie, la distillation en laboratoire est très souvent la toute première opération à être menée, puisque c'est celle qui donnera les rendements en différentes coupes: essence, kérosène, etc. et permettra ultérieurement la détermination des caractéristiques de ces coupes [1].

##### *1.2.1.1 Distillation préparative de laboratoire*

Elle fait l'objet de la méthode (ASTM D 2892) et correspond à une technique de laboratoire, définie pour une colonne de 15 à 18 plateaux théoriques avec un taux de reflux de 5.1, et est connue sous le nom de TBP (True Boiling Point) [1].



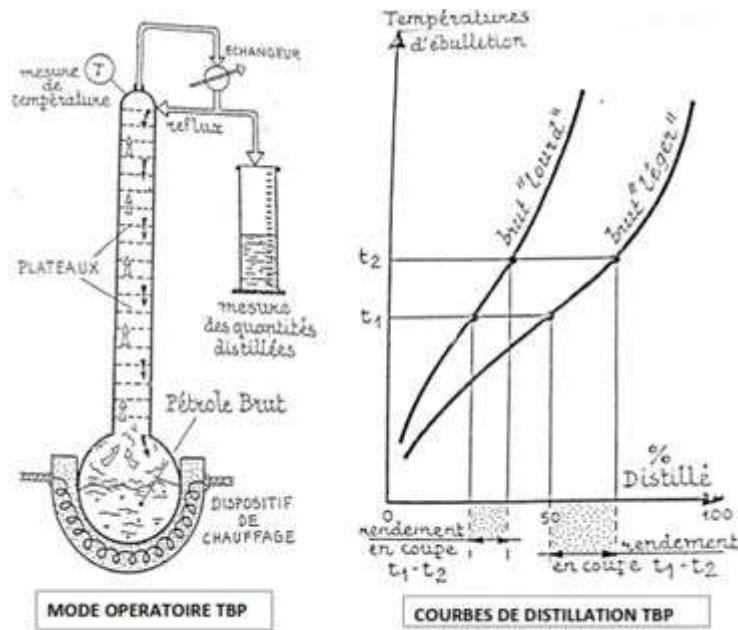


Fig.1.1 Schéma de la distillation TBP.

L'appareil comporte un ballon de verre chauffé par une résistance électrique. Au-dessus du ballon, il est fixé une colonne de fractionnement efficace et bien calorifugée. Il est aussi possible d'alimenter le haut de cette colonne par un reflux variable suivant le degré de séparation désiré.

Un dispositif permet de faire le vide dans l'appareil est installé en cas de surpression. En haut de la colonne, un pyromètre est installé pour repérer les températures d'ébullition au fur et à mesure de l'avancement de la distillation afin de connaître les différentes coupes pétrolières.

Cette distillation discontinue opère avec un pouvoir de séparation élevé de façon à obtenir dans l'ordre de leur ébullition les différentes coupes pétrolières. Le résultat de l'analyse est traduit par une courbe appelée courbe de distillation TBP.

Interprétation de la mise en œuvre de la distillation TBP:

Il s'agit d'une courbe qui relie les températures d'ébullition aux quantités distillées.

Le procédé utilise une différence de volatilité entre les constituants afin de les séparer le plus volatil a une température d'ébullition plus basse que le moins volatil. Ainsi, en chauffant le liquide, chaque constituant va être séparé successivement (on parle de coupe de distillation). La vapeur ainsi produite peut être condensée et donner le distillat tandis que la substance restante est appelée le Résidu.

Cependant, le distillat obtenues toujours pas un produit pur car il peut être un mélange des constituants.

En effet, le pétrole étant un mélange d'un nombre élevé de produits ; on ne cherche donc pas à obtenir des produits purs, mais plutôt des "coupes", c'est à dire des mélanges plus simples, constitués de produits aux caractéristiques homogènes, qui par la suite subiront un traitement adapté à leur famille, en vue de fabriquer un certain type de produits.

Chacune des coupes pétrolières obtenues, par la distillation correspond à un intervalle de volatilité, que l'on peut caractériser simplement par la gamme des températures d'ébullitions normales ou par le nombre d'atomes de carbone d'hydrocarbures quelle contient.

La distillation TBP permet d'obtenir une correspondance entre l'intervalle de température d'ébullition et le rendement offert par le pétrole brut.

Les coupes pétrolières que l'on obtient à l'issu de la distillation TBP des pétroles bruts sont :

- ***Coupe gaz combustible : C1 – C2***

Fraction la plus volatile encore appelée fuel-gaz, cette coupe est essentiellement constituée de méthane et d'éthane. Elle est utilisée comme combustible interne dans les raffineries notamment au niveau des fours.

- ***Coupes propane-butane : C3 - C4***

Ces coupes permettent l'obtention du propane commercial et du GPL (Gaz de Pétrole Liquéfié) carburant. Le butane est également utilisé comme base carburant pour ajuster la tension de vapeur des produits commerciaux mais comme combustible dans les foyers.

- ***Coupes essences : C5 – C10/11***

Appelées aussi naphthas, l'on distingue deux familles de coupes essences :

- Essence légères C5 à C7

Avec une température d'ébullition comprise entre 80° et 100°C, cette coupe peut être vendue comme naphthas pétrochimiques et peut être utilisée comme charge vapocraqueur.

- Essence lourde C7 à C9/10

Sa température d'ébullition oscille entre 100° et 180°C.

- ***Coupe kérosène C10/11– C13/14***

Température d'ébullition entre 180° et 230°C en général, cette coupe est utilisée pour la fabrication des carburateurs.

- ***Coupes Gazoles C13/14 – C20/25***

Leurs températures d'ébullition se situent entre 300° et 340°C. Elles sont destinées essentiellement à l'élaboration du gas-oil moteur ou du fuel-oil. Elles doivent être désulfurées pour respecter les spécifications de plus en plus sévères de teneur en soufre.

- ***Coupes distillats et résiduelles C25+***

Les coupes distillats correspondent aux fractions les plus légères de la coupe résiduelle. Leur température d'ébullition est comprise entre 380°– 470°C tandis que la coupe résiduelle a une température d'ébullition au-delà de 470°C. C'est la fraction qui se trouve au fond de colonne de distillation.

Ainsi, la distillation TBP est l'opération essentielle et initiale d'analyse que subit le pétrole brut en arrivant à la raffinerie. En dehors de la distillation TBP, le pétrole brut subit une autre distillation à grande échelle qui est la distillation atmosphérique.

### ***1.2.1.2 Distillation non préparative***

- ***Produits dont les points d'ébullition s'étendent de 0 à 400 °C***

La distillation correspond à la méthode (ASTM D 86).

Cette méthode s'applique à la distillation des essences, des kérosènes, des fuels et des produits pétroliers similaires.

L'appareillage de la distillation comporte un ballon de distillation pouvant contenir 100 ou 200 cm de produit que l'on chauffe et distille à une vitesse déterminée. Les vapeurs formées sont condensées dans un tube en cuivre baignant dans un mélange d'eau et de glace pilée, puis recueillies dans une éprouvette graduée. On note la température d'apparition de la première goutte de condensat à la sortie du tube; c'est le point initial de la distillation.

Ensuite la température est relevée régulièrement lorsque 5, 10, 20 ..., 90 et 95% du produit sont distillés et recueillis dans l'éprouvette. En fin de distillation, il suffit de suivre la température qui passe par un maximum, puis décroît par suite de l'altération thermique des dernières traces liquides dans le ballon.

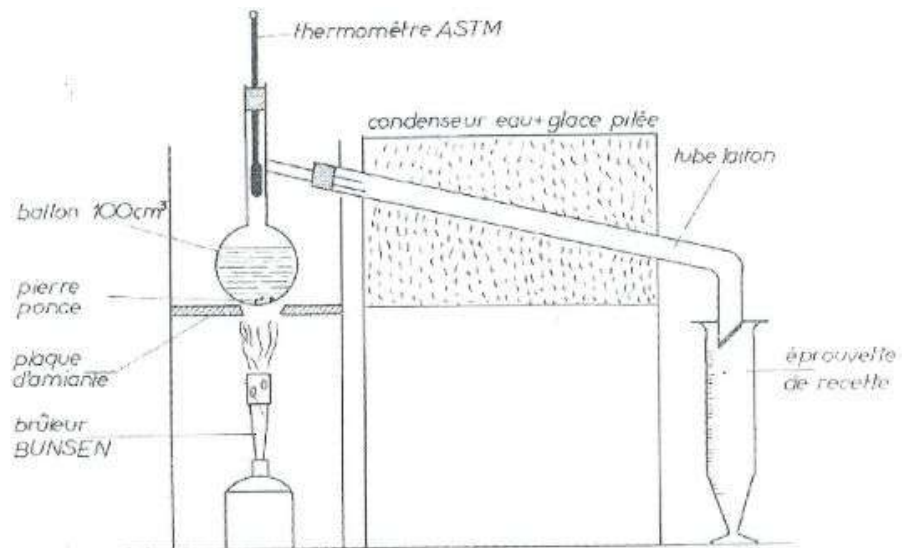


Fig.1.2 Schéma de distillation (ASTM D 86)

Le maximum de température est le point final de distillation, correspondant à une recette de distillat représentant  $d\%$ . Après refroidissement du ballon, on mesure la quantité de liquide résiduel, soit un résidu  $r\%$ . Le bilan volumétrique de l'opération fait apparaître un poste de pertes  $p\%$ , tel que :  $d + r + p = 100$ .

Ces pertes correspondent sensiblement aux fractions très légères qui ont distillé au début du chauffage et ne se sont pas condensées dans le tube. Les pertes sont liées à la volatilité de l'échantillon.

Finalement ces résultats sont reportés sur un diagramme ayant comme coordonnées le pourcentage distillé et la température. Les pertes sont placées au début, de sorte que toutes les abscisses de pourcentage distillé doivent être majorées de la valeur  $p$  des pertes.

On retrouve ainsi après le point final, la valeur du résidu  $r$ .

Tous les points obtenus sont ensuite réunis par une courbe que l'on appelle courbe de distillation A.S.T.M. du produit.

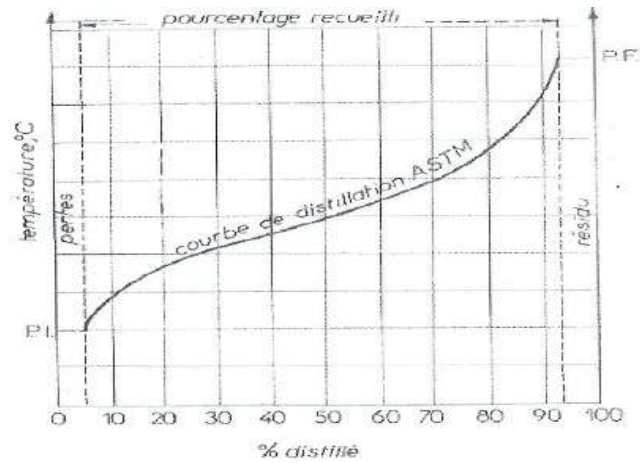


Fig.1.3 Courbe de distillation (ASTM D 86)

Tableau 1.I Résultat-type d'une distillation (ASTM D 86) sur une essence [1]

Volume distillé (%)	Température (°C)
PI	33.0
5	42.5
10	45.5
20	50.0
30	55.0
40	62.5
50	75.0
60	99.0
70	131.0
80	151.5
90	167.5
95	177.5
PF	183.5
Distillat %	97.8
Résidu %	0.8
Pertes %	1.4

Enfin, la courbe de distillation A.S.T.M. est précieuse pour le réglage des colonnes de distillation, en mettant en évidence la qualité du fractionnement entre deux soutirages successifs.

### ***1.2.1.3 Distillation simulée par chromatographie gazeuse***

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode de séparation dans laquelle les molécules sont réparties entre une phase stationnaire, constituée par un solvant lourd, et une phase mobile gazeuse, appelée gaz vecteur. La séparation est effectuée le long d'une colonne contenant le solvant lourd [1].

## **1.2.2 Autres séparations**

Afin de simplifier l'analyse des pétroles et de leurs fractions, d'autres méthodes de séparation préliminaires sont employées, visant en général à séparer certaines classes de composés.

### ***1.2.2.1 Extraction par solvant***

Cette technique repose sur la sélectivité d'un solvant par rapport aux différentes familles ou individus présents dans un mélange. Elle peut être analytique ou préparative.

On utilise par exemple le très fort pouvoir solvant du diméthylsulfoxyde (DMSO) pour dissoudre sélectivement les hydrocarbures polyaromatiques contenus dans les huiles et les paraffines. La procédure est présentée sur la figure 1.2.

Ces méthodes peuvent être intégrées à des spécifications telles que:

- analyse des polyaromatiques dans les huiles pétrolières (IP 346).
- analyse des aromatiques dans les produits à usages alimentaires (Food and Drug Administration...) [1].

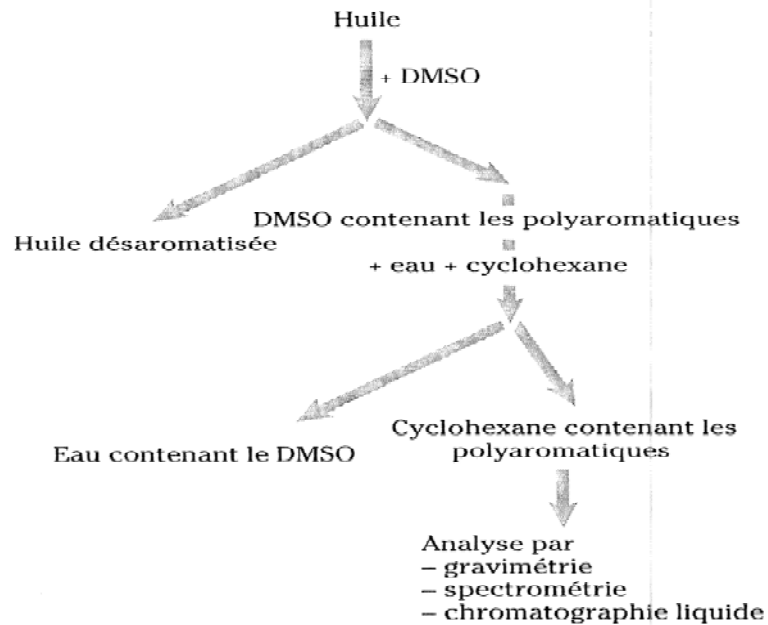


Fig.1.4 Exemple de procédure d'extraction par solvant [1].

### 1.2.2.2 Précipitation

Cette technique est destinée soit à quantifier un ou des composés dans un mélange, soit à les extraire de mélanges pour faciliter leur analyse ultérieure. L'exemple type de cette technique est celui des asphaltènes, que nous avons décrit lors de la définition de ces composés.

### 1.2.2.3 Méthodes par soustraction d'une famille chimique

Ces méthodes regroupent des processus soit physiques, soit chimiques.

Comme processus physique, on peut citer l'élimination des paraffines normales d'un mélange par leur adsorption sur tamis moléculaires 5 Å ou par formation sélective de solides avec l'urée (clathrates).

Comme processus chimique, on trouve l'élimination des aromatiques par sulfonation, l'élimination des oléfines par addition de brome sur la double liaison (indice de brome), l'élimination des dioléfinés conjugués (MAV: maleic anhydride value) et l'extraction des bases (ou des acides) par mise en contact avec des solutions aqueuses acides (ou basiques) [1].

### 1.2.2.4 Chromatographie liquide

La chromatographie liquide est une technique de séparation basée sur l'adsorption sélective sur un solide, silice ou alumine par exemple, ou mélange des deux, des différents constituants d'un mélange liquide.

La chromatographie liquide, qui a un pouvoir de résolution en général inférieur à celui de la chromatographie en phase gazeuse est souvent mise en œuvre lorsque cette dernière ne peut pas être utilisée, ce qui est le cas des produits détruits par la chaleur à l'injection ou bien des produits dont la tension de vapeur est faible. Le champ d'application de la chromatographie liquide dans le domaine pétrolier est vaste: séparation par familles chimiques des gazoles, des résidus de distillation, séparation des hydrocarbures polyaromatiques, de certains dérivés azotés basiques... Quelques exemples sont présentés dans cette section.

L'adsorbant (phase fixe) remplit une colonne de quelques décimètres de longueur et d'un diamètre de l'ordre de 5 à 10 mm, ce diamètre est plus petit si la séparation est analytique et non préparative. La colonne est balayée en permanence par un solvant ou un mélange de solvants (phase liquide).

Le mélange à étudier est injecté à la seringue en tête de colonne et les molécules qu'il renferme sont plus ou moins adsorbées par la phase fixe et désorbées par la phase liquide. A la sortie de cette succession d'équilibres, les constituants du mélange, plus ou moins bien séparés, sortent de la colonne avec le solvant.

Plus la force éluante du solvant n'est élevée, plus les composés seront facilement désorbés [1].

### 1.3 Analyse élémentaire

La détermination de la composition élémentaire des coupes pétrolières est de première importance car c'est elle qui permet de situer rapidement la qualité d'une coupe ou l'efficacité d'un traitement de raffinage. En effet, la qualité d'une coupe augmente généralement avec le rapport H/C et dans tous les cas, avec une diminution de la teneur en hétéroéléments (azote, soufre, métaux) [1].

#### 1.3.1 Rappels

Au cours de cette section il sera fréquemment fait appel à des notions qu'il convient de préciser:

- **sensibilité**: c'est le rapport de l'accroissement de la grandeur lue à la variation correspondante de la concentration de l'élément à doser,



• **limite de détection**: (ou seuil de sensibilité) c'est la plus faible valeur de la variable dont la méthode permette d'affirmer qu'elle n'est pas nulle. On considère qu'elle est égale à deux ou trois fois l'écart-type obtenu sur une solution dont la concentration est supérieure à la valeur détectable mais proche des valeurs d'intensité de la solution d'essai à blanc,

• **précision ou exactitude**: c'est l'étroitesse de l'accord entre le résultat d'un mesurage et la valeur (conventionnellement) vraie de la grandeur mesurée [1].

### 1.3.2 Échantillonnage

La complexité des produits pétroliers amène à se questionner sur la valeur de l'échantillonnage: la partie prélevée est-elle représentative de l'ensemble ? Le problème se pose avec d'autant plus d'acuité que les échantillons sont plus lourds ou issus de séparations. Les diverses familles chimiques d'une fraction pétrolière peuvent présenter des caractéristiques physiques très différentes et l'homogénéité de l'ensemble est souvent due à un équilibre fragile entre ses composants. L'équilibre peut être rompu soit par l'extraction, soit au contraire par l'addition de certains éléments (la précipitation des asphaltènes par les paraffines légères en est un exemple) [1].

Avant de prélever, il est donc nécessaire d'agiter (même un gaz) et éventuellement de chauffer l'échantillon en prenant soin de rester en deçà d'une température qui pourrait provoquer l'évaporation des constituants les plus légers.

Dans le cas où l'agitation et le réchauffement ne sont pas possibles (cas des volumes importants) il convient de procéder à plusieurs prélèvements à différents niveaux afin de reconstituer un échantillon moyen [1].

### 1.3.3 Dosage du carbone, de l'hydrogène et de l'azote

Le dosage du carbone, de l'hydrogène et de l'azote dérive le plus souvent d'une méthode par combustion inspirée de la méthode de Dumas. La substance à analyser est introduite dans un four chauffé à 1 050 °C, balayé par un mélange d'hélium et d'oxygène.

Les produits de combustion passent sur un oxydant ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3$   $\text{O}_4\dots$ ) où ils sont transformés en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , et oxydes d'azote  $\text{NO}_x$ , puis entraînés par le gaz inerte.

Le mélange passe sur du cuivre chauffé à 650 °C qui va réduire les  $\text{NO}$ , en N. Les gaz sont séparés par une colonne de chromatographie gazeuse équipée d'un détecteur catharométrique.

D'autres méthodes de dosage des produits de combustion peuvent se substituer à la chromatographie. Citons la gravimétrie après absorption sur différents pièges (fixation de l'eau sur du perchlorate de magnésium, du CO, sur de la chaux sodée...) et la détection par spectrométrie infrarouge du CO<sub>2</sub> et de l'eau [1].

Les performances admises pour ce type d'analyses sont reproduites dans le tableau ci-dessous :

Tableau 1.II Analyse élémentaire du carbone, de l'hydrogène et de l'azote [1]

	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
<b>Gamme (% poids)</b>	0,2 – 100	0,2 – 100	0,2 – 100
<b>Précision</b>	+/- 0,2	+/- 0,1	+/- 0,1

### 1.3.4 Dosage de l'oxygène

L'oxygène n'est présent qu'en faible quantité dans les produits pétroliers et, le plus généralement, sa concentration est déterminée par complément à 100, une fois dosés le carbone, l'hydrogène, le soufre et l'azote.

Par ailleurs, de nombreux produits pétroliers, en particulier ceux issus de produits de conversion, sont peu stables à l'oxydation et le dosage d'oxygène n'offre de sens que si de grandes précautions sont prises lors du prélèvement et de la conservation de l'échantillon.

La méthode de dosage employée est la méthode décrite par Unterzaucher (1940).

Les produits à analyser sont pyrolysés en présence de carbone à 1-100 °C sous balayage d'un gaz neutre, l'oxyde de carbone formé peut être, soit dosé directement par chromatographie, soit dosé sous forme de gaz carbonique après oxydation sur CuO. Le CO<sub>2</sub> est alors détecté par spectrométrie infrarouge ou chromatographie en phase gazeuse [1].

### 1.3.5 Dosage du soufre

Connaître la teneur en soufre des produits pétroliers est essentiel; il existe de nombreuses méthodes de détermination, qui dépendent à la fois de la concentration à mesurer et du type de produit à analyser.

Les méthodes les plus couramment utilisées sont la méthode de combustion et la méthode de fluorescence X [1].

**CHAPITRE 2:**  
**METHODE**  
**D'ANALYSE PAR**  
**CHROMATOGRAPHIE**  
**GAZEUSE CPG**

## Méthode d'analyse par chromatographie gazeuse CPG

### 2.1 Historique

En 1960, Eggertsen et ses collaborateurs découvrent que l'analyse d'un mélange pétrolier par chromatographie en phase gazeuse peut remplacer une distillation pour déterminer la courbe d'ébullition du mélange. Ils observent que les hydrocarbures sont élués d'une colonne non polaire dans l'ordre de leur point d'ébullition. La chromatographie apparaît donc comme un appareil de micro distillation très efficace.

Par la suite, l'American Society for Testing Materials (ASTM) a mis au point plusieurs méthodes d'essai [11-12-13], permettant de connaître les caractéristiques ébulliométriques des coupes pétrolières par chromatographie en phase gazeuse, nous citerons notamment la norme intitulée "Boiling Range Distribution of Petroleum Fraction by Gas Chromatography" éditée en 1973 sous la référence (D 2887-73) [5] voir annexe1.

Dès lors, le terme de "distillation simulée par chromatographie en phase gazeuse" a été adopté.

Pour réaliser cette distillation simulée, il faut que les composants du mélange soient élués de la colonne dans l'ordre de leur point d'ébullition. Cette condition est vérifiée si les hydrocarbures séparés sont non polaires et si la phase stationnaire est également non polaire.

Une solution étalon, constituée par un mélange d'hydrocarbures de points d'ébullition connus couvrant le domaine d'ébullition de l'échantillon, est analysée dans les mêmes conditions expérimentales que la fraction pétrolière.

On établit ainsi la courbe de calibrage "temps de rétention-température d'ébullition".

L'intégration par tranche du chromatogramme de la fraction pétrolière donne accès à la relation "pourcentage volumique distillé-temps de rétention".

Ces deux relations conduisent à la courbe de distillation recherchée : "température normale d'ébullition-pourcentage volumique distillé". Cette courbe de distillation est caractérisée à ses extrémités par les deux grandeurs suivantes :

- l'I.B.P. ou Initial Boiling Point qui est la température à laquelle le volume distillé est égal à 0,5 % du volume total.

- le F.B.P. ou Final Boiling Point qui est la température à laquelle le volume distillé est égal à 99,5 % du volume total [2].

## 2.2 Le rôle de la chromatographie CPG dans l'industrie pétrolière

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) a toujours été une technique analytique très utilisée pour la caractérisation des hydrocarbures.

Beaucoup de ses avancées proviennent des laboratoires de l'industrie pétrolière. De plus, ces dernières années, avec les progrès de l'instrumentation et la réduction relative des coûts d'équipement, son utilisation s'est accrue.

Son application couvre l'exploration, la production et le raffinage du pétrole brut, et s'est développée autour de quatre méthodes principales: analyse des hydrocarbures gazeux, analyse des hydrocarbures liquides, analyse de traces de composés hétéroatomiques et reconstruction de courbes de distillation (distillation simulée). La chromatographie n'est pas une méthode d'identification, sa combinaison avec la spectrométrie de masse est devenue une étape nécessaire pour identifier les composants inconnus du mélange [3].

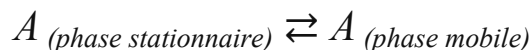
## 2.3 Principe physico-chimique

La chromatographie CPG est basée sur l'équilibre de distribution de l'analyte entre la phase stationnaire et la phase mobile gazeuse.

La séparation des analytes est basée sur la différence d'affinité de ces composés pour la phase mobile et la phase stationnaire.

Le mélange à analyser est vaporisé puis transporté à travers une colonne chromatographique contenant des substances liquides ou solides constituant la phase stationnaire. Le gaz inerte appelé «gaz porteur» qui constitue la phase mobile est utilisé pour le transport.

Cette partition est l'équilibre dynamique entre l'analyte A en phase stationnaire A (phase stationnaire) et le même analyte en phase mobile A (phase mobile):



Le coefficient de partage K est la constante d'équilibre associée à cet équilibre.

Plus la molécule a d'affinité pour la phase stationnaire, moins elle est entraînée par le gaz vecteur et donc plus elle est retenue sur la colonne. Ainsi, sur colonne polaire, les analytes apolaires sortent en premier, alors que sur colonne apolaire, les analytes polaires sortent en premier.

Par ailleurs, plus la température est haute, plus on déplace l'équilibre de partage vers A (phase mobile), et donc plus l'analyte A est entraîné par le gaz vecteur.

Si les analytes d'un échantillon ont des coefficients de partage différents, alors, tous les autres paramètres étant identiques (débit du gaz vecteur, température), leurs durées de parcours dans la colonne seront différentes. Ainsi, les analytes se séparent puis sortent de la colonne les uns après les autres. La durée entre la date d'injection et celle de sortie de colonne d'un analyte A est son « temps de rétention » [3].

L'analyse conduit à l'obtention d'un chromatogramme CPG, dont un exemple est donné ci-dessous :

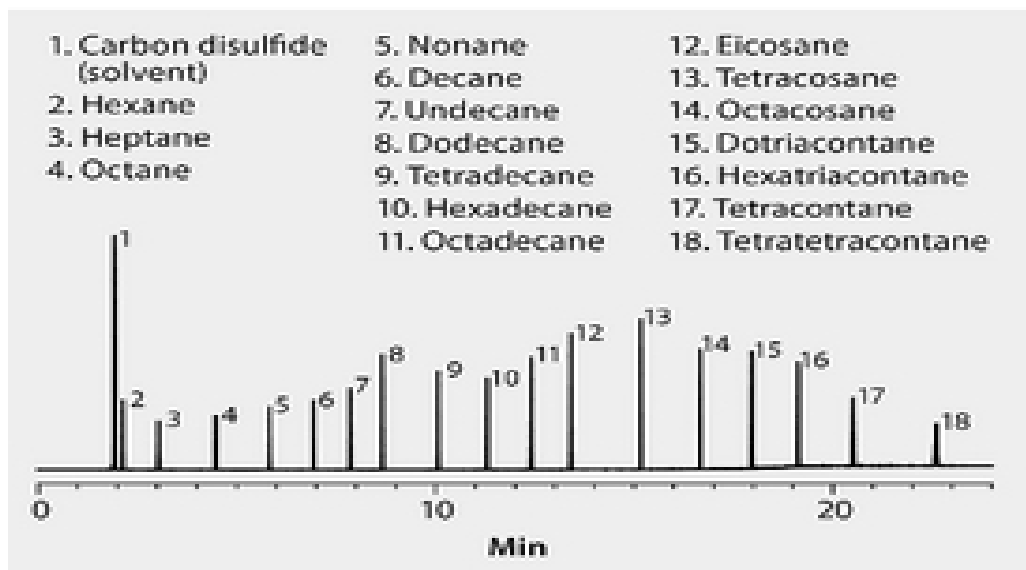


Fig.2.1 Chromatogramme d'un mélange d'alcane

## 2.4 Appareillage et conditions opératoires

L'appareil utilisé pour réaliser une analyse par chromatographie en phase gazeuse est appelé chromatographe.

Il comporte plusieurs éléments, comme indiqué sur le schéma ci-dessous :

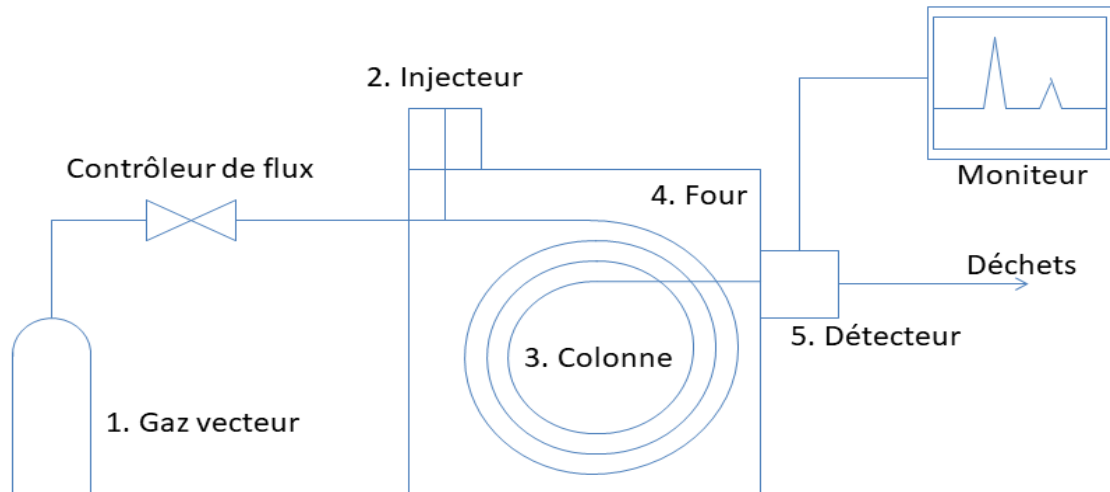


Fig.2.2 Schéma d'un chromatographe CPG.

### 2.4.1 Le gaz vecteur (phase mobile)

Le gaz vecteur est le gaz circulant à l'intérieur du chromatographe qui transporte l'analyte de l'injecteur au détecteur à travers la colonne chromatographique. Son choix dépend du type de détecteur utilisé. Tels que l'hélium, l'azote, l'argon ou l'hydrogène.

Pour les colonnes garnies, le débit de ce gaz vecteur est d'environ 30 à 40 ml / min, et pour les colonnes capillaires, le débit est d'environ 0,2 à 2 ml / min.

Le débit du gaz vecteur influe sur le pouvoir de résolution du chromatographe.

Deux phénomènes, la diffusion longitudinale et la résistance au transfert de masse entre les phases mobile et stationnaire, ont des effets opposés sur le pouvoir de résolution de la colonne.

L'opérateur choisit donc une valeur du débit afin d'optimiser le pouvoir de résolution du chromatographe [3].

### 2.4.2 Le système d'injection

Ce système permet à la fois l'introduction de l'échantillon dans la colonne du chromatographe, mais également volatiliser l'analyte. La température de l'échantillonneur doit être réglée pour provoquer la vaporisation de tous les analytes de l'échantillon, elle est généralement maintenue à une température de 50 ° C au-dessus du point d'ébullition de l'analyte le moins volatil.

Utilisez une micro seringue (généralement le volume à injecter est généralement proche de 1  $\mu\text{L}$ ) à travers un septum (pour assurer une étanchéité) dans la douille (généralement un tube en verre avec un petit morceau de coton).

Si l'échantillon contient des substances non volatiles, ces substances resteront sur le coton et ne seront donc pas injectées dans la colonne chromatographique, ce qui contribue à sa protection. Les substances volatiles sont vaporisées et entraînées par le gaz porteur vers le haut de la tour [8].

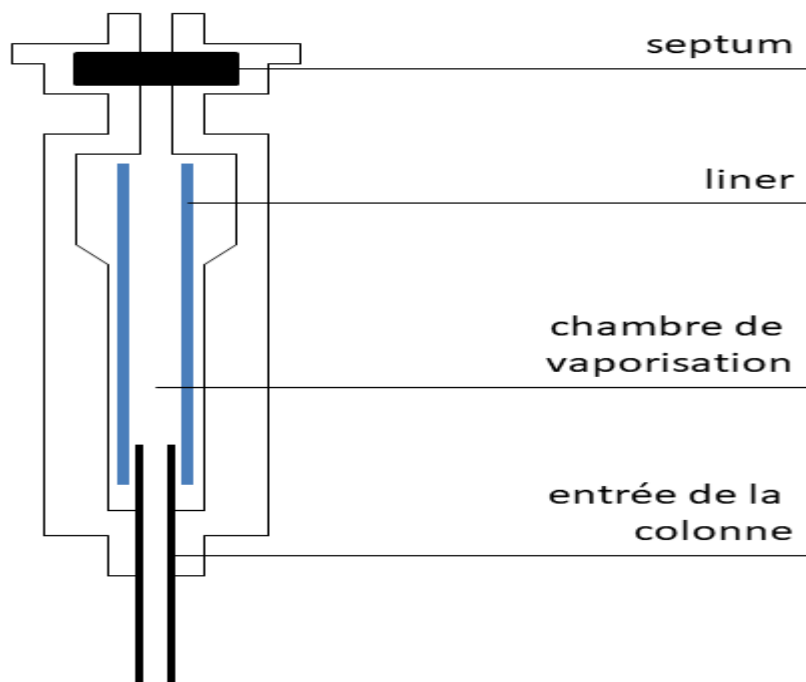


Fig.2.3 Schéma d'un injecteur.

Certains injecteurs peuvent être munis d'une fonction « Split/Splitless ». La fonction « split » permet de ne pas injecter la totalité de l'échantillon, cela peut être utile dans le cas d'échantillon en solution concentrée, pour éviter de surcharger la colonne.



### 2.4.3 La colonne (phase stationnaire)

Il existe deux types de colonnes : les colonnes remplies et les colonnes capillaires. Les colonnes remplies ont un diamètre de quelques millimètres et une longueur de l'ordre du mètre. Elles sont remplies de granules de support inerte, généralement de la silice, dont la surface est imprégnée ou greffée avec la phase stationnaire. Elles sont désormais remplacées par des colonnes capillaires, qui ont de plus grandes capacités de séparation.

Les colonnes capillaires sont de simples tubes d'acier inoxydable, de verre ou de silice fondue (matériau inerte vis-à-vis de la phase stationnaire et des échantillons) de diamètre intérieur compris entre 0,1 et 0,5 mm, et d'une longueur typique de plusieurs dizaines de mètres, pouvant aller jusqu'à 100 m. Pour tenir dans l'appareil, la colonne est enroulée, avec des spirales ayant 10 à 30 cm de diamètre. La surface interne de ce tube est recouverte d'un film de 0,1 à 5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur constitué de la phase stationnaire.

Afin de maximiser l'influence de l'équilibre de partage, la colonne est choisie de telle sorte que le temps de rétention des analytes soit important. Une colonne capillaire de faible diamètre, longue, présentant une phase stationnaire épaisse et ayant des propriétés chimiques similaires aux molécules de l'échantillon permet typiquement d'obtenir de meilleures séparations [4].

### 2.4.4 Le four

La colonne est contenue dans un four de type chaleur tournante, dont la température est précisément ajustable (typiquement entre 20 °C et 350 °C) et programmable. Les températures utilisables en pratique dépendent des domaines de stabilité en température de la colonne utilisée, et de ceux des composés analysés.

Plus la température du four (et donc de la colonne) est élevée, plus les analytes se déplacent rapidement dans la colonne, mais moins ils interagissent avec la phase stationnaire, et donc moins les analytes sont séparés. Plus la température du four est basse, meilleure est la séparation des analytes mais plus longue est l'analyse. Le choix de la température est donc un compromis entre la durée de l'analyse et le niveau de séparation désiré.

Une méthode pour laquelle la température est gardée constante tout au long de l'analyse est appelée « isotherme ». A l'inverse, on peut choisir d'augmenter la température du four au cours de l'analyse : cette méthode est appelée « gradient ».

D'une manière générale, une méthode isotherme tend à donner des pics larges pour les espèces les plus retenues, donc une moins bonne séparation. Ce phénomène est partiellement dû à la diffusion: plus une espèce chimique circule longuement dans la colonne, plus elle a le temps de diffuser, élargissant ainsi le pic, donc diminuant la hauteur des pics par la même occasion [3].

### 2.4.5 Le détecteur

En sortie de colonne, les analytes rencontrent le détecteur, aujourd'hui généralement couplé à un enregistreur numérique du signal qui permet son traitement. Cet élément mesure en continu une grandeur proportionnelle à la quantité des différents analytes. Il en existe de nombreux modèles, dont :

Le FID (en anglais flame ionisation detector, en français détecteur à ionisation de flamme), qui est le plus utilisé. La sortie de colonne traverse une flamme maintenue à une tension d'une centaine de volts. La pyrolyse ionise les composants, provoquant l'apparition d'un courant électrique entre les électrodes, ensuite amplifié. Typiquement utilisé avec les gaz vecteurs azote, hélium et hydrogène.

Le TCD (en anglais thermal conductivity detector, en français détecteur à conductivité thermique), ou catharomètre. La sortie de colonne arrive sur l'une des résistances d'un pont de Wheatstone, le passage de composants fait varier la tension aux bornes du pont. Typiquement utilisé avec les gaz vecteurs hélium et hydrogène.

A l'instar du rapport frontal pour une chromatographie sur couche mince, le temps de rétention est caractéristique d'une molécule dans exactement les mêmes conditions. Ainsi, la comparaison de temps de rétention, voire une co-injection, peuvent aider à l'identification de composés chimiques.

De plus, l'aire d'un pic est proportionnelle à la masse d'analyte injecté. La constante de proportionnalité, appelée coefficient de réponse, dépend de l'espèce chimique et de la méthode de détection utilisée, ainsi que du volume d'injection. Ce dernier étant techniquement difficile à maîtriser, l'utilisation d'une espèce chimique inerte servant de référence interne, ou étalon, peut s'avérer avantageux [8].

# **CHAPITRE 3: PARTIE CALCUL**

### 3.1 Objectifs du travail

L'analyse des fractions pétrolières peut être envisagée sous deux aspects différents et complémentaires:

- ❖ la détermination de grandeurs chromatographiques : HETP, résolution, coefficient de réponse relatif, influence de la température, normalisation interne.
- ❖ les propriétés des produits pétroliers : composition des pétroles bruts et des fractions pétrolières, caractéristiques ébulliométriques d'une fraction pétrolière.
- ❖ Le traçage les courbe TBP des fractions pétrolières.

### 3.2 Définition générale du pétrole brut

Les pétroles bruts sont classés en trois types suivant leur composition en paraffines (hydrocarbures saturés linéaires ou ramifiés), naphtènes (hydrocarbures saturés cycliques), aromatiques (hydrocarbures benzéniques), et asphaltènes (hydrocarbures poly cycliques contenant des noyaux aromatiques et des cycles naphténiques avec ramifications paraffiniques).

Il y a beaucoup plus de pétrole brut qui peuvent recevoir la dénomination paraffinique que les deux autres. Mais un bon nombre de pétroles possèdent à la fois des caractères des deux ou trois types. Aussi on a renoncé à un classement qui en définitive, ne sert pas à grand-chose [9].

### 3.3 Caractéristiques de distillation des produits pétrolières

La distillation fractionnée d'un mélange complexe amène à la séparation en plusieurs fractions ayant des courbes de distillation distinctes. A pression atmosphérique, en considérant des pourcentages volumiques distillés de 5 et 95 %, l'essence distille entre 40 et 190 °C, le (white-spirit) entre 135 et 205 °C, le kérosène entre 140 et 240 °C, le gas-oil entre 170 et 350 °C, et le fuel domestique entre 180 et 390 °C. Les températures normales d'ébullition (sous une pression d'une atmosphère).

### 3.4 Appareillage et conditions opératoires

- **chromatographe** : Intersmat IGC 120 ML.
- **colonne** : en inox de 1.50 m de long et 1/8 de pouce de diamètre, la phase stationnaire est constituée par du Chromosorb P AW (80/100 mesh) imprégné de 10 % de SE 30.
- **injecteur** : 345 °C.
- **détecteur** : à conductibilité thermique (catharomètre) ; 360 °C, intensité du courant dans les filaments : I = 120 mA.

- **gaz vecteur** : hélium avec débit à 20 °C sous une atmosphère de 45 cm<sup>3</sup>/min.
- **four** : 80 °C entre 0 et 120 secondes puis programmation linéaire de la température de + 10 °C par minute.
- **intégrateur** : LTT (ICAP 5): avec pour le paramètre “largeur de pic” LP=8 s pour le mélange étalon et LP=300 s pour le kérosène et le gas-oil déterminant une intégration par tranche de 30 s.
- **quantités injectées** : 1 ul de mélange étalon, 5 ul de gas-oil et 5 ul de kérosène.
- **enregistreur** : Texas Instrument ; sensibilité : 1 mV pleine échelle, vitesse du papier : 12,5 mm/min, enregistrement simultané du signal du détecteur et de la température du four.
- **mélange étalon** : mélange équivolument des 12 hydrocarbures saturés linéaires compris entre CH<sub>4</sub> et C<sub>17</sub>H<sub>36</sub>.

### 3.5 Exploitations des chromatogrammes [6]

#### 3.5.1 Chromatogramme du mélange étalon ou chromatogramme de calibrage

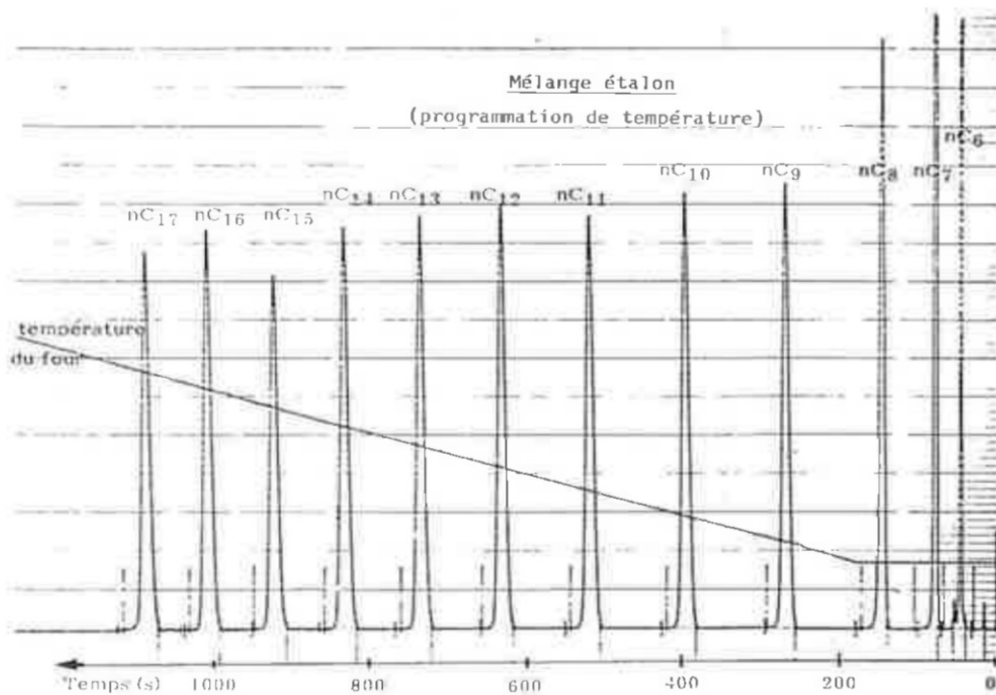


Fig.3.1 Chromatogramme du mélange étalon (programmation de température) [5].

### 3.5.1.1 Calcul le coefficient de réponse relatif $K_{i/E}$

Le mélange étalon contenant les 12 hydrocarbures saturés linéaires compris entre le n-hexane et le n-heptadecane permet de déterminer les coefficients de réponse relatifs du détecteur.

Ces coefficients  $K_{i/E}$ , définis par rapport au volume, s'expriment au moyen de l'équation (1) et sont reportés dans le tableau 3.I :  $K_{i/E} = (K_i / K_E)$  (1)

Avec: i pour le constituant i et e pour un constituant de référence, arbitrairement le  $C_{17}H_{36}$ , A aire du pic, K coefficient de réponse ou de proportionnalité entre le volume de soluté i injecté V, avec:  $V_i = 1$  ul et l'aire du pic engendré  $A_i$  :  $K_i = V_i / A_i$

Tableau 3.I détermination des coefficients de réponse relatives des paraffines a partir du chromatogramme du mélange étalon

Nom de hydrocarbure	Formule	T normale d'ébullition (°C)	Temps de Rétention (S)	$A_i$ aire du pic	$K_i$ $10^{-5}$	$K_{i/E}$
<b>n-hexane</b>	C6H14	68,7	45	19 362	5.164	1,218
<b>n-heptane</b>	C7H16	98,4	78	22 019	4.541	1,071
<b>n-octane</b>	C8H18	125,6	147	23 190	4.312	1,017
<b>n-nonane</b>	C9H20	150,8	269	23 698	4.219	0,995
<b>n-décane</b>	C10H22	174,1	398	24 316	4.112	0,970
<b>n-undécane</b>	C11H24	195,9	521	24 270	4.120	0,972
<b>n-dodecane</b>	C12H26	216,3	634	24 537	4.075	0,961
<b>n-tridécane</b>	C13H28	235,4	738	23 998	4.167	0,983
<b>n-tétradécane</b>	C14H30	253,5	825	24 449	4.090	0,965
<b>n-pentadecane</b>	C15H32	270,6	924	21 109	4.737	1,117
<b>n-hexadecane</b>	C16H34	286,8	1010	24 488	4.083	0,963
<b>n-heptadecane</b>	C17H36	302,0	1088	23 585	4.239	1,000

### 3.5.1.2 Calcul la résolution $Re$

Le chromatogramme obtenu montre que les pics sont parfaitement séparés les uns des autres (Figure 3.1).

La résolution, définie par :

$$Re = 2(\text{Tr}_2 - \text{Tr}_1) / (W_2 + W_1) \quad (2)$$

Avec :  $\text{Tr}$  temps de rétention du pic et  $W$  sa largeur à la base, mesure la séparation entre les pics. Deux pics sont parfaitement séparés, s'ils conduisent à une résolution supérieure à 1,5, comme indiqué sur le schéma ci-dessous :

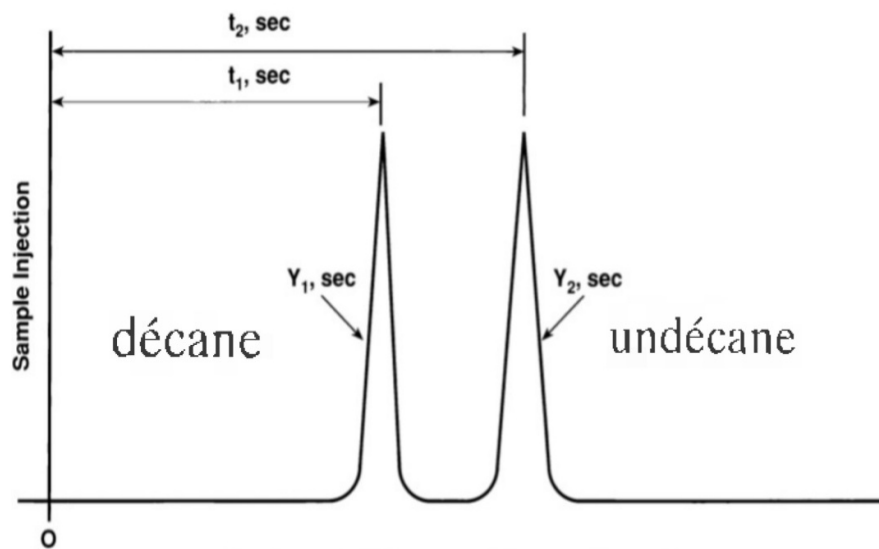


Fig.3.2 Column résolution paramètres.

Tableau 3.II détermination de résolution  $R_e$  des paraffines a partir du chromatogramme du mélange étalon

Nom d'hydrocarbure	Formule d'hydrocarbure	Temps de Retention (S)	W largeur à la base	Re La résolution
n-hexane	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	45	17	1.6
n-heptane	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	78	25	2.7
n-octane	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	147	26	4.2
n-nonane	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	269	32	4.3
n-décane	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	398	28	4
n-undécane	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	521	33	3.5
n-dodecane	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	634	31	3.5
n-tridécane	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	738	28	3.5
n-tétradécane	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	825	22	3.4
n-pentadecane	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	924	36	2.4
n-hexadecane	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	1010	37	2.1
n-heptadecane	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	1088	36	

### 3.5.1.3 Le calcul de hauteur équivalente à un plateau théorique HEPT

En chromatographie [10], un plateau est une tranche de colonne d'épaisseur telle que la phase mobile qui en sort soit en équilibre avec la phase fixe qui y est contenue.

Cette épaisseur s'appelle hauteur équivalente à un plateau théorique, ou HEPT, désignée par  $N$ , Le nombre de plateaux d'une colonne est, par conséquent,  $H=L/N$  si  $L$  est, la longueur de la colonne.



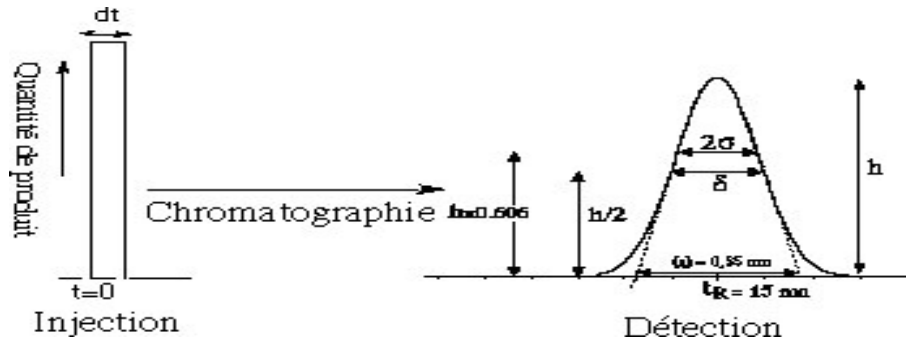


Fig.3.3 Profil des pics chromatographiques.

En pratique,  $N$  se détermine aisément à partir du chromatogramme et de l'équation (3) dans laquelle  $T_r$  est le temps de rétention du soluté  $i$  et  $\&$  la largeur de son pic à mi-hauteur :

$$N = 16 (T_r / \&) ^2 \quad (3)$$

Le HEPT est donné dans le tableau ci-dessous :

Tableau 3.III hauteur équivalente à un plateau théorique

Formule d'hydrocarbure	Temps de Rétention (S)	&	N	HEPT (mm)
$C_6H_{14}$	45	8.5	448	3.34
$C_7H_{16}$	78	12.5	623	2.40
$C_8H_{18}$	147	13	2046	0.73
$C_9H_{20}$	269	16	4523	0.33
$C_{10}H_{22}$	398	14	12931	0.11
$C^{11}H_{24}$	521	16.5	15952	0.09
$C_{12}H_{26}$	634	15.5	26769	0.05
$C_{13}H_{28}$	738	14	44461	0.03
$C_{14}H_{30}$	825	11	90000	0.01
$C_{15}H_{32}$	924	18	42162	0.03
$C_{16}H_{34}$	1010	18.5	47689	0.03
$C_{17}H_{36}$	1088	18	58456	0.02

### 3.5.1.4 Courbe d'étalonnage du mélange paraffiniques

La courbe d'étalonnage du mélange paraffiniques a indiqué sur le schéma ci-dessous :

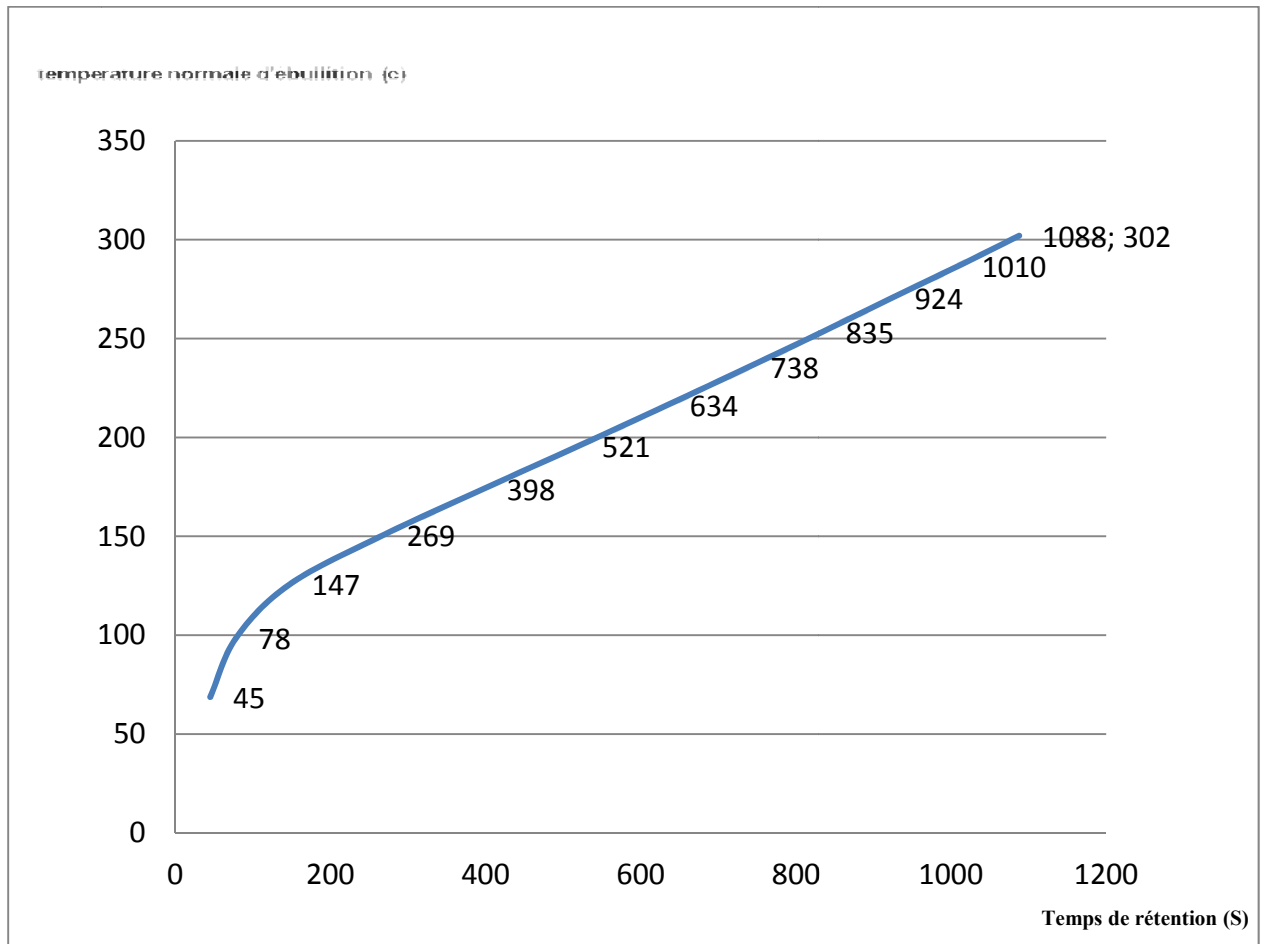


Fig.3.4 courbe de Température normale d'ébullition de mélange étalon paraffinique en fonction de leur temps de rétention.

### 3.5.2 Chromatogramme des fractions pétrolières (kérosène)

Étant donné la complexité des fractions étudiées, la colonne ne permet pas de séparer tous les constituants.

La comparaison entre le chromatogramme du mélange étalon et le chromatogramme de la fraction pétrolière permet de repérer la position la plus probable des pics représentatifs des alcanes normaux. En effet, ces constituants sont en quantités notables dans le kérosène, et, par suite, ces pics serviront de points de calibrage interne.

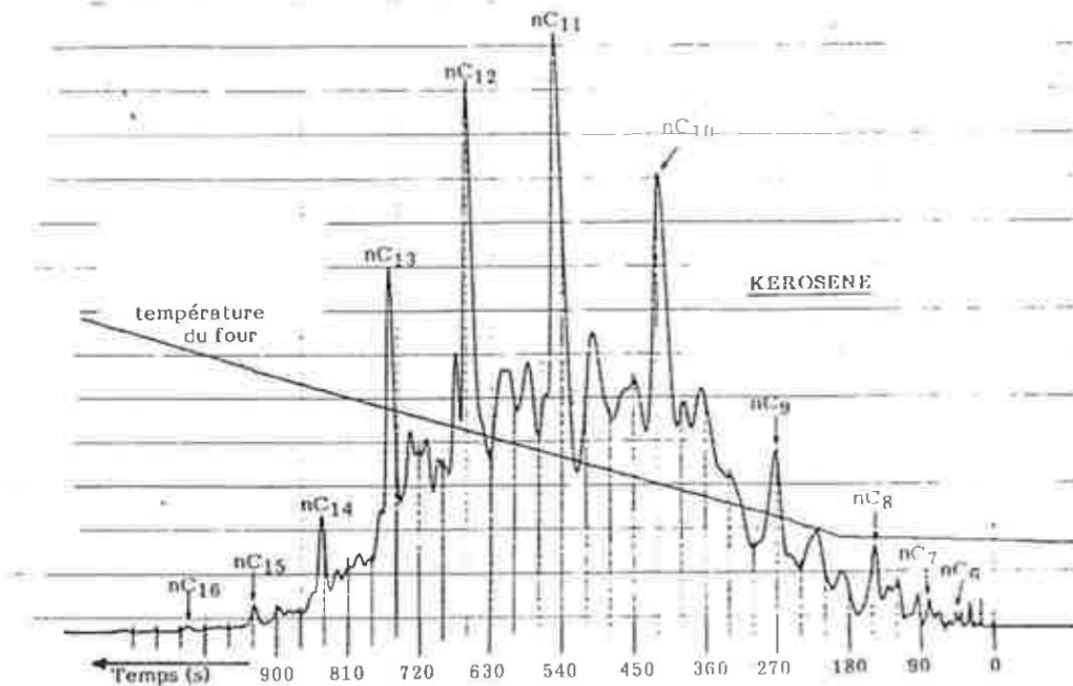


Fig.3.5 Chromatogramme du kérosène [5].

### 3.5.2.1 Température normale d'ébullition du kérosène

La détermination du temps de rétention exact des pics repérés conduit au tracé (Fig.3.4) de la courbe "température normale d'ébullition-temps de rétention".

On réalise une intégration en "tranche" des chromatogrammes. L'intégrateur donne toutes les 30 secondes (durée choisie pour chaque tranche).

A partir de (Fig.3.3) on complète le tableau ci-dessous :

Tableau 3.IV détermination température d'ébullition à partir du chromatogramme du kérosène

N ° de la tranche d'intégration	Temps de rétention (S)	T normale d'ébullition (C)
2	60	85
3	90	105
4	120	117
5	150	127
6	180	133
7	210	138
8	240	144
9	270	150
10	300	155
11	330	160
12	360	165
13	390	170
14	420	175
15	450	180
16	480	185
17	510	190
18	540	195
19	570	200
20	600	205
21	630	211
22	660	216
23	690	222
24	720	227
25	750	233
26	780	239
27	810	246
28	840	252
29	870	258
30	900	265
31	930	271
32	960	276
33	990	282
34	1020	288

A partir de (tableau 3.IV) en tracé la courbe dans le schéma ci-dessous :

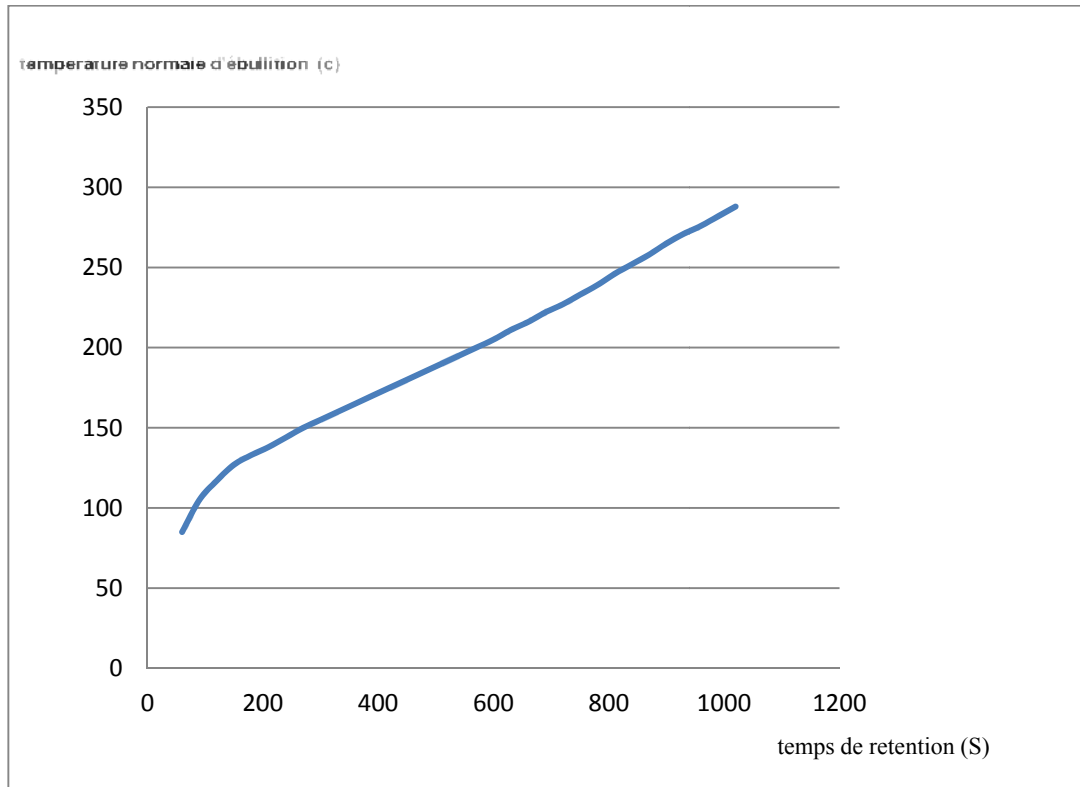


Fig.3.6 courbe de température normale d'ébullition de kérosène en fonction de leur temps de rétention.

Cette courbe est à établir pour chaque analyse de fraction pétrolière, car, à cause de différences de régime thermique liées à la programmation de température, le temps de rétention d'un composé donné peut légèrement varier d'une injection à l'autre.

### 3.5.2.2 calcul le rendement $X_{vi}$

Le rendement correspondant à cette aire  $A_i$  est donnée par la méthode de normalisation interne, soit :

$$X_{vi} = (K_{i/E} * A_i) / (\sum K_{i/E} * A_i) \quad (4)$$

Le coefficient de réponse  $K_{i/E}$  est celui du n-alcane ayant le temps de rétention le plus proche du milieu de la tranche  $i$  considérée.

Les résultats en trouve dans A partir le tableau ci-dessous :

Tableau 3.V calcul le rendement  $X_{vi}$  de chaque tranche d'intégration

N° de la tranche d'intégration	$A_i$ aire de la tranche	$K_{i/E} * A_i$	100. $X_{vi}$
2	6	7.31	0.178
3	11	11.78	0.288
4	20	21.42	0.523
5	44	44.75	1.092
6	27	27.46	0.670
7	46	46.78	1.142
8	79	78.60	1.918
9	83	82.58	2.016
10	115	114.42	2.793
11	114	113.43	2.768
12	169	163.93	4.001
13	215	208.93	5.090
14	296	287.12	7.008
15	251	243.47	5.942
16	223	216.31	5.280
17	251	243.97	5.954
18	220	213.84	5.219
19	357	347.00	8.470
20	226	219.67	5.361
21	230	221.03	5.395
22	267	256.59	6.263
23	247	237.37	5.793
24	162	155.68	3.800
25	159	156.30	3.815
26	176	173.01	4.222
27	67	65.86	1.607
28	53	51.14	1.248
29	47	45.36	1.107
30	18	17.37	0.424
31	13	14.52	0.355
32	6	6.70	0.164
33	3	2.89	0.070
34	1	0.96	0.024

### 3.5.2.3 calcul la fraction volumique du kérosène

A partir le rendement  $X_{vi}$  en calcul la fraction volumique cumulé de kérosène, comment en calcul : par exemple en tranche N° 4 la fraction volumique est la somme de tout les rendements de les tranches passe 2, 3 et 4.

$$\%V(4) = \sum 100.X_{vi} (2+3+4) \quad (5)$$

Les résultats dans le tableau ci-dessous :

Tableau 3.VI détermination de fraction volumique cumule a partir le rendement  $X_{vi}$

N° de la tranche d'intégration	100. $X_{vi}$	% Volumique cumulé	T normale d'ébullition (C)
2	0.178	0.178	85
3	0.288	0.466	105
4	0.523	0.989	117
5	1.092	2.081	127
6	0.670	2.751	133
7	1.142	3.893	138
8	1.918	5.811	144
9	2.016	7.827	150
10	2.793	10.620	155
11	2.768	13.388	160
12	4.001	17.389	165
13	5.090	22.479	170
14	7.008	29.487	175
15	5.942	35.429	180
16	5.280	40.709	185
17	5.954	46.663	190
18	5.219	51.882	195
19	8.470	60.352	200
20	5.361	65.713	205
21	5.395	71.108	211
22	6.263	77.371	216
23	5.793	83.164	222
24	3.800	86.964	227
25	3.815	90.779	233
26	4.222	95.001	239
27	1.607	96.608	246
28	1.248	97.856	252
29	1.107	98.963	258
30	0.424	99.387	265
31	0.355	99.742	271
32	0.164	99.906	276
33	0.070	99.976	282
34	0.024	100.000	288

### 3.5.2.4 Courbe de distillation TBP (kérosène)

Par distillation d'un pétrole ou d'une fraction pétrolière, on obtient une courbe “température d'ébullition - pourcentage volumique distillé” représentative de la composition de la fraction.

A partir le (Tableau 3.VI) on trace la courbe TBP représentée en schéma ci-dessous :

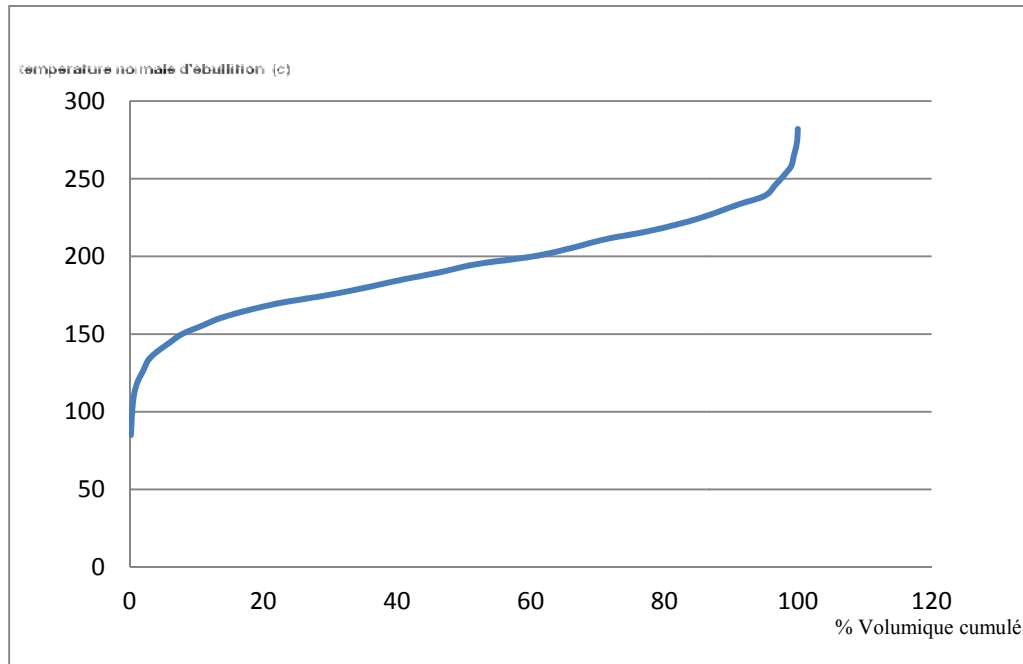


Fig.3.7 la courbe TBP de fraction pétrolière (kérosène).

Cette courbe montre le pourcentage volumique distillé de la fraction de kérosène dans chaque point d'ébullition.

### 3.5.2.5 Courbe de distillation TBP des coupes pétrolières du kérosène

En fin à partir le (Tableau 3.VI) on trace les courbes de distillation TBP dans les schémas ci-dessous :



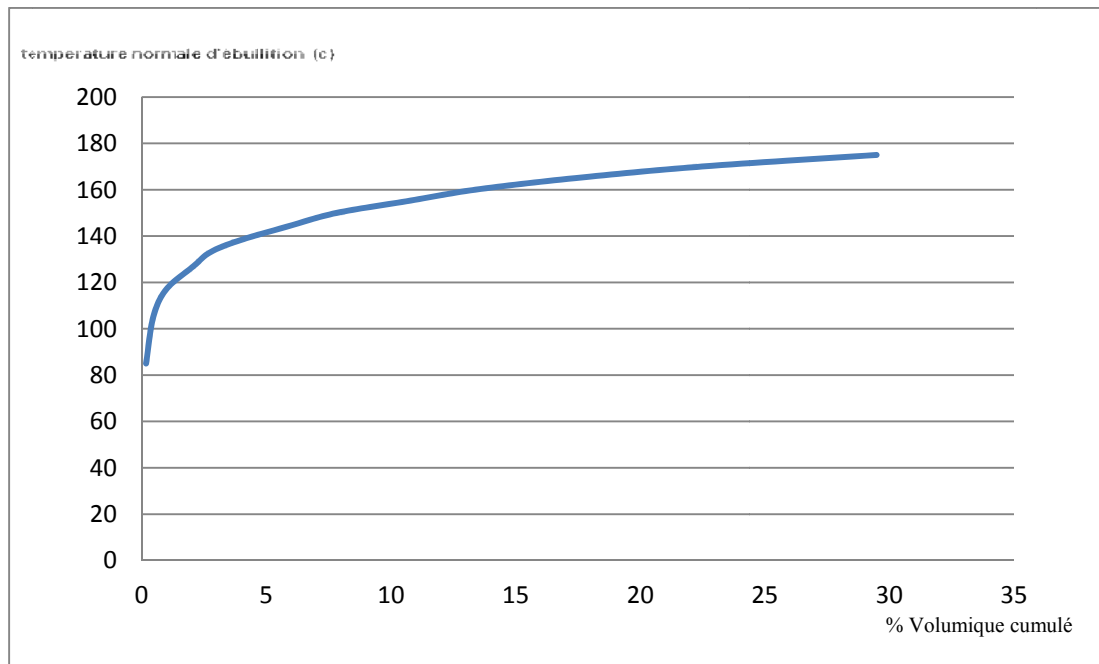


Fig.3.8 la courbe TBP de la coupe de naphta dans la fraction de kérosène.

Cette courbe montre le pourcentage volumique distillé de la coupe de naphta dans la fraction de kérosène dans chaque point d'ébullition nous remarquons que le pourcentage maximum de naphta dans la fraction kérosène si 30 %.

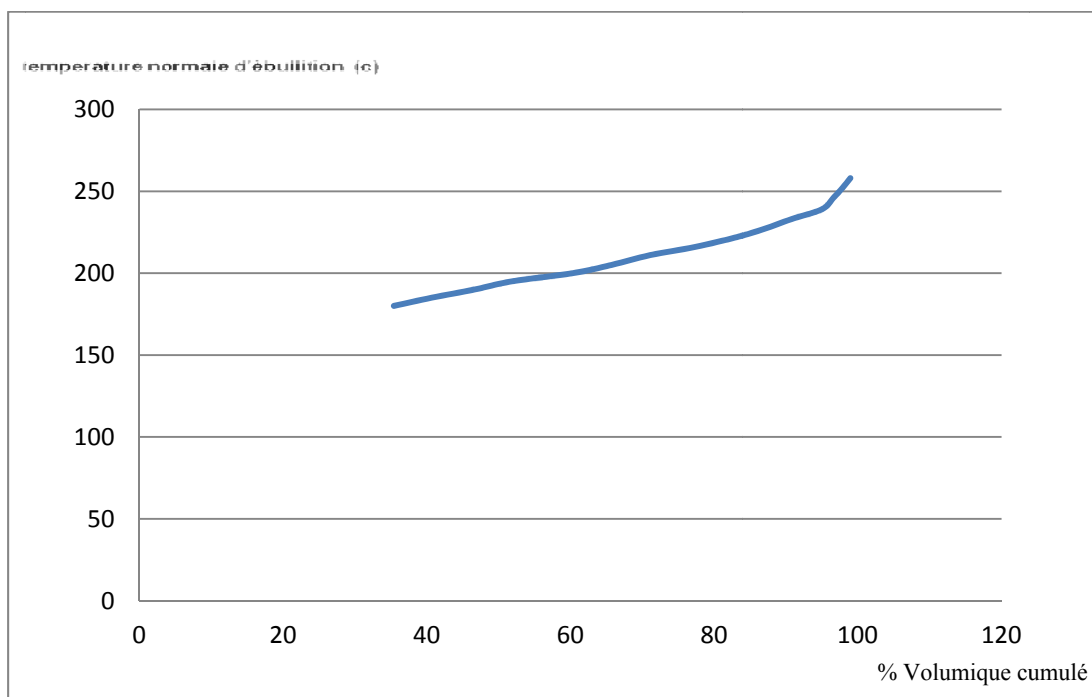


Fig.3.9 la courbe TBP de la coupe de kérosène dans la fraction de kérosène.

Cette courbe montre le pourcentage volumique distillé de la coupe de kérosène dans la fraction de kérosène dans chaque point d'ébullition nous remarquons que le grande pourcentage si la coupe de kérosène dans cette fraction.

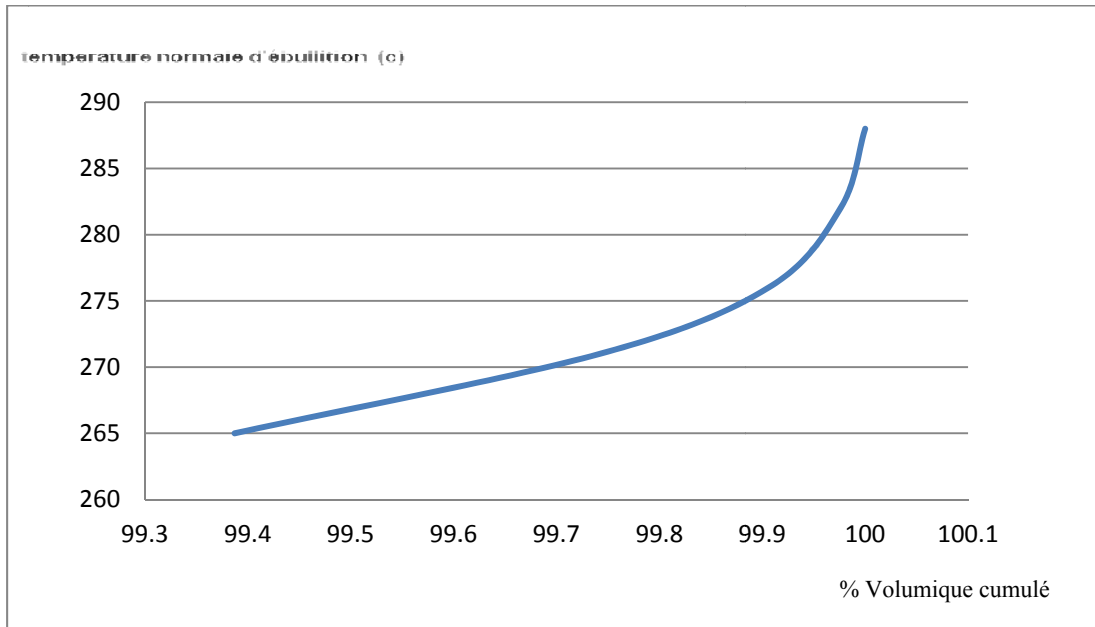


Fig.3.10 la courbe TBP de la coupe de gasoil dans la fraction de kérosène.

Cette courbe montre le pourcentage volumique distillé de la coupe de gasoil dans la fraction de kérosène dans chaque point d'ébullition nous remarquons que un petite quantité de la coupe gasoil dans la fraction de kérosène.

### 3.5.2.6 la comparaison entre les données de la distillation TBP de la coupe du kérosène

Les données de la distillation (ASTM D 86) du kérosène réalisée à l'échelle laboratoire sont représentées dans le tableau voir annexe 2 [7].

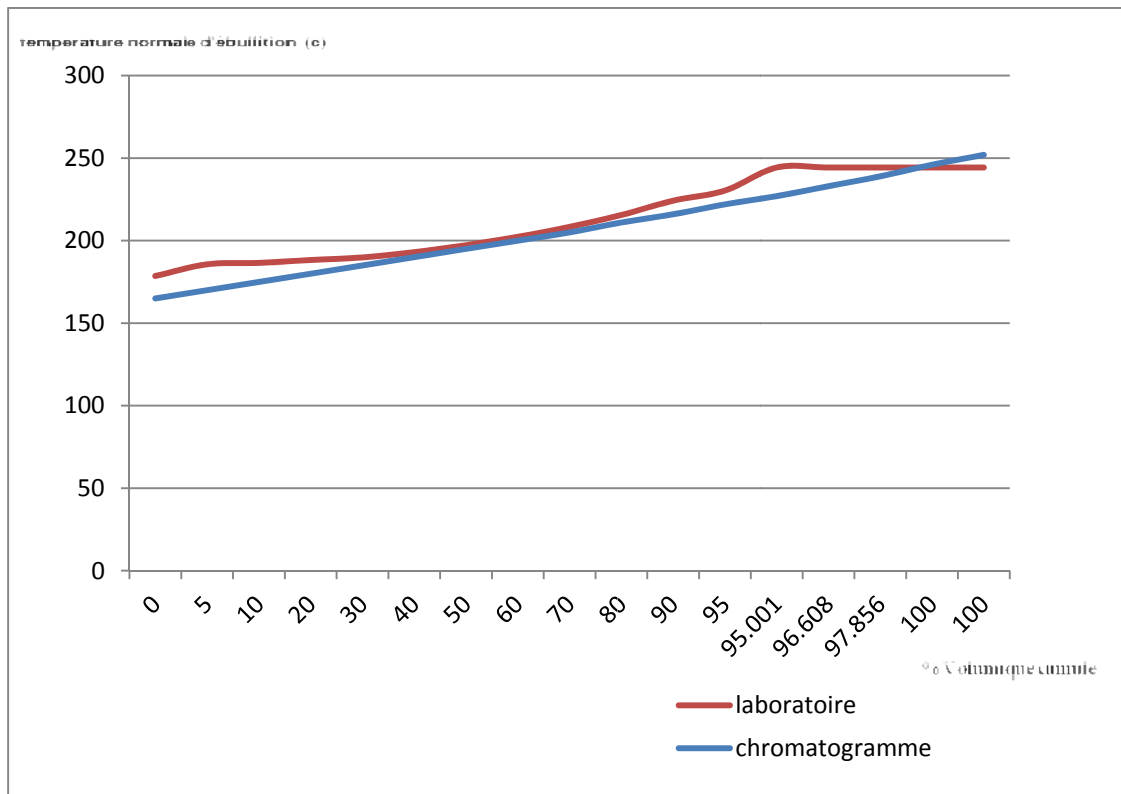


Fig.3.11 la courbe TBP de comparaison entre la coupe de kérosène (laboratoire et chromatogramme).

Les deux courbes de distillation du kérosène se coupent aux environs de 50 %. La courbe de distillation ASTM s'étend sur un domaine de température beaucoup plus réduit que la courbe de distillation simulée, Ceci s'explique par le fait que la distillation simulée conduit à la séparation des constituants (nombre élevé de plateaux théoriques de la colonne), alors que l'appareil à distiller ASTM n'est constitué que d'un bouilleur et d'un condenseur. La distillation simulée est donc beaucoup plus proche d'une distillation TBP.

# **CONCLUSION GENERALE**

## Conclusion général

L'utilisation de la chromatographie pour simuler la distillation TBP constitue une méthode rapide (environ 20 minutes par analyse) et précise de caractérisation des fractions pétrolières. L'avantage de cette méthode est qu'en plus des informations quantitatives de distillation, vous pouvez également accéder à certaines données qualitatives sur la nature des constituants présents.

La détermination des grandeurs chromatographique (HEPT et résolution) à partir du mélange étalon montre l'influence déterminante du programme de température sur la pouvoir de séparation de la colonne.

Les courbes TBP est importantes pour faire une distillation TBP exacte est bon rendement, en trace les courbes à partir les chromatogrammes de la chromatographie en phase gazeuse la CPG.

**REFERENCES**  
**BIBLIOGRAPHIQUES**

# BIBLIOGRAPHIE

- [1] : Jean Pierre Wauquier : Le raffinage du pétrole - Tome 1, Collectif Technip, 1994.
- [2] : Altgelt K.H, Gouw T.H: Chromatography in petroleum analysis, Marcel Dekker, New York, 1979.
- [3] : Grob, Robert L, John Wiley: Modern Practice of Gas Chromatography, 1977.
- [4] : WUITHIER : le pétrole raffinage et génie chimique, TECHNIP Paris, 1930.
- [5] : D. Ford, W. Miller, R. Thren et R. Wertzler: Boiling range distribution of fraction by gas chromatography, ASTM D2887-73, 1975.
- [6] : Pierrette Villardry, Jean-Noël Foussard : Distillation des coupes pétrolières simulée par chromatographie, l'actualité chimique, juin 1987. p.224-229.
- [7] : Rapport, identification, étude complète du brut expédition UTBS, activité amont division technologies et développement, Boumerdes, 2014.
- [8] : Gwenola Burgot, Jean-Louis Burgo : Méthodes instrumentales d'analyse chimique et applications, 3<sup>ème</sup> éd, LAVOISIER, 2011.
- [9] : Normand X : Leçons sommaires sur l'industrie du raffinage du pétrole, tome 1, Technip, Paris, 1976.
- [10] : Tranchant J : Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse, Masson, Paris, 1968.
- [11] : Boiling range distribution of petroleum fraction by gas chromatography, ASTM D 2887-73.
- [12] : Calculation of physical properties of petroleum products from gas chromatographic analysis, ASTM STP 577, 1975.
- [13] : Boiling range distribution of gasoline and gasoline fractions by gas chromatography, ASTM D 3710-78.

# **ANNEXES**



**Annexe 01 :**

Tableau 1: Méthode d'essai D 2887 Gazoil de référence

% OFF	Batch 1		Batch 2		Allowable Difference	
	°C	°F	°C	°F	°C	°F
IBP	114	238	115	240	7.6	13.7
5	143	289	151	304	3.8	6.8
10	169	336	176	348	4.1	7.4
15	196	384	201	393	4.5	8.1
20	221	429	224	435	4.9	8.7
25			243	470		
30	258	496	259	499	4.7	8.4
35			275	527		
40	287	548	289	552	4.3	7.7
45			302	576		
50	312	594	312	594	4.3	7.7
55			321	611		
60	332	629	332	629	4.3	7.7
65	343	649	343	649		
70	354	669	354	668	4.3	7.7
75	364	688	365	690		
80	376	709	378	712	4.3	7.7
85	389	732	391	736		
90	404	759	407	764	4.3	7.7
95	425	797	428	803	5.0	9.0
FBP	475	887	475	888	11.8	21.2

**Annexe 02 :**

Tableau 2: Distillation (ASTM D 86) de pétrole

<b>coupe</b>	<b>165 – 250 °C</b>
<b>Rendement sur brut</b>	
<b>% Pds</b>	18.58
<b>%Vol</b>	18.35
<b>Point initial, °C</b>	178.5
<b>5 % Vol</b>	185.6
<b>10 % Vol</b>	186.5
<b>20 % Vol</b>	188.2
<b>30 % Vol</b>	189.8
<b>40 % Vol</b>	193.0
<b>50 % Vol</b>	197.2
<b>60 % Vol</b>	202.3
<b>70 % Vol</b>	208.3
<b>80 % Vol</b>	215.5
<b>90 % Vol</b>	224.2
<b>95 % Vol</b>	230.3
<b>Point final, °C</b>	244.3
<b>Distillat, % Vol</b>	98.2
<b>Résidu % Vol</b>	1.2
<b>Pertes % Vol</b>	0.6