

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



UNIVERSITE KASDI-MERBAH OUARGLA
Faculté des Sciences Appliquées
Département de Génie des Procédés



Domaine : Sciences et Technologies
Filière : Industrie Pétrochimique
Spécialité : Génie Pétrochimie

Mémoire de Fin d'Etude
MASTER ACADEMIQUE

Présenté par
TELLALI NOURDDINE

THÈME

Contribution de la Chromatographie en Phase Gazeuse

"détermination des propriétés physiques de fraction naphta"

Pr. ZARROUKI DJAMAL
Dr. RAHMANI ABDELATIF
Dr. TABCHOUCHE A. HICHEM

Président
Encadreur
Examineur

UKM Ouargla
UKM Ouargla
UKM Ouargla

Année universitaire : 2020/2021

Remerciements

*Nous tenons tout d'abord à remercier **Allah** le tout puissant et
miséricordieux,
qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.
Nous tenons à remercier notre encadreur **Dr. RAHMANI ABDELLATIF**
qui nous a formé et accompagné tout au long de cette expérience
professionnelle avec beaucoup de patience et de pédagogie Nous
tenons à remercier les membres du jury
Pr. ZARROUKI DJAMAL et Dr. TABCHOUCHE A. HICHEM
d'avoir accepté de juger ce travail*

*Nos chaleureux remerciements vont à nos parents, qui nous ont
supporté et encouragé tout au long de ce projet. Leur support moral a
été d'une grande importance durant ces années. Nous tenons aussi à
remercier nos familles pour leurs soutiens et nos amis (es) de nous avoir
assistés à chaque fois que nous en avons besoin. Leur présence à nos
côtés est sans doute le plus beau témoignage d'amitié que nous nous
souviendrons toujours.*

*Nous remercions aussi, tous les gens du laboratoire CRD
Sonatrach « Boumerdés » et labo CPG
qui nous ont aidée, ainsi pour les efforts qu'ils ont fournis pour finaliser cette
étude.*

*Nos remerciements aux personnes qui ont contribué à l'élaboration de
ce projet. À tous ceux et celles que nous avons oublié.*

Merci

TELLALI NOURDINE

Liste Tableau

Tableau III.1. Exemple de découpage des différents produits pétroliers.	55
Tableau III.2 . Valeurs de la constante K.	56
Tableau III.3. La nature chimique des Fraction Pétrolières	58
Tableau IV .2 : Valeurs des constantes a, b, c, d, e, f, de l'équation.	63
Tableau IV .1. : Valeurs des constantes a, b, c, d, e, f, de l'équation.	66
Tableau V.1 : différent intervalles de distillation pris dans le cadre de cette étude.	69
Tableau V.2 : Composition par famille chimique des fractions pétrolières de type naphta	71
Tableau V.3: Propriétés moyennes calculées à partir des compositions fournies par la technique chromatographique	73
Tableau V.4: Propriétés spécifiques calculées à partir des propriétés moyennes	74
Tableau V.5. Corrélation utilisées pour Le calcul des masse molaires	77
Tableau V.6. Corrélation utilisés pour le calcul des indices de réfraction	77
Tableau VI.1 : Résultats de l'ajustement des corrélations de l'indice de réfraction	83
Tableau VI.2 : Résultats donnés par SIGMA PLOT lors de la régression multiple sur l'ensemble des données	85
Tableau VI.3 : Paramètres des nouvelles corrélations établies par régression multiple (cas des quatre pseudos composés)	87
Tableau VI.4 : Paramètres des nouvelles corrélations établies par régression multiple (cas des quarante-quatre pseudos composées)	87

Liste figure

Figure I.1: Schéma d'un chromatographe	06
Figure V.1: Comparaison entre la masse molaire calculée à partir des corrélations et celle fournie par la CPG	77
Figure V.2: Représentation graphique des écarts moyens des corrélations de la masse molaire	78
Figure V.3 : Représentation des écarts moyens des corrélations de la température d'ébullition	79
Figures VI.1 : Comparaison entre la masse molaire calculée à partir des corrélations ajustées et celle fournie par la CPG	82
Figure VI.2 : Représentation graphique des écarts moyens des corrélations ajustées de la masse molaire	82
Figures VI.3 : Comparaison entre l'indice de réfraction calculée à partir des corrélations ajustées et celle fournie par la CPG	83
Figure VI.4 : Représentation graphique des écarts moyens des corrélations ajustées de l'indice de réfraction	84
Figure VI.5 : Comparaison entre la masse molaire calculée à partir de la régression et celle fournie par la CPG	85
Figure VI.6 : Comparaison entre l'indice de réfraction calculé à partir de la régression et celle fournie par la CPG	86
Figures VI.7 : Comparaison entre la masse molaire calculée à partir de la nouvelle corrélation et celle fournie par la CPG (par famille chimique)	88
Figures VI.8 : Comparaison entre l'indice de réfraction calculée à partir de la nouvelle corrélation et celle fournie par la CPG (par famille chimique)	89
Figures VI.9 : Comparaison entre la masse molaire calculée à partir de la nouvelle corrélation et celle fournie par la CPG (par famille chimique et par nombre de carbone)	89
Figures VI.10 : Comparaison entre l'indice de réfraction calculée à partir de la nouvelle corrélation et celle fournie par la CPG (par famille chimique et par nombre de carbone)	90

Liste des équations

Equation III.1	56
Equation III.2	56
Equation III.3	56
Equation III.4	57
Equation III.5	58
Equation III.6	58
Equation III.7	58
Equation III.8	58
Equation IV.9	62
Equation IV.10	63
Equation IV.11	63
Equation IV.12	63
Equation IV.13	63
Equation IV.14	63
Equation IV.15	64
Equation IV.16	64
Equation IV.17	64
Equation IV.18	64
Equation IV.19	64
Equation IV.20	64
Equation IV.21	64
Equation IV.22	64
Equation IV.23	65
Equation IV.24	65
Equation IV.25	65
Equation IV.26	65
Equation IV.27	65
Equation IV.28	65
Equation IV.29	65
Equation IV.30	66
Equation IV.31	66
Equation IV.32	66
Equation IV.33	66
Equation IV.34	66
Equation IV.35	66
Equation IV.36	66

Liste des symboles et ABREVIATIONS

NAFTEC : Entreprise Nationale de Raffinage de pétrole, filiale de la Sonatrach
CFR: Cooperative Fuel Research
CPG: Chromatography en Phase Gazeuse
SM: Spectrométrie de Masse
ASTM: American Society for Testing Materials
PI: Point Initial
PF: Point Finale
NO: Nombre d'octane
K_{uop}: Facteur de Caractérisation
CO: Monoxyde de carbone
NO: Monoxyde d'azote
PIONA : Paraffines, Iso paraffines, Oléfines, Naphtènes, Aromatiques
C: Atomes de carbone
H: Atome d'Hydrogène
d: La Densité
TVR: La Tension de Vapeur Reid
BSW: Teneur en Eau et Sédiments
FID: Détecteur à Ionisation de la Flamme
CEMV : Contenu Energétique du Mélange carburé gazeux par unité de Volume
P: paraffineque
N : naphténique
ARO: aromatique
D20/4: la densité mesurée à 20 °C
D15/4: la densité mesurée à 15 °C
K: facteur depend de la densité des produits
SpGr: spécifique gravity 60/60°K
API: Amerca Petroleum Instute
n: indices de réfraction
i: facteur de caractérisation de Huang.
M: la masse moléculaire .
M_i: la masse moléculaire de l'espace .i
N_i: nombre de molécule de l'espace i.
lk: l'indice de rétention de kovats.
tr: le temps de rétention.
X_i: la fraction molaire.
W_i: la fraction massique.
V_i: la fraction volumique.
T_{eb i} : la température d'ébullition normale du constituant i
T_{eb mol} : la température d'ébullition pondérée molaire
T_{eb vol} : la température d'ébullition pondérée volumique
T_{eb mass}: la température d'ébullition pondérée massique
T_{eb moy}: la température d'ébullition moyenne
a ,b,c ,d,e,f, θ1, θ2 :Sont des constantes

Table des matières

Introduction générale	01
Chapitre I : Généralités sur la CPG	
Historique de la CPG	04
Définition de la CPG	04
Les différents types de chromatographie en phase gazeuse	04
La chromatographie gaz – liquide	04
La chromatographie gaz – solide	05
La chromatographie supercritique	05
2-Les Grandeurs de Rétention	06
3-Le système d'injection	10
4-Les colonnes chromatographiques	15
5-Les détecteurs	30
6-ANALYSE QUALITATIVE EN CPG	37
Chapitre II : Généralités sur le Pétroles Bruts	
1-Introduction	49
2.Origine du Pétrole, prospection et Forage	49
2.1.Origine du Pétrole	49
2.2.Prospection et Forage	49
3.Raffinage du Pétrole Brut	50
4.Composition des Pétroles Bruts	51
5.1.Classification selon la tendance chimique [3]	51
5.2.Classification selon la densité [4]	52
Chapitre III Détermination de la composition des Pétroles Bruts et des Fraction Pétrolières	
1.Introduction	54
2.Fractionnement des pétroles bruts et des produits pétroliers	54
2.1.Distillation préparative TBP (ASTM D2892)	54
2.2.Distillation ASTM D86 :	54
2.3.Découpage du pétrole brut :	55
3.Caractéristique liées à la volatilité	55
3.1.Tension de vapeur Reid	55
3.2 Point d'éclair	
4.Caractéristique liées au transport et au stockage	56
4.1.Densité	56
4.2.Viscosité	57
4.3.Point de trouble, point de congélation et point d'écoulement	57
5.Caractéristique spécifique liées à la nature chimique	57
5.1.Facteur de caractérisation Kuop	58
5.2.Le rapport massique C/H	58
5.3.Facteur de caractérisation de Huang	58
6.Caractérisation des pétroles et des coupes pétrolières par les méthodes physiques d'analyses	59

Chapitre IV : Les propriétés physico-chimiques des fractions pétrolières issues de la distillation des pétroles bruts	
1.Introduction	62
2.Masse molaire	62
2.1.Définition	62
2.2.Détermination	62
3.Indice de réfraction	65
3.1.Définition	65
3.2.Détermination	65
4.Etablissement des corrélations	67
4.1.Coefficient de corrélation linéaire « R »	67
4.2.Régression multiple	67
Chapitre V : Calcul des propriétés physico-chimiques d'une Fraction Naphta	
1. Introduction	
2.Calcul des propriétés physico-chimiques d'une Fraction Naphta	69
2.1.Collecte des données chromatographique	69
2.2.Calcul des propriétés moyennes des Fraction Pétrolières de type Naphta	69
2.3.Calcul des propriétés spécifiques des fractions pétrolières de type naphta	72
3. L'estimation des propriétés des fractions	74
3.1.Calcul de la masse molaire	76
3.2.Calcul de l'indice de réfraction	78
Chapitre VI : Etablissement de nouvelles corrélations	
1.Introduction	81
2.Ajustement des méthodes existantes	81
3.Régression multiple	84
3.1.Régression multiples non linéaire	84
3.2.Régression multiple linéaire	86
Conclusion	92
Références bibliographiques	94
ANNEXE	95
Résumé	

Introduction générale

Introduction générale

La caractérisation des pétroles bruts et des fractions pétrolières est le début de toute étude de mise en œuvre de ces produits et leur valorisation. Cette caractérisation vis à déterminer leurs propriétés physico-chimique et les compositions en différentes familles d'hydrocarbures présents dans ces derniers.

En effet, ces caractéristiques interviennent essentiellement dans la détermination des conditions de transport et de stockage des hydrocarbures, le calcul des bilans thermiques des installations de surface, le dimensionnement des équipements et la simulation des procédés de transformations physiques ou chimiques (distillation, craquage, reformage...etc.).

A cet effet, des techniques expérimentales basées sur des fondements physiques et chimiques et dont la plupart sont régit par des normes sont élaborés pour la mesure d'une propriété dans le but d'avoir des résultats aisément reproductibles et comparables.

Tout fois les limitations que représentent ces techniques expérimentales telle que la complexité de leurs mise en œuvre, le cout et le temps long de manipulation font que des méthodes de calcul ont été élaborées pour estimer de façon plus ou moins précis ces propriétés et ce à partir de corrélations empiriques, abaqués et nomogrammes.

Dans ce contexte, cette étude a pour but de fournir une caractérisation des fractions pétrolières au moyen de méthodes expérimentales et de calcul existant et de proposer par la suite une méthode de caractérisation rapide, efficace et appropriée aux huiles algériennes.

Les fractions pétrolières traitées dans le cadre de ce travail sont des coupes de type essence distillant jusqu'à une température maximale de 200°C, récupérés lors du fractionnement des pétroles et condensats algériens stabilisés.

Outre les techniques normalisées et très utilisées dans le domaine pétrolier, la technique de la chromatographie en phase gazeuse a été utilisée afin de montrer sa contribution dans la mise en œuvre des pétroles bruts.

Au cours de la première partie, des distillations true boiling point (TBP) ont été menées sur différentes huiles algériennes afin de récupérer les coupes naphtha. Une fois ces coupes récupérées, leurs propriétés physico-chimiques telles que la température d'ébullition, la densité et l'indice de réfraction ont été mesurées en utilisant les méthodes d'analyses normalisées. Ces mêmes coupes ont été analysées par la technique chromatographique afin de fournir leurs compositions détaillées (qualitative et quantitative), ce qui permet d'estimer leurs propriétés physico-chimiques moyennes (la température d'ébullition, la densité, l'indice de réfraction et la masse molaires) par application des règles d'additivité conventionnelles.

Les résultats obtenus par ces deux approches expérimentales ont été comparés.

La deuxième partie consiste à calculer les propriétés physiques par des corrélations existantes en littérature. Les propriétés calculées sont la masse molaire et l'indice de réfraction. Les résultats obtenus ont été comparés à ceux fournis par la technique de la chromatographie en phase gazeuse.

La troisième étape de ce mémoire vise à ajuster les méthodes déjà existantes pour mieux les caler sur nos coupes et proposer de nouvelles corrélations pour l'estimation des propriétés traitées avec une assez bonne précision, avec un minimum d'expériences, permettant ainsi un gain de temps et une réduction des coûts.

Chapitre I :

Généralités sur la CPG

Historique de la CPG

1952, A.J.P Martin et A.T James annonce la naissance de la CPG.

1957, M.J.E Golay invente les colonnes capillaires

1958 à 1960 invention des détecteurs

1970 à 1980 développement de nouveaux injecteurs et des colonnes capillaires

LES GRANDES ÉTAPES DE L'ÉVOLUTION DE LA CHROMATOGRAPHIE :
1906 - Le botaniste russe, M. TSWETT, publie son livre: "*Les chromophylles dans le monde végétal et animal*", où sa méthode de séparation de pigments est décrite en détail.

1931 - KHUN et LEDERER séparent à une échelle préparative les carotènes et des xanthophylles. Le long sommeil de la méthode de Tswett est rompu ; elle se développe rapidement, grâce aussi aux travaux de BROCKMANN, KARRER, WINTERSTEIN et ZECHMEISTER.

1938 - REICHSTEIN introduit le "chromatogramme liquide" permettant des séparations de substances incolores. Cette forme de chromatographie est depuis, très largement utilisée.
1940-1943 - TISELIUS met au point ses méthodes d' "analyse frontale" et de "développement par déplacement".

1941 - MARTIN et SYNGE introduisent la chromatographie de partage sur gel de silice. Dorénavant, au lieu de quelques grammes de protéine, quelques milligrammes sont suffisants pour l'analyse des acides aminés neutres.

1944 - CONSDEN, GORDON et MARTIN inventent la , méthode très ingénieuse, permettant d'analyser non plus quelques milligrammes, mais quelques grammes d'acides aminés, dsucres, etc.

1940-1947 – développement des théories détaillées de la chromatographie.

1947 - Un groupe de chercheurs américains, dont BOYD, MARINSKY, SPEDDING, TOMPKINS, etc., publient des détails de leurs travaux de séparation de terres rares et de corps radioactifs sur échangeurs d'ions. Ces recherches ont permis des séparations importantes à une échelle industrielle et sont à la base de la fabrication de certains isotopes actuellement sur le marché. La chromatographie s'est ainsi assuré une place importante en Chimie minérale. *D'après Edgar Lederer "Progrès récents de la chromatographie", 1949, (Hermann et Cie)*

Définition de la CPG

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une méthode physique qui permet de séparer les constituants d'un mélange gazeux par suite d'équilibres entre une phase mobile gazeuse et une phase stationnaire, qui peut être liquide (partage) ou solide (adsorption).

Les différents types de chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie gaz – liquide

La phase mobile est un gaz: H₂, He, N₂....

La phase stationnaire est un liquide déposé ou greffé sur un support solide inerte dans le cas des colonnes remplies, classiques

La phase stationnaire est un liquide greffé sur la paroi interne de la colonne dans le cas des colonnes capillaires

Les phases stationnaires les plus répandues sont des polymères siliconés dérivés du diméthyl polysiloxane -O-Si-O-

La chromatographie gaz – solide

La phase mobile est un gaz: H, He, N₂...

La phase stationnaire est un adsorbant solide

La chromatographie supercritique

La phase mobile est un gaz, CO₂ généralement, à l'état supercritique (CO₂ à 50°C et 150 bars)

La phase stationnaire est solide adsorbant ou liquide greffé sur un solide inerte

Coefficient de Partage ou de Partition (K)

$K = C_s / C_m$ C_s : concentration du soluté dans la phase stationnaire

C_m : concentration du soluté dans la phase mobile

Quels sont les composés concernés par cette technique de séparation ?

- Molécules volatiles naturellement
- Composés gazeux
- Molécules susceptibles d'être vaporisées par chauffage sans décomposition
- Composés qui, par des réactions de dérivatisation (transformation chimique), sont rendus volatils à des températures ne provoquant pas leur décomposition.

Quels sont les paramètres qui agissent sur le coefficient de partage (K) ?

- structure du soluté
- nature de la phase stationnaire
- phase mobile
- température

Quelles sont les caractéristiques de la CPG ?

- Grande adaptabilité → *phases stationnaires
 *températures
 *phases mobiles
- Emploi de détecteurs sensibles → *ordre du pico et nano gramme
- Utilisation de couplage → *GC/MS
 *GC/MS/MS
 *Autres

Les différentes parties qui constituent un chromatographe en phase gazeuse

Trois parties importantes constituent un chromatographe:

- Un système d'injecteur
- La colonne
- Un système de détection

Schéma d'un chromatographe

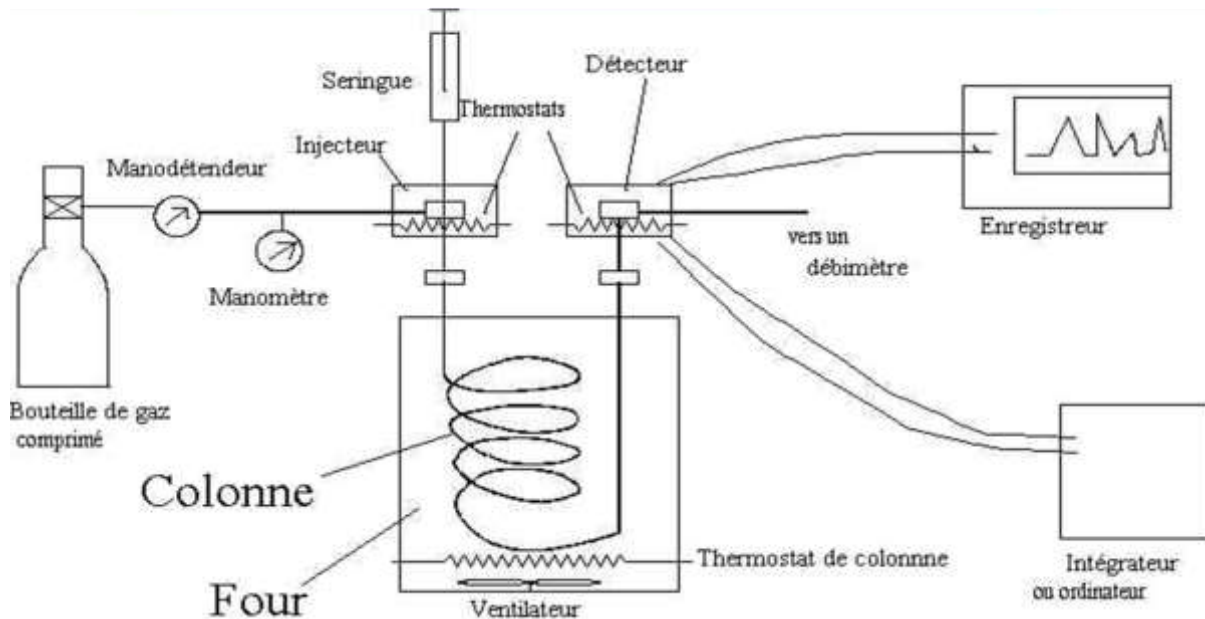


Figure I.1: Schéma d'un chromatographe

Rôle de l'injecteur Sert vaporiser et à introduire le mélange à analyser dans la colonne

Rôle de la colonne remplie de phase stationnaire, permet de séparer des mélanges

Rôle du détecteur Permet de mettre en évidence le passage des différents flux gazeux séparés par la colonne

2-Les Grandeurs de Rétention

Volume (V_r) ou Temps de Rétention (t_r)

Le temps de rétention (t_r) d'un produit A est le temps écoulé entre le début de l'injection et la sortie du produit A.

Le t_r dépend du produit A et des conditions expérimentales (colonne, température, débit de la phase mobile...)

Le volume de rétention (V_r) correspond au volume de la phase mobile nécessaire pour éluer le produit A

$$V_r \text{ (ml)} = t_r \times D_s$$

D_s représente le débit du gaz vecteur, exprimé en ml/sec

Volume Mort (V_m) ou Temps de Rétention Mort (t_m)

Le temps mort (t_m) est le temps que met la phase mobile pour traverser la colonne, c'est aussi le temps mis par une substance non retenue par la phase stationnaire pour traverser la colonne (air ou le méthane en CPG)

Le volume mort (V_m) est le volume occupé par la phase mobile dans la colonne

$$V_m \text{ (ml)} = t_m \times D_s$$

D_s représente le débit du gaz vecteur, exprimé en ml/sec

Volume et temps de Rétention réduits (V'_r et t'_r)

$$t'_r = t_r - t_m$$

$$V'_r \text{ (ml)} = V_r - V_m$$

t_m : temps mort

V_m : volume mort

t_r : temps de rétention

V_r : volume de rétention

Quels sont les paramètres qui influent sur t_r ou V_r ?

Le temps de rétention ou volume de rétention dépend:

- nature et masse de la phase stationnaire
- longueur de la colonne
- nature de la phase mobile
- débit de la phase mobile (GV)
- température

Quels sont les paramètres qui n'ont aucune influence sur t_r ou V_r ?

- Quantité de soluté injectée (faibles qtés)
- Nature ou abondance des autres constituants du mélange
- Nature du gaz porteur

LES AUTRES GRANDEURS de RETENTION

Facteur de Capacité (K') ou de Rétention

K' exprime le rapport du temps passé par le soluté dans la phase stationnaire sur le temps passé par ce même soluté dans la phase mobile

$$K' = t_r - t_m / t_m$$

$$K' = t'_r / t_m$$

$$K' = V'_r / V_m$$

$$V_r = V_m (1 + K')$$

$$t_r = t_m (1 + K')$$

Facteur de Sélectivité (α) ou de Séparation

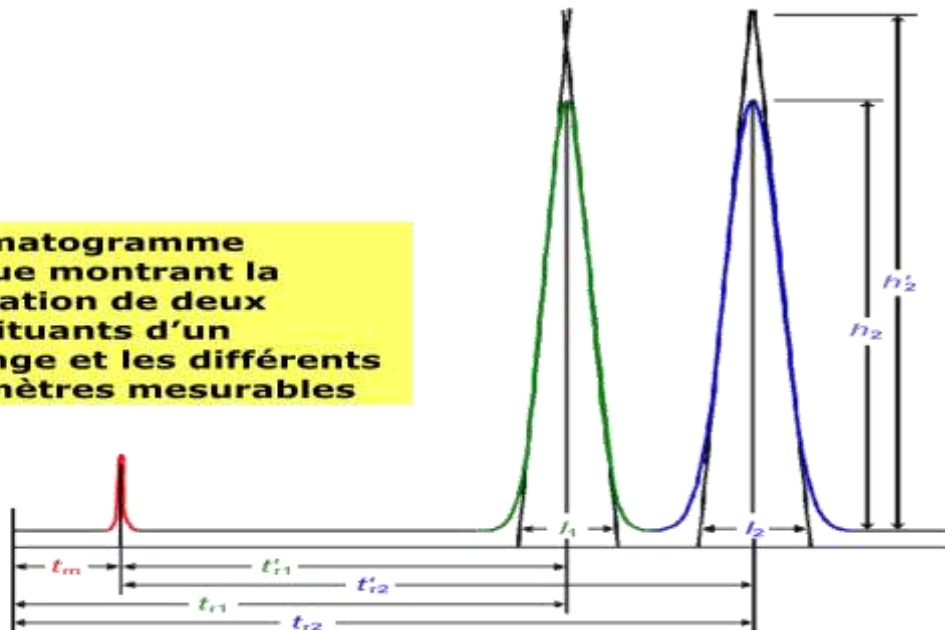
$$\alpha = K'_2 / K'_1 = t_{r2} - t_m / t_{r1} - t_m$$

Ce facteur rend compte de la 'proximité' des pics sans tenir compte de leur forme

K'_2 facteur de capacité du composé 2

K'_1 facteur de capacité du composé 1

Chromatogramme typique montrant la séparation de deux constituants d'un mélange et les différents paramètres mesurables



t_m = temps de rétention (temps mort) d'une substance non retenue sur la colonne

t_r = temps de rétention

t'_r = temps de rétention corrigé par rapport au temps mort (t_m)

l = largeur du pic à la base

h = hauteur du pic

h' = hauteur corrigée du pic

Nombre de Plateaux Théorique (N)

$$N = 16 (t_r - t_m)^2 / l^2$$

l : largeur du pic à la base

$$N = 5,54 (t_r - t_m)^2 / W^2$$

W : largeur du pic à mi-hauteur

Pourquoi la mesure de N ?

* Mesure la performance d'une colonne

* Mesure la finesse d'un pic chromatographique Efficacité grande pour une grande valeur de N

Hauteur Equivalente à un Plateau Théorique (HEPT)

$$\text{HEPT} = L_c / N$$

L_c : longueur de la colonne

Mesure la performance d'une colonne « Efficacité grande pour petite valeur de HEPT »

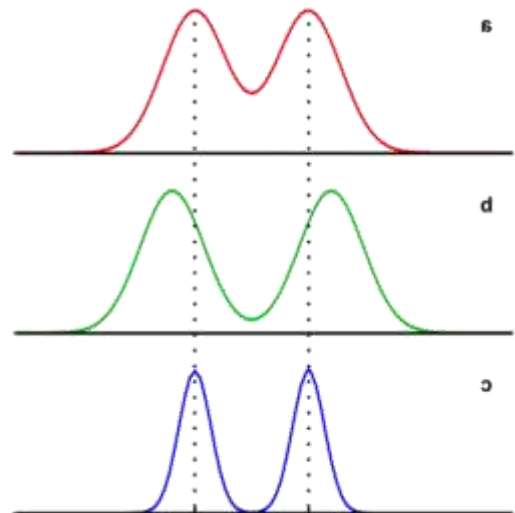
Résolution (R_s)

$$R_s = 2(V_{r2} - V_{r1}) / (I_2 + I_1)$$

$$R_s = 2(t_{r2} - t_{r1}) / (I_2 + I_1)$$

I: représente la largeur du pic à la base

Des pics étroits et séparés, caractéristiques d'une bonne résolution.



la séparation idéale est réalisée en c(chromato bleu) où la valeur de R_s est un peu plus grande que 1. Pour des valeurs de R_s beaucoup plus grande que 1, la séparation des pics n'est pas meilleure mais le temps de la séparation devient inutilement long.

Relation de Purnell

En tenant compte

- du nombre de plateaux théoriques N , c'est-à-dire de l'efficacité de la colonne,
- du facteur de séparation α , c'est-à-dire de la proximité des pics
- du facteur de rétention K' , c'est-à-dire des temps de rétention des pics

$$R = \frac{1}{4} (\alpha - 1) / \alpha (K'_B / 1 - K'_B) N_B^{1/2}$$

Pourquoi le calcul de R_s ?

*Mesure la qualité d'une séparation chromatographique

La forme des pics chromatographiques et leur recouvrement sont prises en compte

Équation de Van Deemter

Le débit du GV influe sur la HEPT

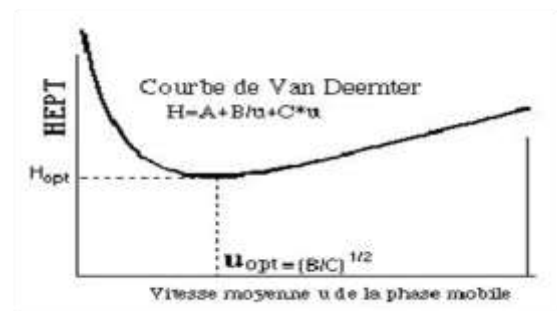
$$HEPT = A + B/U + C \cdot U$$

A: cste, elle dépend de la diffusion tourbillonnaire (support)

B: cste, dépend de la diffusion moléculaire dans le gaz

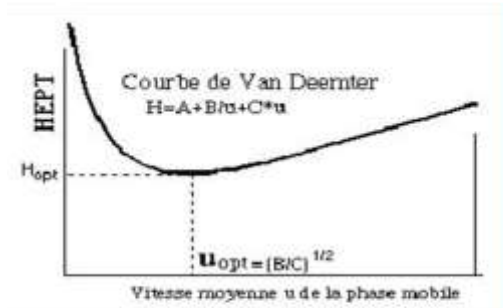
C: cste, dépend de la résistance au transfert de masse en phase liquide

U: vitesse moyenne du GV



$$H = 2\lambda d_p + 2\gamma D_m / \bar{u} + 8/\pi^2 k/(k+1)^2 d_i^2 / D_l \bar{u}$$

$$A + B/U + CU$$



λ : paramètre qui tient compte des irrégularités de remplissage
 d_p : diamètre moyen des particules du support
 D_m : coeff. de diffusion en phase liq
 γ : facteur de tortuosité
 \bar{u} : vitesse linéaire du GV
 k : coeff. De partage
 D_l : coeff. de diffusion dans la phase liq
 d_i : épaisseur du film stationnaire

Le tracé de la courbe $HEPT=f(\text{débit du GV})$, permet de déterminer le débit minimum donnant la meilleure efficacité de la colonne

L'importance de la courbe de Van Deemter

C'est l'existence d'un débit optimal de phase mobile, pour lequel l'efficacité de la colonne est maximum (HEPT minimum)

Réduire le débit de la phase mobile en deçà de ce débit optimal peut diminuer fortement le pouvoir séparatif d'une colonne

La phase mobile est un gaz de faible viscosité, les gaz les plus employés sont , l'hélium et l'azote, parfois les mélanges comme l'argon-méthane.

Les tracés des courbes de Van Deemter ($HEPT = f(u)$), par exemple pour l'hydrogène, l'hélium et l'azote , pour la même efficacité, ont montré que la vitesse optimale de l'hydrogène est trois fois plus grande que celle de l'azote, donc temps d'analyse trois fois plus court

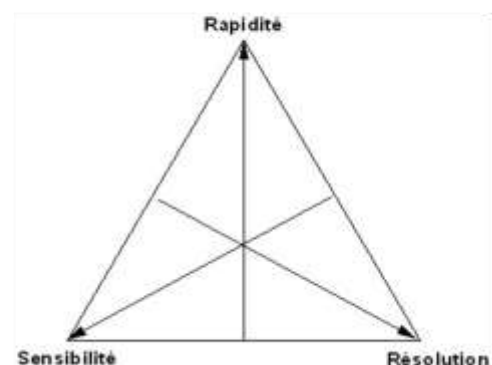
Comment optimiser une Séparation Chromatographique?

3 critères contradictoires

- temps de l'analyse
- la séparation
- la quantité détectée

Si un des 3 critères est favorisé, les 2 autres sont défavorisés

Triangle des compromis



Si on privilégie la sensibilité, il faut alors injecter une grande quantité de produit, dans ce on risque de saturer la colonne et par conséquent, la résolution diminue et le temps d'analyse augmente

Si on privilégie la rapidité, il faut alors utiliser des colonnes courtes, par conséquent la résolution chute

Si on privilégie la résolution, on utilise des colonnes longues et de faibles diamètres intérieurs, on peut injecter de faibles quantités, ce qui fait diminuer la sensibilité et augmenter le temps d'analyse

Par conséquent, les trois paramètres sont donc à optimiser. Le centre du triangle des compromis correspond à une situation moyenne

Facteur ou Coefficient de James et Martin (J)

$$J = (3 (p_e / p_s)^2 - 1) / (2 (p_e / p_s)^3 - 1)$$

P_e : pression à l'entrée de la colonne

P_s : pression à la sortie de la colonne

Pourquoi ce facteur (J) ?

* Il y a une perte de charge du GV à travers la colonne du fait que ce fluide porteur est compressible.

* La décroissance des pressions le long de la colonne va entraîner un accroissement du débit volumique du gaz porteur au contact avec le soluté.

Volume de rétention absolu ou net (V_N)

$$V_N = J V'_R$$

V'_R : volume de rétention corrigé

J: facteur de James Martin, compressibilité du GV

Volume de rétention spécifique (V_g^T)

$$V_g^T = V_N / m_L$$

V_N : volume de rétention absolu

m_L : masse de la phase stationnaire liquide dans la colonne

Volume de rétention spécifique corrigé (V_g)

$$V_g = (V_N / m_L) \times 273 / T_D$$

V_N : volume de rétention absolu

m_L : masse de la phase stationnaire liquide dans la colonne

T_D : mesure du débit à la température ambiante

L'intérêt de V_g ? * Accès aux grandeurs thermodynamiques

Variation de V_g en fonction de T

$$\ln(V_g) = \Delta H / 2,3 RT + Cte$$

- Le tracé du logarithme népérien du volume de rétention spécifique ($\ln V_g$) en fonction de la température absolue T, pour un soluté donné est une droite.

$-\Delta H$, pente de cette droite est l'enthalpie de dissolution ou d'adsorption

3-Le système d'injection

Les systèmes d'injection

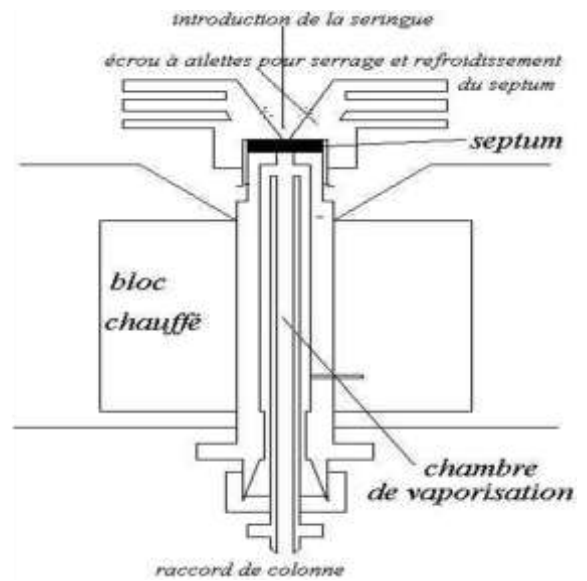
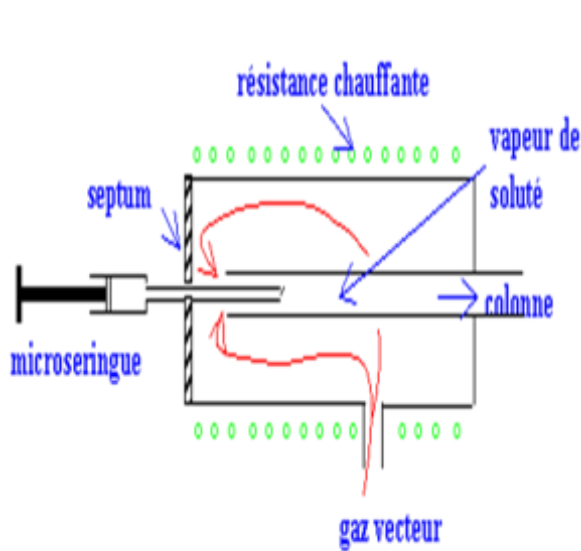
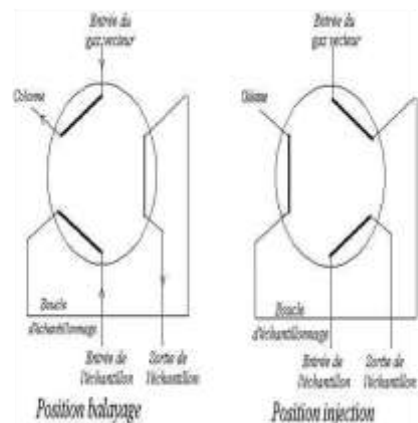
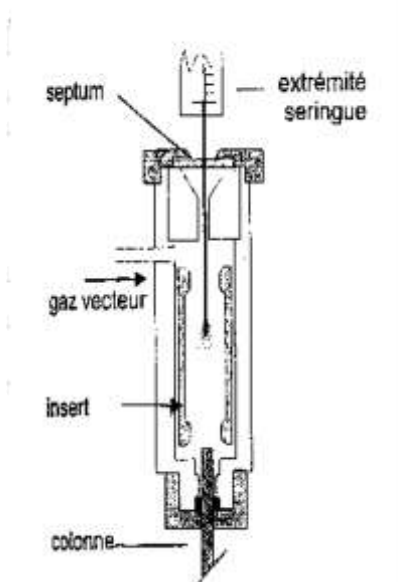


schéma d'une vanne d'injection à six voies.



Choix de l'injecteur -Type de colonne utilisée

-Nature des composés à analyser

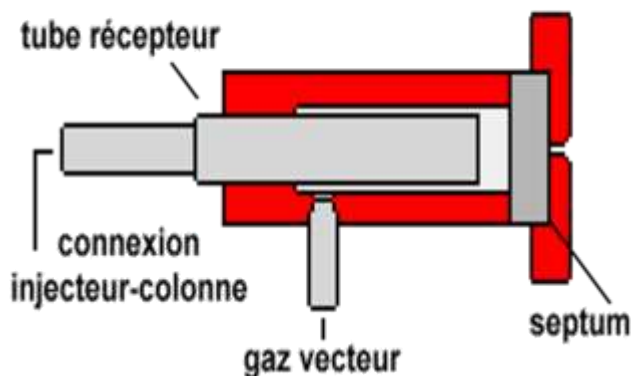
Techniques d'injection utilisées

*La vaporisation directe dans la colonne:

- à chaud: peut provoquer la décomposition des solutés fragiles. Système conçu pour les colonnes remplies

- à froid: évite la décomposition des substances fragiles. Dans ce système d'injection, une brusque montée de température de l'injecteur est opérée

Injecteur à chaud avec vaporisation direct



***L'introduction d'une fraction:**

-Les systèmes d'injection pour colonnes capillaires:

* les diviseurs d'entrée ou splitter (split)

*le splitless

Les chromatographes avec colonnes capillaires sont équipés d'injecteurs « split/splitless »

Avec ces systèmes d'injection, on peut ajuster la quantité de produit passant dans la colonne par rapport à la quantité injectée dans l'injecteur.

Les injecteurs split Les injecteurs splitter (split) ou à fuite, conçus pour les colonnes capillaires et dotés d'un diviseur d'entrée, ne laissent entrer dans la colonne qu'aucune petite quantité du volume injecté (jusqu'à 1/200).

Une électrovanne permet de régler le débit de la fuite

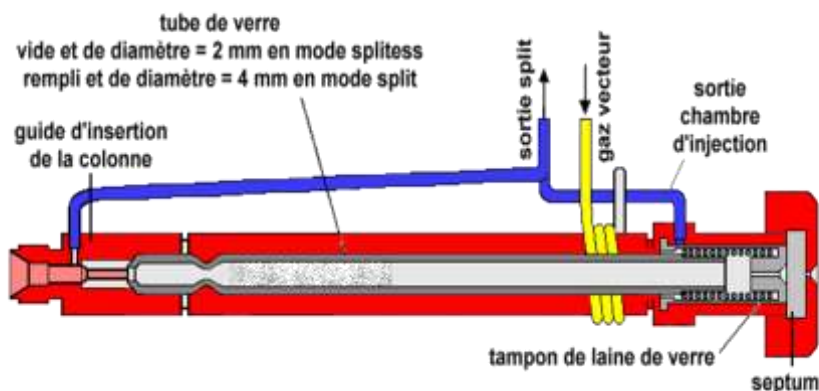
le gaz vecteur se divise en 2 flux (1% pénètre colonne)

Si on injecte 1microlitre, pour un split de 100, il n'y a que 0,01 microlitre qui rentre dans la colonne, le reste est évacué dans l'atmosphère

***le splitless(sans fuite)** Pour des produits très minoritaires ou très dilués dans un solvant, le mode splitless est recommandé, et dans ce cas tout le produit injecté se retrouve dans la colonne

les composants de l'échantillon sont volatilisés dans l'injecteur, puis recondensés au début de la colonne refroidie

Injecteur Split/splitless pour colonnes capillaires



Pourquoi un diviseur d'entrée?

- Quantité injectée faible
- Balayage de l'injecteur rapide

Inconvénients du diviseur d'entrée

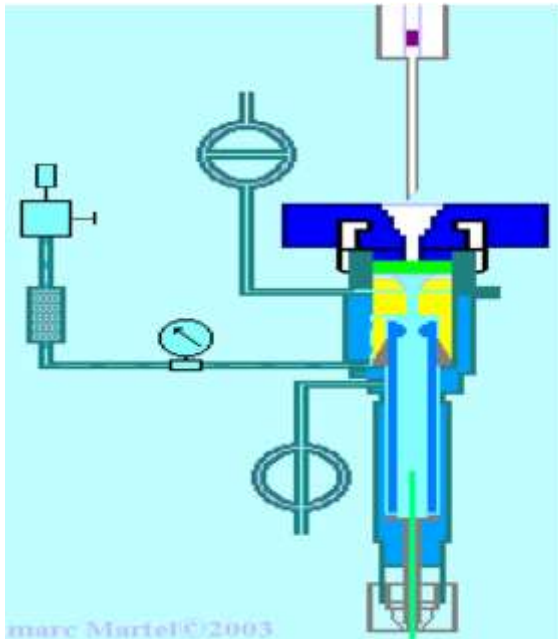
- Analyse quantitative faussée dans le cas de mélanges de substances ayant des écarts de volatilité importants. Les composés très légers ont tendance à s'échapper par la fuite, les plus lourds, mal vaporisés peuvent rester ds l'inject
- 99% des échantillons nobles et rares partent dans l'atmosphère (mode split)

Les avantages de l'injecteur splitless

- permet d'analyser des échantillons très dilués (faibles quantités). Il faut choisir une température de l'injecteur qui vaporise en même temps le solvant et le soluté. La température de la colonne doit être inférieure de 20 à 30°C à la T_{eb} du solvant
- permet d'introduire dans la colonne 90% et plus de l'échantillon
- permet d'analyser sans discrimination des mélanges de substances douées de volatilité très différentes, contrairement au système split

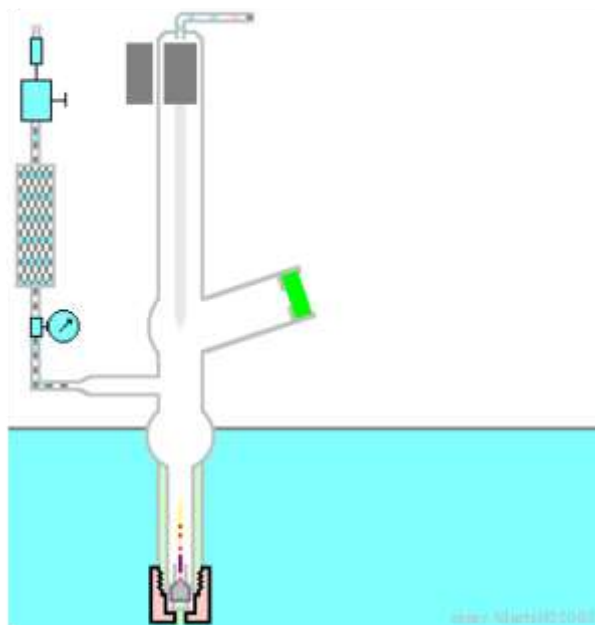
Les inconvénients de l'injecteur splitless

- Limiter par le choix des solvants (nC_5 et nC_6)
- Les composés plus légers que le solvant utilisé (C_5 ou C_6) ne sont pas analysés
- Mauvaise répétabilité des temps de rétention



-l'introduction de l'échantillon dans l'injecteur et sa vaporisation dans l'insert
 -l'évacuation par la sortie de split de la majeure partie de l'échantillon
 -le balayage par le gaz vecteur de la surface interne du septum et l'élimination des produits susceptibles de s'y être déposés, leur évacuation se faisant par la sortie de purge du septum.

Système d'injection: mode split /splitless



Le mélange à analyser est déposé au bout d'une tige de verre fixée sur un aimant et insérée dans un tube de verre balayé par un courant de gaz vecteur. Le solvant est éliminé avec le gaz vecteur par la tuyauterie supérieure. La sortie de gaz vecteur étant fermée, l'aiguille est amenée, à l'aide de l'aimant extérieur, dans l'injecteur ou elle est chauffée et les produits vaporisés sont entraînés dans la colonne par le gaz vecteur. Cet injecteur est principalement utilisé par les biochimistes

Système d'injection: injecteur évaporateur (Ros)

4-Les colonnes chromatographiques

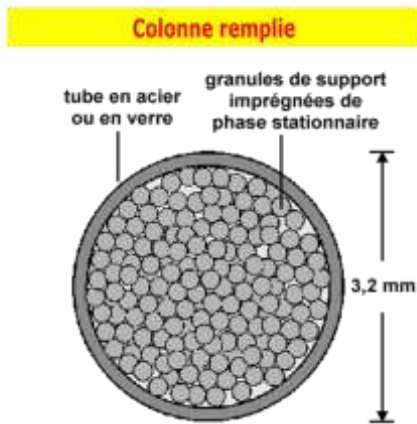
Les colonnes chromatographiques

Importance d'une colonne chromatographique

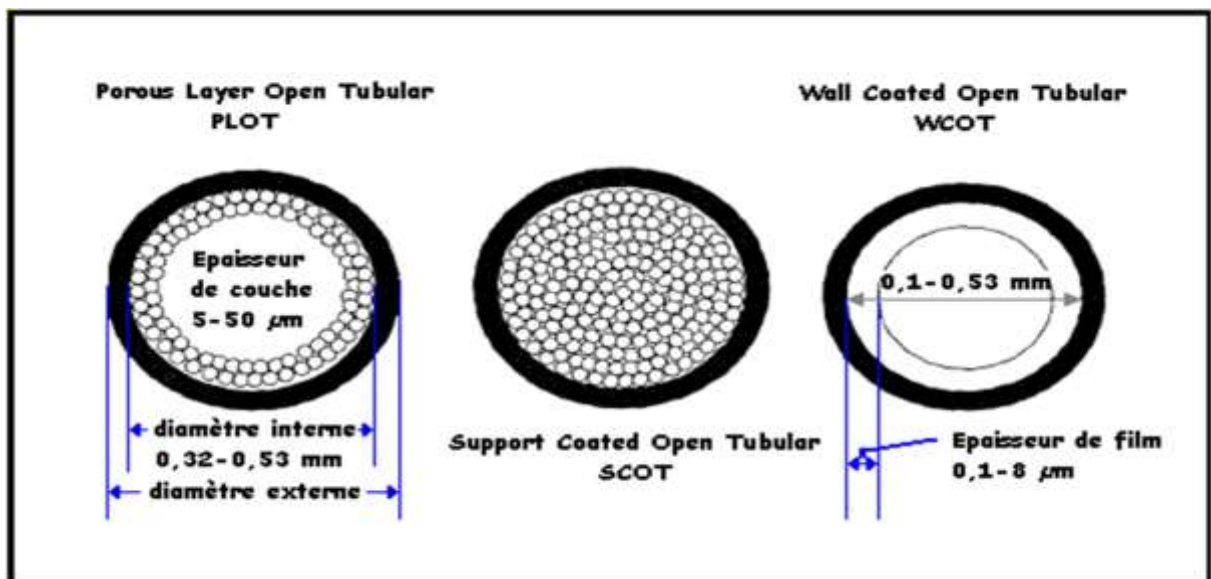
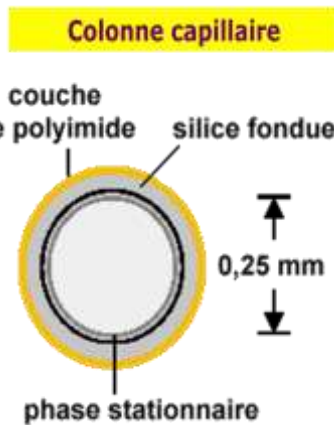
- Organe principal du système chromatographique
- Cerveau du chromatographe
- Contribue au succès d'une séparation

Types de colonnes

-Les colonnes à remplissage: remplies d'un support inerte imprégné de phase stationnaire (1 à 10%)
Longueur: 1 à 8 m **Diamètre intérieur: 2 à 6 mm**



-Les colonnes capillaires, les plus répandues sont en silice fondue entourées d'une gaine de polymère souple, le polyimide. La phase stationnaire est greffée ou déposée sur les parois de la colonne.
Longueur: 10 à 100 m **Diamètre intérieur: 100 à 500 micromètres**



*WCOT (wall coated open tubular) ou COT (classical open tubular), paroi intérieure greffée avec un motif organique Tube ouvert à paroi recouverte d'un film liquide greffé ou non

***SCOT (support coated open tubular)** la phase stationnaire est déposée sur un fin support adhérent à la paroi. Tube ouvert à support imprégné où la phase stationnaire est un solide imprégné

***PLOT (porous layer open tubular)** colonne capillaire à couche poreuse constituée d'un adsorbant, bonne pour l'analyse des gaz Tube ouvert à couche poreuse où la phase stationnaire est un solide poreux non imprégné

Les colonnes capillaires du type SCOT et PLOT permettent de mieux retenir la phase stationnaire

-Les principaux avantages des colonnes capillaires:

*perméabilité élevée: 10^{-7} (CR), $100 \cdot 10^{-7}$ (CC)

*rapport entre les volumes de phase mobile (V_m) et de phase stationnaire (V_i) est grand: 1 pour 20

*HEPT petite

Quelques caractéristiques des colonnes

Diamètre interne(mm)	Nombre de plateaux théorique/mètre	Débit optimal/ml/min
0,20	5000	0,40
0,25	4170	0,70
0,32	3330	1,40
0,53	1670	2,50
0,75	1170	5
2	2000	20

Les paramètres qui influent sur les propriétés d'une colonne

La nature du tube: Le tube doit être inerte vis-à-vis de l'échantillon

acier inoxydable, d'usage courant, bon matériau

verre, meilleur matériau pour les composés thermolabiles

cuivre, déconseillé pour l'analyse des oxydants ou des composés insaturés

aluminium, peu utilisé, donne des couches d'oxyde

matières plastiques, conseillées pour l'analyse des mélanges gazeux corrosifs, résistance mécanique moyenne

silice fondue, quartz

Le diamètre: *les colonnes de faibles diamètres sont recommandées

*l'efficacité et la capacité dépendent du diamètre

*les diamètres internes varient

- entre 2 et 6 mm pour les colonnes remplies

- et 0,2 à 0,5 mm pour les colonnes capillaires

Les paramètres qui influent sur les propriétés d'une colonne

-La longueur:

*pour les colonnes remplies: 0,5 à 6 m avec une efficacité allant jusqu'à 1500 PT/m (HEPT=0,66)

*pour les colonnes capillaires: 10 à 100 m avec efficacité allant jusqu'à 10000 PT/m (HEPT=0,1)

*en pratique l'efficacité d'une colonne est proportionnelle à la longueur

*La Phase stationnaire

*Le support

Les phases stationnaires

États physiques

Solide

*permettent de séparer des composants des mélanges grâce à leurs propriétés adsorbantes

*peuvent être employées comme remplissage

Liquide

*utilisées pour imprégner un support inerte solide

*utilisées pour être greffé sur un support solide

Quelles sont les caractéristiques?

Pour une phase solide - grande stabilité thermique

- inertie chimique vis-à-vis des solutés

- bonnes propriétés adsorbantes

Pour une phase liquide - viscosité élevée

- grande stabilité thermique

- faible tension de vapeur

- inertie chimique vis-à-vis des solutés

Comment opérer pour le choix d'une phase?

*La nature chimique des solutés injectés

*la phase stationnaire doit être un bon solvant vis à vis des molécules à analyser

*la phase stationnaire doit avoir une polarité proche de celle du mélange à analyser

Quelles sont les phases stationnaires les plus courantes?

-Les hydrocarbures ramifiés apolaires:

*le squalane (0 à 120°C) bon pour les composés apolaires très volatils

*l'apolane C₈₇ (50 à 200°C) polarité quasi nulle

*l'apiezon L (50 à 220°C) mélange d'hydrocarbures ramifiés et peu d'aromatiques

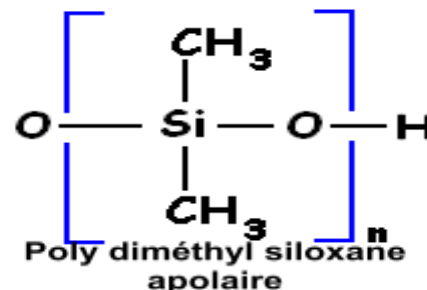
-Les silicones:

-100% méthyle silicone. Ils sont de faible polarité

*SE-30 (30 à 350°C), 100% méthyle silicone

*OV-1 (100 à 350°C), 100% méthyle silicone

*OV-101 (0 à 350°C), 100% méthyle silicone

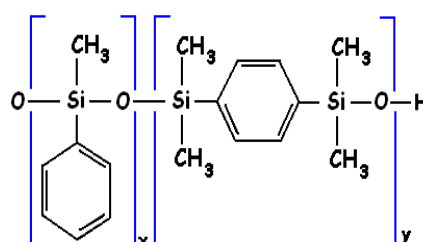


-phényle méthyle silicone, peu polaire

*SE-52 (50 à 330°C)

*DC-550

*DC-710



Poly phényl-méthyl diméthylphénylène siloxane

-50% phényle, 50% méthyle silicone, peu polaire

*OV-17 (0 à 300°C), DC-704/710, SP-2250

donne des séparations efficaces pour de nombreuses applications (médicaments, stéroïdes, sucres.....)

-50% trifluoropropyle, 50% méthyle silicone

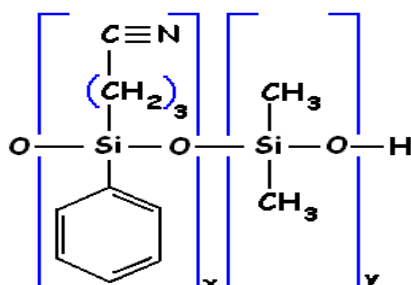
*OV-210 (0 à 275°C), QF-1

donne des séparations intéressantes pour l'analyse des stéroïdes céto- hydrolysés

-25% cyanopropyle, 25% phényle, 50% méthyle silicone, polarité intermédiaire

*OV-225 (0 à 275°C),

accroît la rétention des aromatiques par rapport aux oléfines et aux aliphatiques, des alcools par rapport aux éthers



Poly cyanopropyl-phenyl diméthyl siloxane

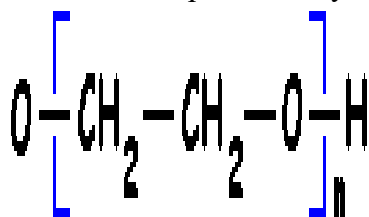
-silicone à plus forte teneur en fonction cyano la plus polaire des phases

*OV-275 (50 à 225°C),

-Les polyéthylène glycols PEG:

*carbowax 20 M (70 à 220°C), PEG 1000, 600, 400

Phases non recommandées pour l'analyse des composés silylés ce sont de bons désactivant de support



**Poly éthylène glycol
polaire**

*FFAP (70 à 220°C)

produit de réaction du carbowax avec l'acide 2- nitro téréphtalique les composés adsorbés, comme les aldéhydes et les triazines ne sont pas recommandés

-Les polyesters:

*polyéthylène glycol adipate -EGA- (100 à 200°C)

*polyéthylène glycol succinate -EGS-

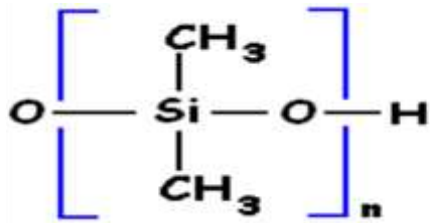
*polydiéthylèneglycol succinate-DEGS- (100 à 200°C)

Pas assez stables pour être utilisées en couplage GC/MS
Se décomposent à hautes températures
Ne sont pas recommandées pour l'analyse des composés silylés

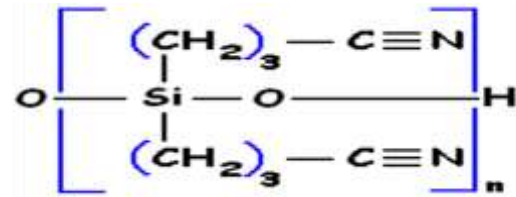
Les phases stationnaires

Phase stationnaire	Nom commun	applications
Polydiméthyl siloxane	OV 1, SE 30	Composés apolaires, drogues, stéroïdes...
Poly(10% phényle méthyle diméthyle) siloxane	OV 3, SE 52	Acides gras, esters Me alcaloïdes, halogénés
Poly (50%phényle méthyle) siloxane	OV 17	Drogues, pesticides, stéroïdes, glycols
Poly (trifluoropropyle diméthyle) siloxane	OV 210	Aromatiques chlorés et nitrés, Bz alkylé
Polyéthylène glycol	Carbowax 20M	Acides gras, alcools, éthers, huiles essenti
Poly(dicyano allyl diméthyle) siloxane	OV 275	Acides poly insaturés, alcools

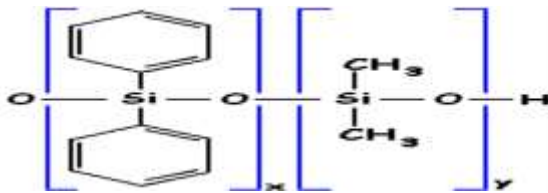
Structures de quelques silicones



Poly diméthyl siloxane apolaire



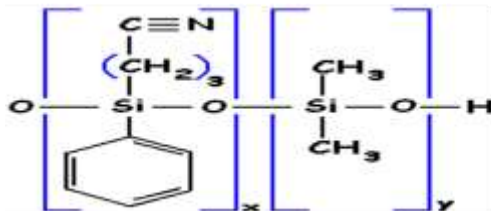
Poly (di) cyanopropyl siloxane semi-polaire



Poly (di)méthyle (di)phényle siloxane $x=5\%n$, $y=95\%n$ apolaire

$x=14\%n$, $y=86\%n$ apolaire

$x=50\%n$, $y=50\%n$ semi-polaire



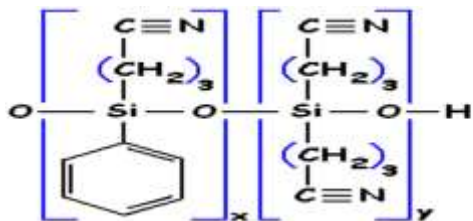
Poly cyanopropyl-phényl diméthyl siloxane

$x=6\%n$, $y=94\%n$ apolaire

$x=14\%n$, $y=86\%n$ apolaire

$x=35\%n$, $y=65\%n$ semi-polaire

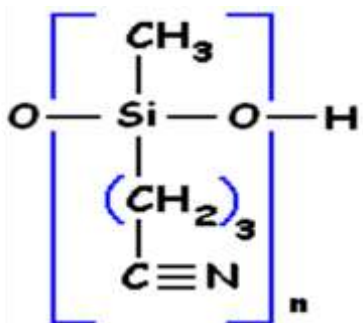
$x=50\%n$, $y=50\%n$ semi-polaire



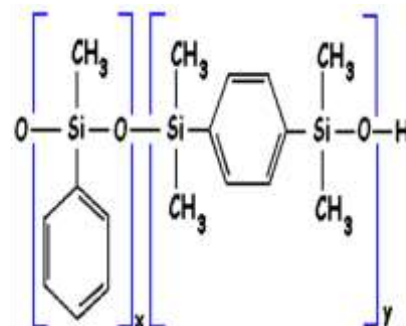
Poly (di)cyanopropyl cyanopropyl-phényl siloxane

$x=10\%n$, $y=90\%n$ polaire

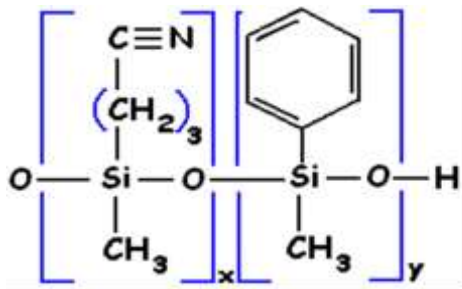
$x=20\%n$, $y=80\%n$ polaire



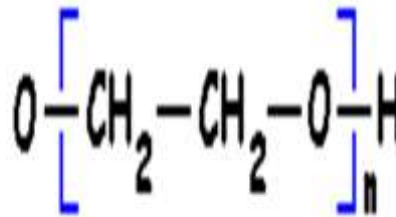
Poly cyanopropyl-méthyl siloxane



Poly phényl-méthyl diméthylphénylène siloxane



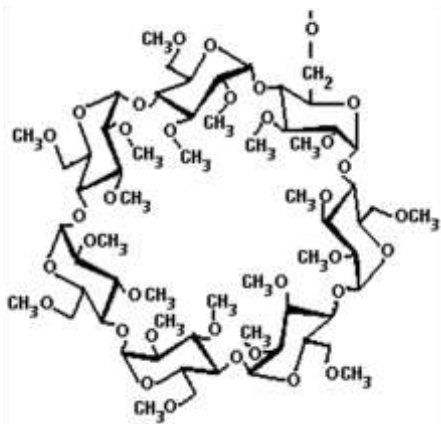
**Poly cyanopropyl-methyl
phenyl-methyl siloxane**



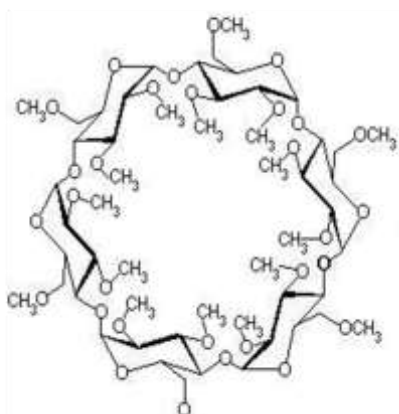
**Poly ethylène glycol
polaire**

Phases Chirales

B cyclodextrine perméthylée(7 unités glucose)phase chirale



α cyclodextrine perméthylée(6 unités glucose)phase chirale



Les supports

Constitution : Ce sont des grains de solides inactifs à base de matériaux réfractaires

Rôle :- Maintenir la phase stationnaire liquide à l'intérieur de la colonne .

-Présenter une surface d'échange maximale (grande surface spécifique) entre les phases fixe et mobile et cela grâce à sa porosité

Classification :

Les supports poreux naturels à base de diatomites: *les chromosorbs P,W,G

*gas chrom

Les supports poreux artificiels: *sphérosil (billes de silice)

*porasil (billes de silice)

Les supports peu poreux ou non poreux *carbone graphite

*billes de verre

*poudre de téflon

Principales caractéristiques :

-Colonne performante, suppose que le film de phase stationnaire déposé sur le support soit fin, stable et uniforme

-La finesse du film impose l'utilisation de supports ayant de grande surface spécifique

1-Surface spécifique: De la valeur de la surface spécifique (représente la surface interne et externe pour les poreux et la surface externe pour les non poreux), dépendront l'épaisseur du film de la phase stationnaire et la capacité de la colonne.

Les valeurs des surfaces spécifiques peuvent varier de 0,01 à 200 m²/g (billes de verre-sphérosil)

2-Inertie chimique -Présence de sites actifs, responsables des traînées

-Désactivation

3-Stabilité thermique

4-Granulométrie/Perte de charge : Compromis entre la taille des grains et la perte de charge

Granulométrie	Dimension des particules	HEPT	Perte de charge P _e - p _s
30-35 mesh	0,5 mm	3 mm	0,2 bar
80-100 mesh	0,167 mm	1 mm	2,3 bars

5-Densité apparente : Pour effectuer des analyses rapides, il faut utiliser des colonnes très peu chargées en phase stationnaire + support.

Il est donc conseiller de choisir le support qui aura la densité apparente la plus faible parmi tous les supports de même surface spécifique.

Supports	Granulométrie	Densité de rempl
Chromosorb W	80-100 mesh	0,248
Chromosorb P	80-100 mesh	0,452
Chromosorb G	80-100 mesh	0,665
Gas Chrom Q	100-120 mesh	0,348
Carbopack A	60-80 mesh	0,673
Carbopack B	60-80 mesh	0,236
Téflon	40-60 mesh	0,49

Quels sont les sites actifs ?

Les sites à liaisons hydrogène: Responsables de la traînée des pics de substances polaires

*sinalol géminé donneur de protons: HO-Si-OH

*sinalol lié à un atome voisin accepteur de proton

*sinalol libre: Si-OH

*groupe siloxane: Si-O-Si accepteur de protons

Les sites acides: dus à la silice, sont responsables de la traînée des pics de substances basiques comme

* les amines

Les sites basiques: Responsables de la traînée des pics de substances acides comme:

les acides aliphatiques et aromatiques, les phénols et les barbituriques

Les atomes de fer et d'aluminium: catalysent des réactions parasites

Que faut-il faire pour atténuer les phénomènes de traînées ?

-Désactiver les sites actifs

-Éliminer les particules par tamisage et les métaux par lavage aux acides ($\text{NO}_3\text{H} + \text{HCl}$, HNO_3 , HCl à chaud) ou aux bases (NaOH , KOH/MeOH)

Ces traitements permettent d'enlever de la surface du support les impuretés minérales; ils ne sont pas efficaces vis à vis des traînées dues aux liaisons hydrogène

-réactions de silanisation:

* permettent le blocage des OH liés au support

*remplacer les gpts Si-OH responsables des traînées des pics par des gpts apolaires Si- CH_3

-par le diméthylchlorosilane (DMDCS)

-par l'hexaméthylsilazane (HMDS)

-par le triméthylchlorosilane (TMCS)

-Traitement au diméthylchlorosilane (DMDCS)

-Traitement à l'hexaméthylsilazane (HMDS)

-Traitement au triméthylchlorosilane (TMCS)

La chromatographie d'adsorption en CPG

Quels sont les adsorbants les plus utilisés ?

Les Adsorbants Minéraux

1)-Les charbons actifs :

Leur obtention : Ils proviennent de la combustion incomplète d'hydrocarbures, grandes surfaces spécifiques (500 à 1000 m^2/g).

Les applications : Ils ont été utilisés dans la séparation des hydrocarbures très volatiles (C_6) et des gaz permanents

2)-Les tamis moléculaires

Leur obtention : La décomposition du polychlorure de vinylidène et le traitement thermique du carbone obtenu permettent la préparation de ce matériau.

Les Applications : Ils ont été utilisés pour la séparation de mélange gazeux comme H₂, N₂, O₂, CO₂, H₂O, CH₄, C₂H₆.....

3)-Les gels de silice

-Sont des produits poreux, de surface 10 à 1000 m²/g

Modes d'obtention : -Obtenus par acidification de solutions de silicates
-Obtenus par hydrolyse du chlorure de silicium

Les Applications : -Ont été utilisés pour l'analyse de gaz (hydrocarbures C₁-C₄)

4)-Les verres poreux

Mode d'obtention : -Obtenus en soumettant les borosilicates alcalins à des traitements thermiques et chimiques ménagés donnant des pores de diamètres compris entre 3 et 10 nm.

Les Applications : -Convient bien pour la séparation des gaz liquéfiables

5)-Les alumines

-Adsorbant très fort
-Surface très hétérogène

Les Applications :

-Sous sa forme activée : - des séparations d'hydrocarbures légers
- et d'isotopes d'hydrogène ont été réalisées

-Sous sa forme désactivée ou modifiée : beaucoup d'applications ont été testées, dont la plus classique est l'analyse de l'ensemble des hydrocarbures légers (C₁-C₄), MeOH, EtOH

6)-Les zéolites

-Ce sont des aluminosilicates alcalins ou alcalino-terreux
-Possèdent une grande affinité pour l'eau

-Sa grande polarité lui permet de jouer un grand rôle dans la séparation, au même titre que la taille des micropores

Applications -Utilisés pour la séparation des gaz difficilement liquéfiable

Les adsorbants organiques

-Les copolymères poreux

Mode d'obtention : -Ces copolymères sont à base de styrène et de divinylbenzène

Rôle :

-Ils peuvent jouer le rôle de phase stationnaire ou de support

-Ils contribuent au partage et à l'adsorption

-La solubilité des solutés injectés dans le copolymère est le facteur le plus important dans la rétention.

Les adsorbants organiques

TYPE (250 à 275)	Surface spécifique	Diamètre pores	Applications
Chromosorb 101	30-40 m ² /g	3500 Å°	ROH, RCOOH, RCOOR', RH,
Chromosorb 102	300-400	85	Les oxygénés, Eau, Gaz,
Chromosorb 103	15-25	3500	Amines, Amides, Aldéhyde
Chromosorb 104	100-200	600-800	H ₂ S, Oxydes(S, N), CO,
Chromosorb 105	600-700	400-600	RH, Acétylène,

Les adsorbants organiques

TYPE	Surface spécifique	Diamètre pores	Applications
Porapak Q(250)	840 m ² /g	75 Å°	Apolaires, RCHO, ROH,
Porapak N(190)	437		CO ₂ , H ₂ O, C ₂ H ₂ , NH ₃ ,
Porapak T(190)	450	91 Å°	Polaires
Porapak S(250)	670	76 Å°	ROH, RCOR', H ₂ O,
Porapak R(250)	780	76 Å°	RCOOR', ROR',

Classification de quelques adsorbants

Kieselgur (- CP)

Amidon

Sucres

Talc

Carbonate de sodium

MgO

Gel de silice

Alumine

Charbon actif (+ CP)

Les adsorbants divers

1)-Les sels et hydroxydes

Mode d'obtention : -Ce sont des dépôts de sels alcalins

Applications : -Utilisés pour l'analyse des HPA et des poly phényles

2)-Les complexes métalliques

Mode d'obtention : -Sont obtenus par dépôt d'un complexe métallique sur un adsorbant

Applications : -Utilisés pour des séparation hautement sélectives d'oléfines

3)-Les argiles organiques

-Bonne sélectivité vis-à-vis des composés aromatiques

-La bentonite 34 est la plus connue

4)-Les hydroxydes métalliques greffés

Les méthodes de remplissage des colonnes

Colonnes remplies

Les différentes étapes

-Préparation du tube: *lavage au chloroforme et parfois par des acides dilués

*séchage à l'air chaud

*traitement des parois du verre par le HMDS/toluène

-Dépôt de la phase stationnaire: ***par filtrage: moins de 10%**

La phase liquide est dissoute dans un solvant approprié et assez volatil Cette méthode convient bien pour les faibles taux d'imprégnation

Comment? : 1-placer le support dans un filtre Büchner

2-mouiller le support avec suffisamment de solution

3-agiter et mélanger, support et phase stationnaire

4-appliquer une dépression sous Büchner

5-déposer et sécher le support imprégné de phase

Résultats? : -Répartition homogène de la phase stationnaire sur le support

-Quantité déposée n'est pas connue avec précision

***par évaporation: plus de 10%**

L'évaporateur rotatif est le mieux indiqué; il permet d'obtenir rapidement l'évaporation du solvant.

Cette méthode convient bien pour les taux d'imprégnation supérieur à 10%

Comment? : 1-dissoudre une quantité connue de PS dans un solvant

2-mouiller complètement le support par la solution

3-placer le mélange dans un rotavapor et évaporer

4-appliquer le vide à la fin de l'évaporation pour éliminer les traces de solvant

5-déposer et sécher le mélange support+phase

Résultats? : - Fournie une bonne homogénéisation

-Grains peuvent être cassés et provoqués une perte de charge de la colonne

***par séchage fluide ou lit fluidisé**

Valable pour toute concentration

Comment? : On fait arriver, par l'intermédiaire d'un disque en métal fritté, un fort courant d'air sous le mélange constitué de: solvant, phase stationnaire et support

Résultats? : -Efficacité des colonnes supérieure à celle obtenue par les autres méthodes

-Ne présente aucun des inconvénients des autres méthodes

-Le conditionnement

Pourquoi? Pour chasser les traces : *de solvant

*d'impuretés volatiles de la PS

Comment? : En chauffant, sous courant de gaz vecteur, à une température légèrement inférieure à la température limite d'utilisation pendant une nuit

Colonnes capillaires

Quelles sont les différentes étapes?

-Traitements préalables de la surface interne du capillaire

But recherché? : - Déposé un film homogène et stable sur une surface inactive

- Avoir une bonne mouillabilité de la surface

- Avoir une bonne désactivation de la surface

Comment? : *Dépolissage par attaque chimique (HCl gazeux ou HCl aqueux/Ba(OH)₂/CO₂)

*Dépôt de fines particules adhérentes à la paroi interne du verre (NaCl, PEG)

Dépolissage par attaque chimique

*verre alcalin: attaque par HCl gazeux, afin de bloquer les sites basiques

-Si-O-Na + HCl_g à 350°C → Si-OH + NaCl

silice cristaux

Une désactivation des sites OH est nécessaire

*verre borosilicaté: lavage par une solution de HCl aq, la couche de silice formée est traitée par une solution de baryte sous courant de gaz carbonique, formant ainsi un précipité de cristaux de BaCO₃

Dépôt de fines particules adhérentes

*Chlorure de sodium (NaCl) : Une solution à 10% de NaCl dans le méthanol, ajouter le 1,1,1-trichloroéthane puis agiter.

Formation d'un précipité de fins cristaux blancs de NaCl

*dépôt de carbone : Par pyrolyse du propane à 1200°C dans des tubes de silice, on obtient du pyrocarbone

*dépôt de silice : De fines particules de silice maintenues en suspension dans un solvant approprié

-Méthodes de désactivation des colonnes capillaires

BUT : Réduire le nombre de sites actifs du verre, responsable de phénomènes d'activité de surface indésirables

-Silanol Si-OH (acide)

-Siloxane Si-O-Si (basique)

PEG : Les groupements polaires du polyéthylène glycol (PEG) réagissent vers 270°C sur les fonctions polaires (OH) de la silice, selon le type de dépolissage utilisé.

Silanisation : Permet de remplacer les OH libres par des groupes silyles apolaires

Comment Désactiver?:

Importance : Indispensable avant l'imprégnation des colonnes par des phases stationnaires polaires et apolaires

-Imprégnation: dépôt du film de phase stationnaire

Quelles sont les techniques d'imprégnation utilisées?

Le choix de la méthode dépend essentiellement de la PS et du traitement du tube capillaire

Méthode dynamique : Le film est obtenu par évaporation du solvant. L'épaisseur du film obtenue est irrégulière, celle-ci peut être améliorée. Technique recommandée pour des solutions concentrées (5 à 10%)

Méthode statique : Remplir complètement la colonne, traitée et désactivée, par une solution diluée (0,1 à 0,5%) dans un solvant volatil (nC_5 ou CH_2Cl_2), puis sceller une extrémité de la colonne et procéder au vide

But recherché?: Former un film de phase stationnaire fin, homogène et stable sur la paroi interne du tube capillaire traité et désactivé

Comment se fait le passage d'une solution dans un tube capillaire?

*par aspiration de la solution: - par le vide

- par une seringue

Technique conçue pour des colonnes moins de 50 m et des solutions pas trop visqueuses

*par refoulement de la solution: - à l'aide d'une seringue en poussant

- à l'aide d'un réservoir pressurisé, pour des colonnes plus

grandes et des solutions visqueuses (P supérieure à 1 bar)

5-Les détecteurs

Qu'est ce qu'un détecteur ?

Un détecteur est un instrument dans lequel passe le GV et qui répond par un signal électrique lorsque la composition de ce gaz change.

Quelles sont les caractéristiques qui décrivent un détecteur ?

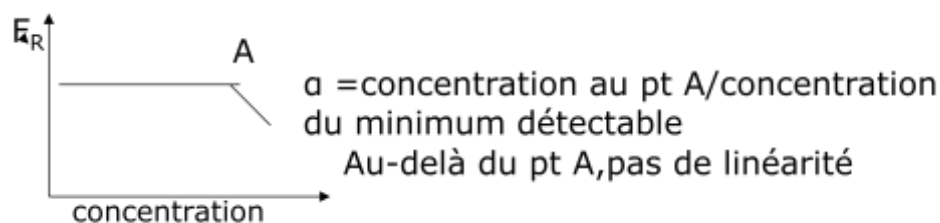
***La sensibilité :** C'est le rapport du signal électrique qui provient du détecteur lors du passage du soluté, sur la concentration du soluté

***Le rapport signal électrique / bruit de fond :** Ce rapport permet d'évaluer correctement la sensibilité d'un détecteur. Sa valeur doit être supérieure ou égale à 2 (à haute sensibilité)

***Le niveau minimal de détection :** Lorsque le rapport signal électrique/bruit de fond est égal à 2, le minimum détectable exprimé en concentration est atteint

***La zone de linéarité :** Déterminer les concentrations pour lesquels le détecteur reste linéaire.

-Le domaine de linéarité d'un détecteur correspond à la zone où sa sensibilité reste constante lorsque la quantité de soluté injectée croît



***La surcharge** : Il y a surcharge lorsque la surface du pic ne change pas par dilution



***La sélectivité et la spécificité** : Certains détecteurs sont sélectifs, ils ne répondent qu'à certaines familles chimiques ou à des composés ionisables par exemple.

D'autres sont spécifiques comme le spectromètre de masse, qui ne répond qu'aux masses qui ont été calibrées

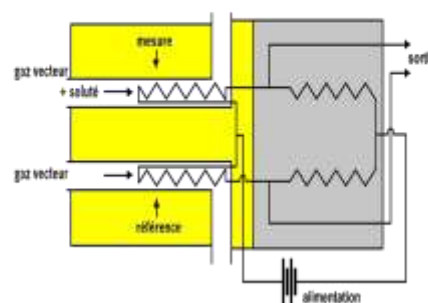
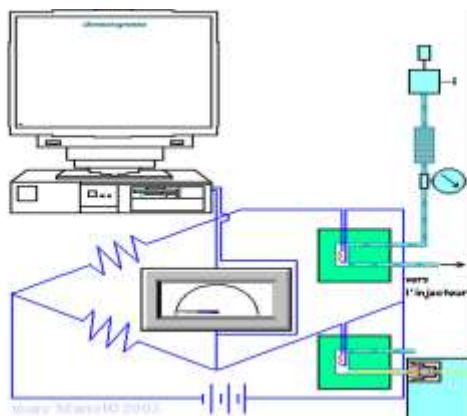
Quels sont les principaux détecteurs en CPG ?

Le détecteur à conductibilité thermique ou catharomètre (TCD)

Principe : Basé sur une comparaison continue entre le flux de chaleur emporté par le gaz vecteur seul et le flux de chaleur emporté par le gaz vecteur chargé de molécules de soluté.

Ces flux de chaleur sont produits par des thermistances, filaments incandescents à base de tungstène ou de platine le plus souvent, très conducteur et sensible à la température

Réalisation : Deux cellules ou thermistances, l'une de mesure et l'autre de référence, baignant dans le gaz vecteur sont insérées dans un pont de Weastone. Un galvanomètre suit le courant dans le pont



Sensibilité : Le moins sensible, Minimum détectable $1\mu\text{g/ml}$, Sensible aux changements de T et de D_s

Sélectivité : Il est universel: répond à tout, surtout dans l'analyse des gaz

Linéarité : Bonne linéarité 10^5 à 10^6

*Données, pour quelques gaz vecteurs, les conductibilités thermiques ($\text{cal/cm/s} \times 10^5$) par rapport à l'azote à 100°C

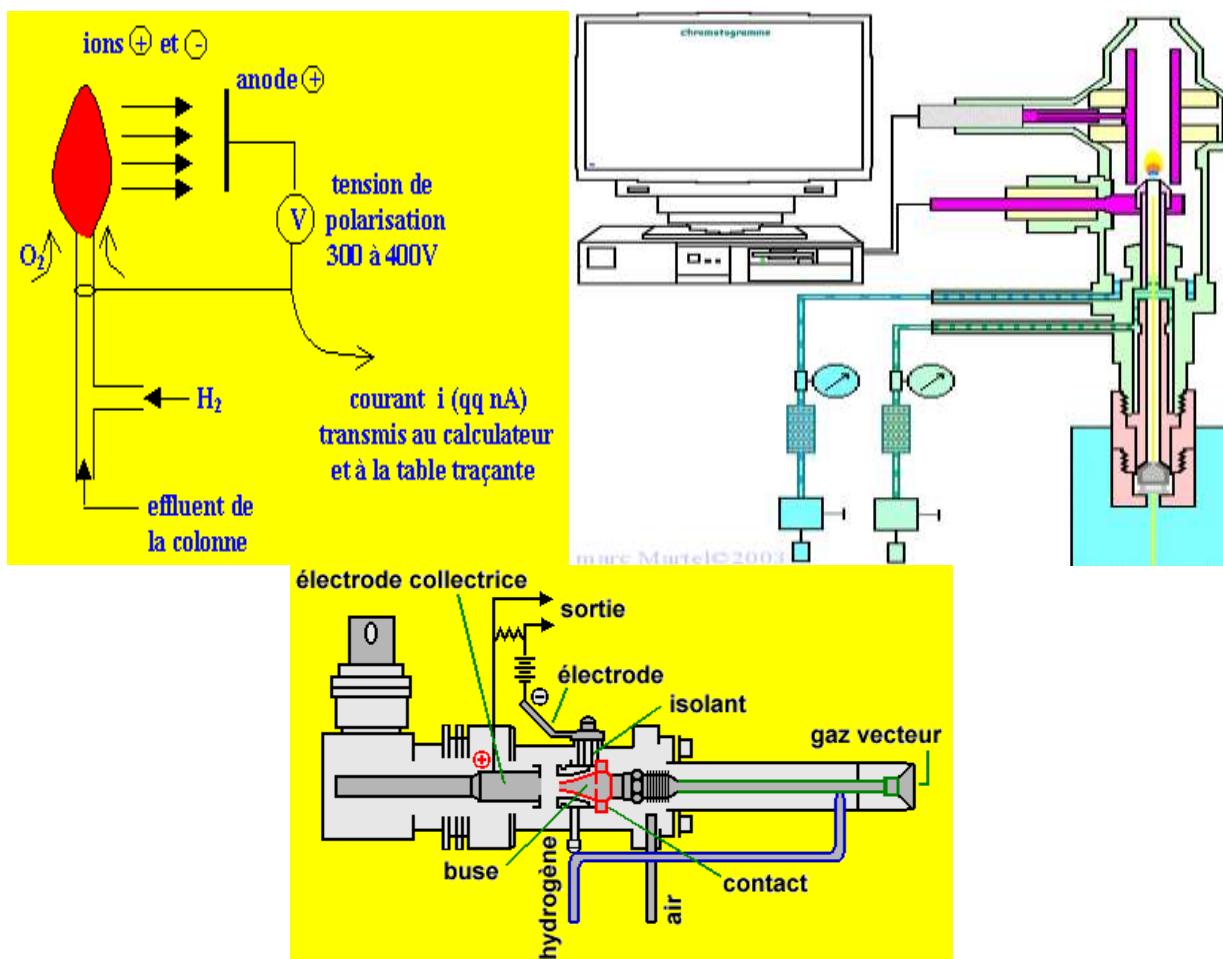
Conductibilités thermiques (cal/cm/s x 10⁵) Par rapport à l'azote à 100°C

Hydrogène	6,95
Hélium	5,54
Méthane	1,72
Azote	1,00
Éthane	1,08
Argon	0,71

Le détecteur à ionisation de flamme (FID)

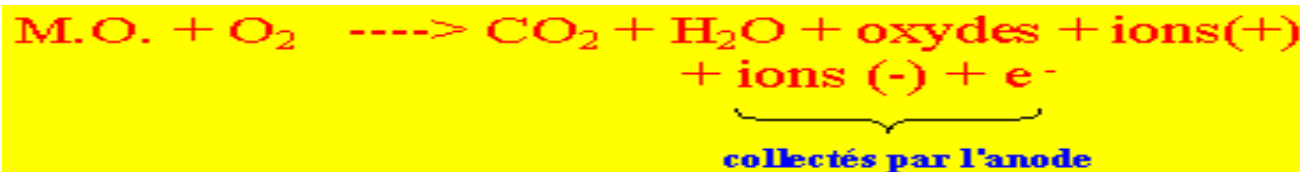
Principe : Une flamme produite par combustion de l'hydrogène dans l'air, ionise partiellement le soluté injecté, les ions formés sont collectés par deux électrodes engendrant un courant électrique que l'on amplifie et enregistre.

Réalisation :



Comment se fait le mécanisme d'ionisation?

Mécanisme proposé pour la combustion d'une substance organique dans une flamme air-hydrogène.



Sensibilité : 100 fois plus sensible que le TCD

Minimum détectable de l'ordre du ppm

Sensible aux caractéristiques de la flamme

Sensible aux changements de T et de D_s

La réponse est proportionnelle à la masse

Sélectivité : Ne répond qu'aux molécules organiques ionisables Destructif, et moins universel

Pas de réponse pour certains gaz, comme : (**Les gaz inertes, Eau, Ammoniaque, CS₂, SO₂, CO, CO₂, O₂, H₂S**)

Linéarité : *Bonne linéarité 10⁶ à 10⁷

*Dépend de la géométrie du système de détection

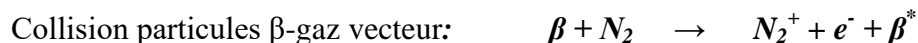
Détecteur à capture d'électrons (ECD)

Principe : Une source radioactive ,à base de ⁶³Ni ou de ³H,émettant des particules β, envoie des électrons libres,après collision avec les molécules diatomiques du GV, dans le détecteur. A chaque fois que le détecteur est traversé par des substances qui ont une grande affinité pour les électrons libres, des ions seront formés dans le champ électrostatique existant puis recueillis par une électrode sous forme d'un courant d'ionisation, qui sera amplifié et enregistré.

Une source radioactive, émettant des particules β est utilisée pour ioniser le gaz vecteur (molécules diatomiques, N₂ ou Ar + CH₄,) traversant la cellule. Dans celle-ci sont placées deux électrodes (anode, cathode) qui créent un champ électrique. Les électrons sont suffisamment freinés par les molécules du gaz vecteur pour que le courant qui s'établit dans la cellule après polarisation ne varie pas lorsque passent des molécules possédant très peu d'affinité pour les électrons

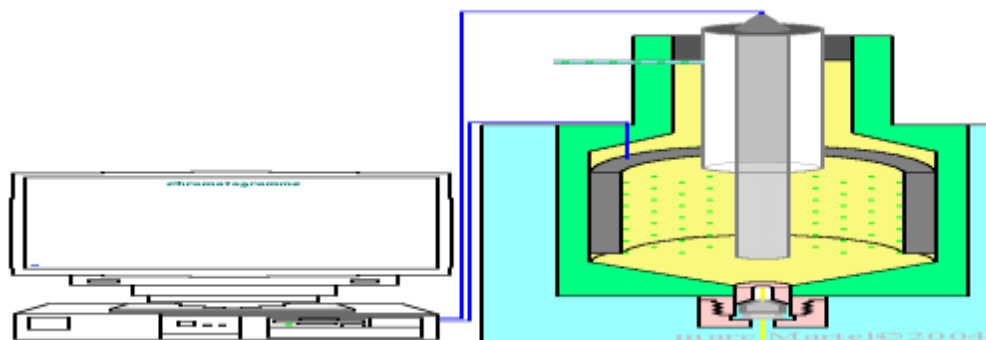
Lorsqu'un composé ayant une forte affinité pour les électrons est élué de la colonne, il en capte au passage, ce qui entraîne une diminution du courant, qui est amplifié et enregistré.

Mécanisme de Capture :



Réalisation : Une source radioactive émettant des particules β (électrons libres).

Deux électrodes pour créer un champ électrique



Sensibilité : Plus sensible que le FID

Minimum détectable de l'ordre du nanogram (10^{-9})

Réponse liée au type de composés

Dépend de la méthode utilisée pour collecter les e^-

Sélectivité : Très sélectif, convient aux composés halogénés

Valeurs de facteurs de réponses de quelques solutés par rapport au benzène⁷

Benzène	1	1-chlorobenzène	17
Toluène	3	1-bromobutane	5000
Acétone	8	1-iodobutane	150000
Chlorobenzène	1200	chloroforme	1000000
Bromophénol	7500	tétrachlorure de C	6000000

Linéarité : Elle varie selon la méthode utilisée pour collecter Les électrons dans la cellule.

-Mode de tension fixe ou pulsée: 100 à 500

-Mode de courant constant (linéaire): 10^3 à 10^4

Détecteur thermo-ionique(NPD)

Principe : Des ions métalliques (K ou Ru) sont introduits dans une flamme riche en hydrogène, le degré d'ionisation des composés azotés et phosphorés sont fortement augmentés au passage du GV chargé de ces composés.

Réalisation : Un brûleur à travers lequel passe H_2 , air et GV

Une flamme

Un filtre interférentiel

(laisse passer la lumière de longueur d'onde caractéristique de l'élément à analyser).

Un tube photomultiplicateur, isolé thermiquement

Sensibilité : Très sensible Minimum détectable:

-pour les composés phosphorés: 10 pico grammes

-pour les produits azotés: 60 pico grammes

Sélectivité : Donne une réponse sélective pour les composés contenant du phosphore et de l'azote

Linéarité : Bonne linéarité: 10^4 à 10^5

Détecteur à photométrie de flamme

Principe : Les composés contenant du phosphore ou du soufre émettent une lumière colorée (P:verte, S:bleue), lorsqu'ils passent dans une flamme air/hydrogène riche en hydrogène.

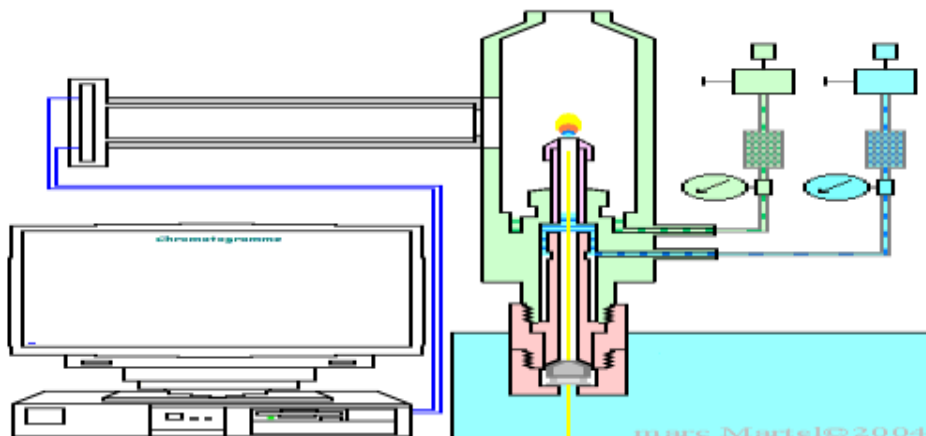
Réalisation : Un brûleur à travers lequel passe H₂, air et GV

Une flamme

Un filtre interférentiel

(laisse passer la lumière de longueur d'onde caractéristique de l'élément à analyser).

Un tube photomultiplicateur, isolé thermiquement



Sensibilité : Très sensible, de l'ordre du pico gramme

pour les sulfures: 200 pg

pour le phosphore: 40 pg

Sélectivité : Très sélectif pour les substances soufrés et phosphorés

Linéarité : Bonne linéarité

- Composés phosphorés: 10^4 à 10^5

- Composés soufrés: environ 10^3

Spectromètre de masse: le quadripôle

Principe1 : Les constituants du mélange séparés par le chromatographe pénètrent dans la chambre d'ionisation au sortir de la colonne.

Là ils entrent en collision avec un flux d'électrons . Cette collision provoque la fragmentation de la molécule en des espèces neutres, anioniques ou cationiques. Les fragments neutres (radicaux) ne subissent aucune influence.

Les fragments anioniques sont attirés par les plaques de focalisation et se neutralisent à leur contact. Les cations formés sont focalisés et accélérés par les plaques de focalisation et entrent dans le quadripôle. Dans celui-ci, ils sont séparés en fonction de leur rapport masse/charge (m/z)

Limite de détection : moins de $1 \cdot 10^{-12}$ g

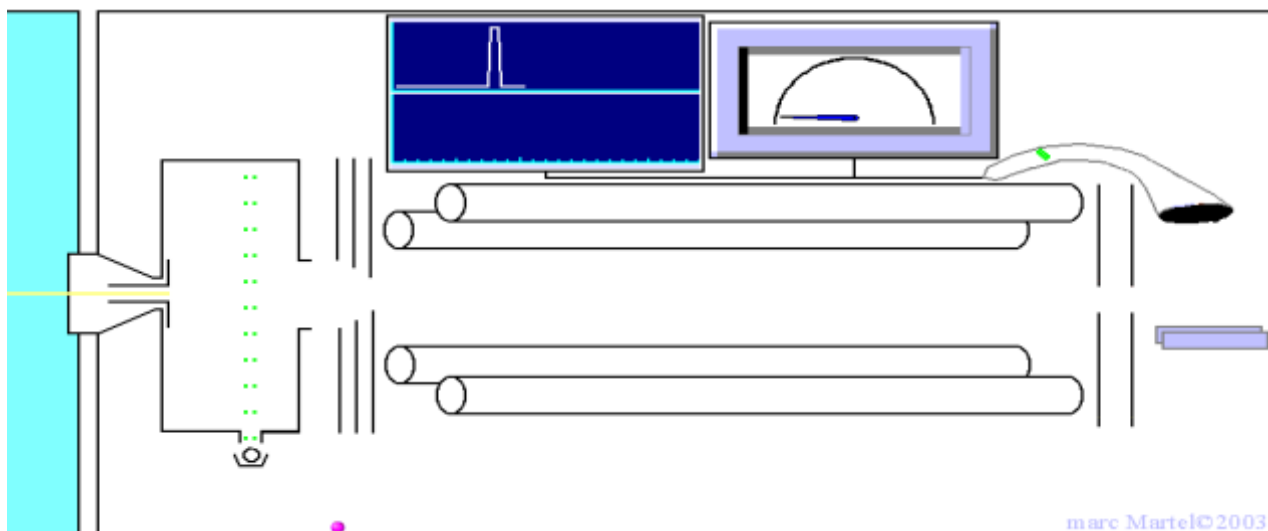
Principe2 : Dans celui-ci, ils sont séparés en fonction de leur rapport masse/charge (m/z) selon des trajectoires hélicoïdales définies par les équations de Mathieu qui permettent de définir une probabilité de trouver l'ion recherché dans une certaine région de l'espace: A la sortie du quadripôle, les cations séparés sont accélérés par les plaques de post-accelération et déviés pour

entrer en collision avec le channeltron. Ce dernier est une dynode continue où ils sont convertis en électrons. Ces électrons sont multipliés tout au long du channeltron. Le cation qui arrive ainsi avec une énergie de quelques centaines de eV va générer quelques dizaines d'électrons de beaucoup plus faible énergie, qui, par la différence de potentiel entre l'entrée et la fin de la dynode, génèrent en plusieurs fois un courant de 10^7 à 10^8 e-.)

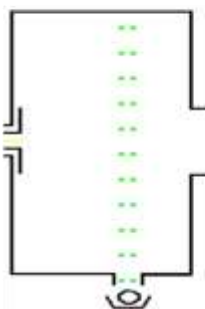
Le tracé du chromatogramme est effectué par l'ordinateur en sommant les intensités des fragments recueillis à tout moment

Limite de détection : moins de $1 \cdot 10^{-12}$ g

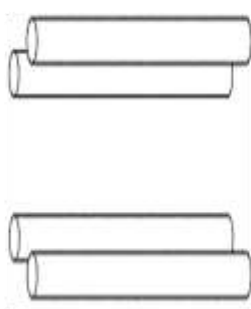
Réalisation



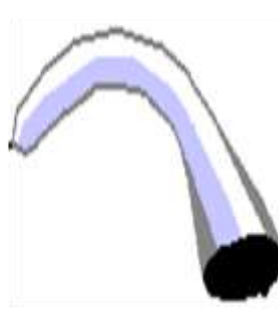
chambre d'ionisation



le quadripôle



le channeltron



Caractéristiques des détecteurs

Détecteur	Type	GV	Linéarité	Qté min détec	Sélect	Application
TCD	C	H ₂ , He	10 ⁵	1 à 10 ng	Non sélect	Tous, Gaz
FID	M	H ₂ , N ₂	10 ⁷	20 à 100 pg	Non sélect	CO. ionisés

<i>ECD</i>	<i>C</i>	<i>Ar+CH₄</i>	10^4	<i>0,1 pg</i>	<i>sélect</i>	<i>C.halogéné</i>
<i>NPD</i>	<i>M</i>	<i>N₂</i>	10^4	<i>1 à 10 pg</i>	<i>sélect</i>	<i>C. Azotés et phosphorés</i>
<i>Photo de flamme</i>	<i>M</i>	<i>N₂, H₂</i>	10^3 à 10^4	<i>10 pg P = 1 ng S</i>	<i>sélect</i>	<i>C. Soufrés et Phospho</i>
<i>MS</i>	<i>M</i>	<i>He</i>	10^3	<i>> 1 pg</i>	<i>spécif</i>	<i>Tous</i>

6-ANALYSE QUALITATIVE EN CPG

Analyse Qualitative en CPG

Deux Problèmes se posent aux chromatographistes après la détection:

- l'identification
- la quantification

Quelles sont les méthodes d'identification

a) L'utilisation des grandeurs de rétention :

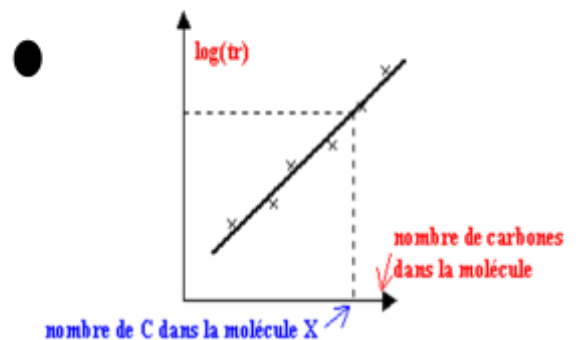
A₁) Grandeurs de rétention relatives $\alpha_{A,B} = d'_{r(A)}/d'_{r(B)}$

Pour une même phase stationnaire et dans les mêmes conditions opératoires (T° , $D_s \dots$), on ramène les grandeurs de rétention d'un composé quelconque à celles d'un composé connu, étalon. Il faut tester plusieurs étalons, comme: (Cyclohexanol, n-Butane, 2,2,4-TriméthylPentane, Benzène, p-Xylène, Naphtalène, Cyclohexanone, et Méthyl Ethyl Céto

Limite de la méthode : Cette gamme d'étalons est loin de couvrir tout le champs possible des tensions de vapeurs, en plus la température de la colonne a une grande influence sur $\alpha_{A,B}$

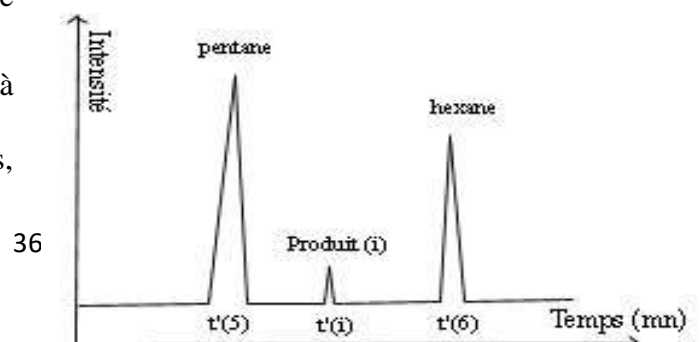
Influencé par :

- dimensions de la colonne (longueur , diamètre)
- phase liquide (nature et quantité)
- température de la colonne
- Débit
- Nature du gaz vecteur
- Volume mort dans l'appareil
- chute de pression dans la colonne



A₂-) Indices de rétention de Kovats I_i Le pic du soluté *i* est encadré entre les pics de deux hydrocarbures normaux à *n* et *n+1* atomes de carbone

En mode isotherme, on injecte sur la colonne à une température et à une pression d'entrée données,



les alcanes linéaires de formule C_nH_{2n+2} avec $n \geq 5$.

On repère les temps de rétention réduits de ces alcanes $t'_r(n)$ et $t'_r(n+1)$ et celui du produit considéré $t'_r(i)$

Si un soluté est élué entre les deux alcanes (n) et ($n+1$), son indice de rétention I_i est donné par la formule suivante:

A chaque produit (i) est associé un indice de rétention $I(i)$, cet indice est basé sur un système d'étalonnage par des hydrocarbures linéaires.

En isotherme :

$$I_i = 100 \cdot \left(\frac{\log t'_r(i) - \log t'_r(n)}{\log t'_r(n+1) - \log t'_r(n)} \right) + 100 \cdot n$$

En programmation de température :

$$I_i = 100 \cdot \left(\frac{t_r(i) - t_r(n)}{t_r(n+1) - t_r(n)} \right) + 100 \cdot n$$

Les Avantages

Une bonne reproductibilité est obtenue avec la méthode des indices de rétention

- pour une phase stationnaire donnée, quelque soit le % d'imprégnation pour les colonnes remplies ou l'épaisseur du film pour les colonnes capillaires.

- ils sont relativement indépendants de la température.

- Ceci permet de comparer et d'utiliser des résultats venant de laboratoires différents.

- Ils existent des tables répertoriant les indices de rétention de nombreux produits chimiques.

-L'identification par les méthodes de comparaison

Empreinte digitale

Comparer le chromatogramme de l'échantillon à celui d'un mélange type

Cette méthode est très utilisée par les services de fraudes (parfums, liqueurs, les matières grasses,)

Détecteurs sélectifs

Permet de connaître la famille chimique de l'échantillon A la sortie de la colonne, on monte en parallèle deux systèmes de détection, l'un universel et l'autre spécifique, puis on compare les deux chromatogrammes obtenus

-Modifications par un processus réactionnel

Pré-colonne

Transformer certains solutés par des réactifs chimiques pour les rendre plus identifiables (dérivatisations, modification de structure, les rendre plus volatils...)

Utiliser des adsorbants pour retenir certains constituants du mélange

Méthode pyrolytique

Certains polymères très peu volatils par élévation de la température se fragmentent pour donner des produits plus volatils.

Dans ce cas il faut réaliser des fragmentations reproductibles

-Couplage à d'autres méthodes

Couplage GC/MS, Couplage GC/FTIR

ANALYSE QUANTITATIVE EN CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE

La CPG est beaucoup plus une méthode d'analyse quantitative que qualitative. Elle donne des résultats quantitatifs d'une très grande précision. On peut déterminer des concentrations à l'état de traces.

Sur quoi est basée l'analyse quantitative?

L'analyse quantitative en CPG est basée sur la réponse du détecteur au composé à analyser.

D'une manière générale la réponse du détecteur (quel qu'il soit) est fonction de la quantité de matière qui le traverse.

Réponse = f (masse de composé)

Cette réponse se traduit par un pic et est proportionnelle à sa surface (du pic).

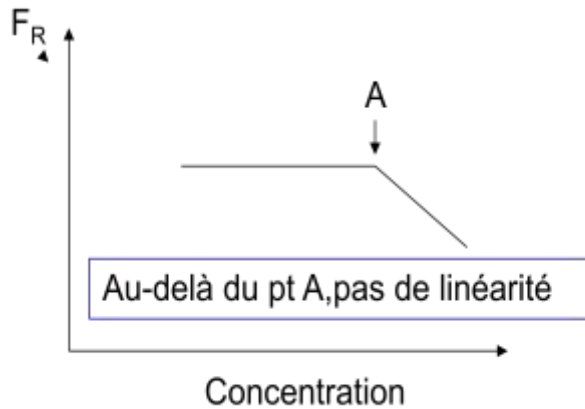
Réponse = k . Surface du pic = f (masse du composé)

Dans le domaine de linéarité de la réponse du détecteur,

on peut écrire : $M_A = \text{concentration}_A = K_A S_A$

La concentration (ou la masse M_A) d'un composé A est proportionnelle à la surface du pic.

Le domaine de linéarité d'un détecteur correspond à la zone où sa sensibilité reste constante lorsque la quantité de soluté injectée croît



α = concentration au pt A / concentration du minimum détectable

Comment mesurer l'aire d'un pic chromatographique?

On utilise essentiellement :

- la triangulation et l'intégration automatique

Si les pics sont fins, comme ceux obtenus sur colonne capillaire,

on peut se contenter de la mesure de la hauteur H du pic qui est proportionnelle à sa surface.

Mesure de l'aire du pic

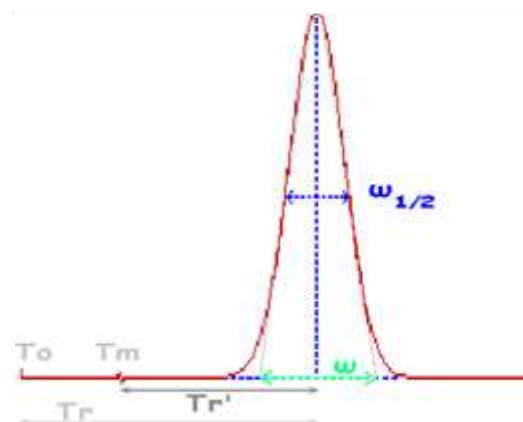
$$k' = (T_r - T_m) / T_m$$

$$\alpha = T_{rB} / T_{rA}$$

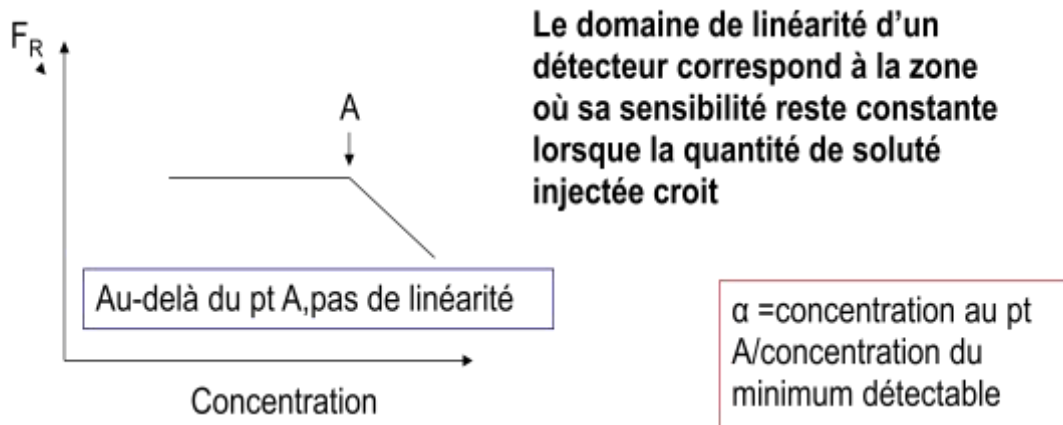
$$N_{th} = 5,54 (T_r / \omega_{1/2})^2$$

$$HEPT = L / N_{th}$$

$$R = 2 (T_{rB} - T_{rA}) / (\omega_B + \omega_A)$$



La relation $M_A = [\text{concentration}]_A = K_A S_A$ n'est vraie que dans le domaine de linéarité de la réponse du détecteur: il faut toujours le déterminer pour un détecteur et un composé donnés



On voit bien que pour des solutions très diluées ou trop concentrées, l'analyse quantitative devient assez délicate.

LES METHODES

Il existe 4 méthodes

- La normalisation
- La méthode des ajouts dosés
- L'étalonnage externe
- L'étalonnage interne

1. **La normalisation** : Elle permet de donner le pourcentage d'un composé dans un mélange

Tous les composés doivent être élués de la colonne: donc s'assurer que tous les composés sortent de la colonne.

Elle ne donne pas la concentration ou la masse du composé analysé.

Très utilisée dans l'analyse des coupes pétrolières ou les huiles essentielles par exemple

La méthode : Soit l'analyse d'un mélange contenant n composés

$$m_i = K_i S_i$$

$$\text{La surface totale des pics est: } S_T = \sum S_i$$

On obtient alors les pourcentages en masse de chaque soluté de la manière suivante:

$$\% (i) = 100 \frac{S_i}{\sum S_i}$$

Les Avantages : On suppose donc que tous les facteurs de réponse sont égaux, ce qui n'est toujours pas vrai.

C'est une bonne approximation quand il s'agit d'une série homologue (coupe pétrolière).

C'est une méthode rapide et facile à mettre en œuvre.

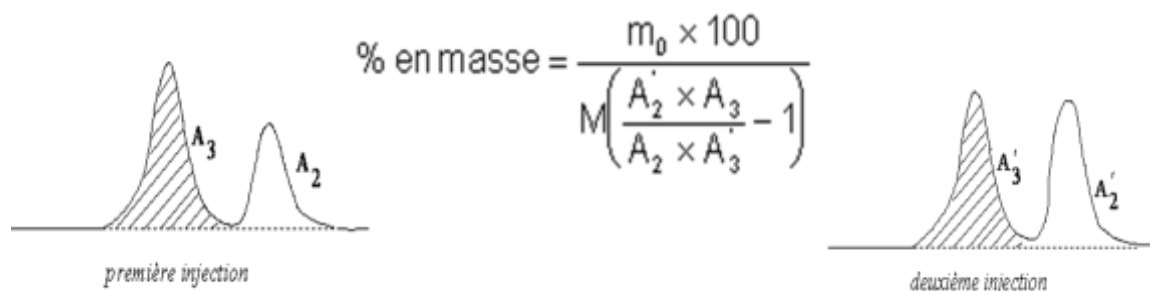
2. LA METHODE DES AJOUTS :

Cette méthode est utilisée dans le cas où la masse d'un constituant est en faible concentration dans le mélange.

Pour cela on concentre le composé en question pour avoir une meilleure détection

Méthodologie On prend d'abord le chromatogramme du mélange de solutés à étudier. Admettons que l'on cherche à déterminer le pourcentage en masse du composé n° 2. On va obtenir l'aire du pic correspondant A_2 , et l'on détermine également celle d'un pic voisin, par exemple A_3 .

On pèse ensuite exactement une masse M de ce mélange (1g par exple) Puis on y rajoute une masse m_0 du composé n°2, connue exactement (300 mg par exple) Le chromatogramme du nouveau mélange donne deux aires A_2' et A_3' . le résultat est le suivant:



Cette méthode demande une bonne linéarité de la réponse du détecteur chromatographique

3. ETALONNAGE EXTERNE

Méthodologie : Soit à doser un composé A dans un mélange.

Après injection on peut écrire: $m_A = K_A S_A$

m_A : masse du composé à doser

K_A : facteur de réponse du détecteur au composé A

S_A : surface du pic A

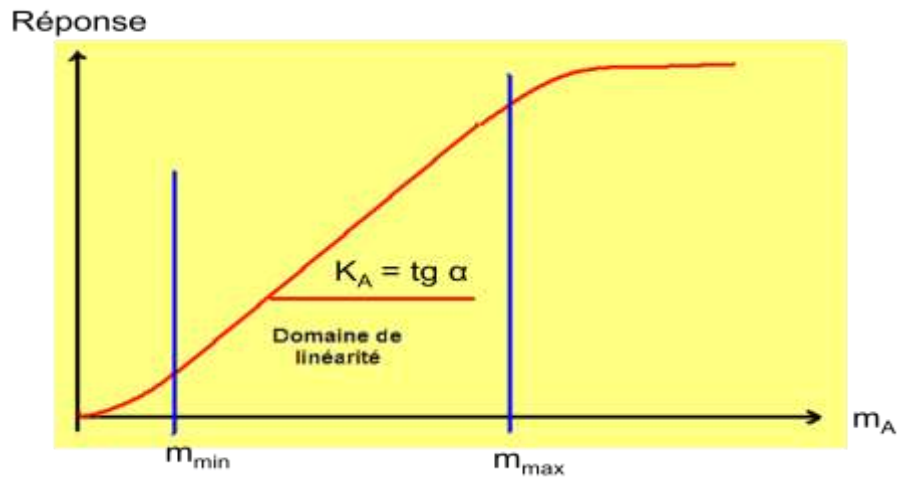
-Préparer une gamme étalon : plusieurs solutions de concentration en A connue.

-Injecter les solutions de la gamme étalon.

-Déterminer la surface de chaque pic des différentes solutions.

-Tracer la courbe $m_A = f(S_A)$

Dans le domaine de linéarité, c'est une droite.



Les concentrations des solutions de la gamme étalons doivent être choisies m_{\min} et m_{\max}

Les Avantages

- Elle est facile à mettre en œuvre.
- Permet de déterminer la masse ou la concentration du composé dosé.
- Très utilisée dans l'analyse des gaz, en utilisant une boucle de volume calibré

Les inconvénients

- Son inconvénient majeur est le volume d'injection qui doit être constant dans la détermination de la courbe d'étalonnage et lors de l'injection de la solution à doser.
- Il faut déterminer le K_A pour chaque composé analysé.

4. ETALONNAGE INTERNE

- C'est la méthode la plus précise et la plus utilisée
- Volume injecté n'a aucune influence sur la détermination des concentrations ou des masses.
- La mise en œuvre de cette méthode nécessite un étalon interne que l'on doit ajouter à la solution à analyser.
- La seule difficulté de cette méthode réside dans le choix de l'étalon interne

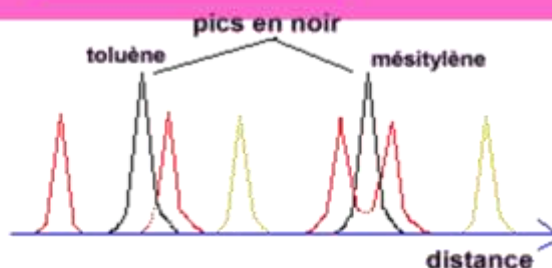
Critères de choix d'un étalon interne ?

L'étalon interne doit répondre à certains critères:

NE DOIT PAS EXISTER DANS LE MELANGE A ANALYSER

Ce critère qui paraît évident pose souvent un problème à l'analyste.

rouge = mauvais choix
jaune = bon choix



- **Sa structure chimique doit être la plus proche de celle du composé à doser**
 - même famille chimique
 - concentration proche de celle de l'inconnu et doit être comprise dans la zone de linéarité de la réponse du détecteur
 - doit se comporter de la même manière que les composés à doser dans la préparation de l'échantillon. (Extraction, Purification, Fractionnement)
- **Ne doit pas réagir avec les composés à doser :** Le composé servant comme étalon interne doit montrer une inertie totale vis-à-vis des composés à doser.
- **De même polarité que le composé à doser :** C'est un critère important. Afin d'éviter d'avoir un pic de l'étalon interne dissymétrique.

Si on ne trouve pas un étalon interne de la même famille que le composé à doser, ce critère s'impose.

- **Ne doit pas interférer avec les composés à doser :**
 - Il doit donc être séparé du composé à doser
 - Dans certaines analyses, ce choix est difficile à respecter particulièrement dans les mélanges complexes où les chromatogrammes sont très chargés, par exemple:
 - analyses environnementales
 - analyse de milieux biologiques
 - analyses de résidus d'explosifs

A titre d'exemple, dans l'analyse environnementale, on utilise des étalons internes deutérés en raison de leur absence dans la matrice analysée.

- **Dans un mélange complexe, il doit sortir au milieu du chromatogramme :** Ne doit pas sortir

éloigné du ou des composés à doser (économie des temps et réponse du détecteur voisine).

METHODE :

- Préparer une solution, appelée solution étalon contenant: Une masse connue du composé à analyser et une masse connue d'étalon interne soit:

$$\begin{array}{cc} m_A^E & S_A^E \\ m_{EI}^E & S_{EI}^E \end{array}$$

- Ajouter à la solution à doser une masse connue d'étalon interne. Cette solution est appelée X.

$$\begin{array}{cc} m_A^X & S_A^X \\ m_{EI}^X & S_{EI}^X \end{array}$$

Pour la solution X (analysée)

$$m_A^X = K_A S_A^X \quad \text{et} \quad m_{EI}^X = K_{EI} S_{EI}^X \quad \Rightarrow \quad \frac{m_A^X}{m_{EI}^X} = \frac{K_A}{K_{EI}} \cdot \frac{S_A^X}{S_{EI}^X}$$

Pour la solution étalon

$$m_A^E = K_A S_A^E \quad \text{et} \quad m_{EI}^E = K_{EI} S_{EI}^E \quad \Rightarrow \quad \frac{m_A^E}{m_{EI}^E} = \frac{K_A}{K_{EI}} \cdot \frac{S_A^E}{S_{EI}^E}$$

$$\frac{K_A}{K_{EI}} = K_{A/EI} \quad \text{est appelé facteur de réponse relatif}$$

En faisant le rapport membre à membre il vient:

$$\frac{\frac{m_A^X}{m_{EI}^X}}{\frac{m_A^E}{m_{EI}^E}} = \frac{\frac{K_A}{K_{EI}} \frac{S_A^X}{S_{EI}^X}}{\frac{K_A}{K_{EI}} \frac{S_A^E}{S_{EI}^E}} \quad \Rightarrow \quad \frac{m_A^X}{m_{EI}^X} = \frac{m_A^E}{m_{EI}^E} \frac{S_A^X}{S_{EI}^X} \frac{S_{EI}^E}{S_A^E}$$

$$\text{et enfin :} \quad m_A^X = \frac{m_A^E}{m_{EI}^E} \frac{S_A^X}{S_{EI}^X} \frac{S_{EI}^E}{S_A^E} m_{EI}^X$$

Noter que toutes les masses et les surfaces sont connues

8-Méthodes de Dérivatisation

Pourquoi opérer des transformations chimiques en chromatographie ?

- Obtenir des dérivés suffisamment volatils
- Obtenir des dérivés à polarité atténuée
- Obtenir des dérivés plus stables
- Obtenir des dérivés moins adsorbables
- Obtenir des dérivés mieux détectables

Précautions à prendre lors d'une transformation chimique :La crédibilité de l'analyse dépendra a des conditions opératoires choisies et de la réussite de la réaction de dérivatisation On doit tenir compte particulièrement:

- de la pureté des solvants et des réactifs utilisés
- de la méthode d'échantillonnage et de préparation
- de la stabilité chimique et thermique du dérivé obtenu

Quelles sont les méthodes de dérivatisation en CPG?

- La Silylation
- L'Estérification
- L'Éthérification
- L'Acylation
- L'Alkylation
- L'Oximation

Quelles sont les molécules concernées?

Toutes les molécules organiques à Hydrogène mobile ou labile, Les Alcools: ROH, Les Phénols: C₆H₅OH, Les Acides Organiques: RCOOH, Les Amines: RNH₂, Les Amides: RCONH₂

La Silylation

Les Principaux Agents Silylants :

Triméthylchlorosilane (TMCS): (CH₃)₃-SiCl

Hexaméthyldisilazane (HMDS): (CH₃)₃-Si-NH-Si(CH₃)₃

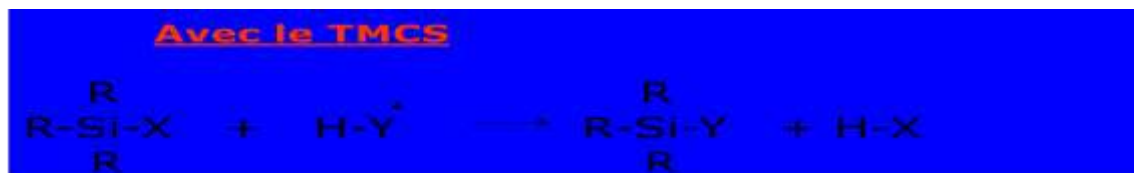
N,O-bis(triméthylsilyl)acétamide (BSA): CH₃-C(=N-Si(CH₃)₃)
|
O-Si(CH₃)₃

N,O-bis(triméthylsilyl)-trifluoroacétamide (BSTFA): CF₃-C(=N-Si(CH₃)₃)
|
O-Si(CH₃)₃

Force des Principaux Agents Silylants

BSTFA > BSA > TMCS > HMDS

Réaction Globale de Silylation



Dérivés obtenus après silylation du groupement fonctionnel

Fonctions/Dérivés

Fonction	Dérivé	Fonction	Dérivé
-OH	-O-Si(CH ₃) ₃	=NH	=N-Si(CH ₃) ₃
-COOH	-COOSi(CH ₃) ₃	-POH	-PO-Si(CH ₃) ₃
-SH	-S-Si(CH ₃) ₃	-SOH	-SO-Si(CH ₃) ₃
-NH ₂	-NH-Si(CH ₃) ₃		

Ordre de Silylation

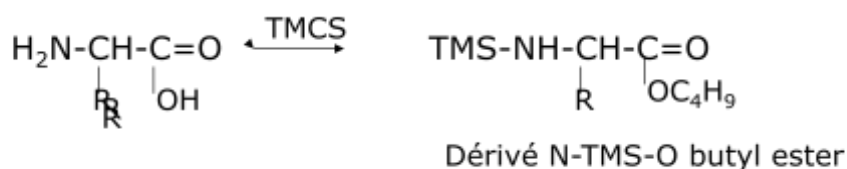
Alcools > Phénols > Acides Carboxyliques > Amines > Amides

ROH₁ > ROH₂ > ROH₃

RNH₂ > RNHR' > RNR'R''

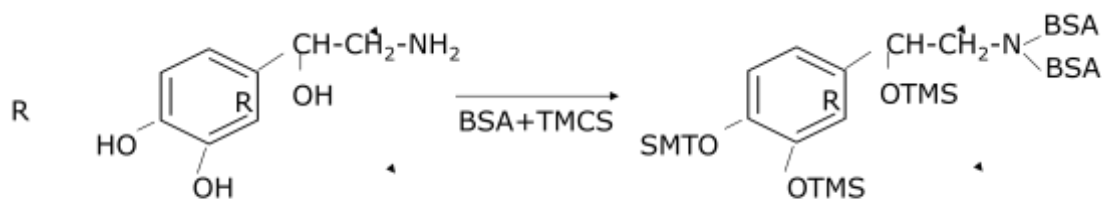
Exemples de réactions de Silylation

1)- Acides Aminés



Acide Aminé / butanol + HCl à 150°C pendant 15 min , puis BSTFA /Acétonitrile à 150°C durant 90 min Obtention d'un dérivé silylé stable

2)- Catécholamines



Les deux principaux détecteurs de CPG

1. les **catharomètres** : ils sont basés sur la conductibilité thermique des gaz. Ils sont universels mais peu sensibles (la quantité minimale détectée est de l'ordre de 1 à 10ng) . La réponse du détecteur est proportionnel à la concentration en substance Ils sont non-destructif et peuvent être utilisés avec de l'Hélium ou de l'hydrogène comme gaz vecteur.

2. les **FID** (Détecteur à ionisation de flamme) : c'est le plus courant des **détecteurs en CPG** grâce à sa sensibilité mais il ne convient pas aux composés inorganiques. Les composés sont brûlés dans une flamme air-hydrogène. Une électrode collecte les ions carbone formés qui génèrent un courant d'ionisation. Après amplification, on obtient un signal proportionnel au débit-masse du soluté. Ils ont une large gamme de linéarité et détectent des quantités de substance de l'ordre de 20 à 100 pg. Comme pour le catharomètre, l'hélium et l'hydrogène peuvent être utilisés comme gaz vecteur.

Autres détecteurs

Thermoionique : utilisés pour les composés azotés ou phosphorés, ou halogénés. Les composés azotés minéraux ne sont pas détectés. Gaz vecteur : azote

A capture d'électrons : détection de molécules ayant des groupements électrophiles donc ayant une grande affinité électronique. Il est particulièrement adapté aux composés halogénés.

A photométrie de flamme : principalement utilisé pour les composés contenant du soufre ou du phosphore ou P. sa réponse est proportionnelle au débit massique. Gaz vecteur : N₂ ; H

Spectrométrie de masse : très sensible (moins d'1 pg) et universel. Gaz vecteur : He
Infrarouge : Assez peu sensible mais universel. Les gaz vecteur compatibles sont l'hydrogène, l'azote et l'hélium

Photoionisation : adapté à la détection de composés ionisables. Le détecteur est très sensible et sa réponse est proportionnelle sur une large gamme à la concentration en soluté.

Plasma HF : pour la détection des gaz permanents

Généralités sur le Pétroles Bruts

1-Introduction

Le Pétrole (L. Petroleum, du mot grec Petra, et du latin oleum, huile) est une huile minérale composée d'hydrocarbures plus ou moins légers et de divers composés organiques piégés dans des formations géologiques particulières.

Le pétrole brut résulte de la transformation, sous des pressions élevées et à l'abri de l'oxygène, de débris organiques (animaux ou végétaux) des peuplements marins. Mêlés aux sédiments, progressivement enterrés par le dépôt de nouvelles couches sous les effets combinés de l'augmentation de la température et de la pression, ces déchets subissent des remaniements moléculaires. Ils deviennent alors des liquides ou des pâtes essentiellement composés d'hydrocarbures, molécules à base d'hydrogène et de carbone assemblées en chaînes plus ou moins complexes. À ces hydrocarbures s'ajoutent des proportions variables de soufre, d'azote, d'oxygène et des traces de multiples métaux.

Au cours des temps géologiques, le pétrole dès sa formation commence sa migration vers la surface de la terre. Il va rencontrer sur sa route des roches poreuses appelées roches réservoirs dans lesquelles il va s'accumuler et former des gisements pétroliers.

Chaque pétrole brut est un mélange unique de milliers d'hydrocarbures, variable non seulement d'un gisement à l'autre, mais aussi au sein d'un même gisement. Les hydrocarbures sont, pour la plupart, des liquides plus légers que l'eau, à pression atmosphérique et aux températures habituelles de la vie humaine.

L'exploitation de cette énergie fossile est l'un des piliers de l'économie industrielle contemporaine, car le pétrole fournit la quasi-totalité des carburants liquides tels que l'essence, le kérosène, le gazoil et le fuel. Les fractions les plus lourdes du pétrole conduisent aux bitumes, paraffines et les lubrifiants. Le pétrole fait l'objet d'une exploitation et d'une utilisation industrielle. Il est exploité en 1857 en Roumanie, et en 1859 aux États-Unis, dans l'état de Pennsylvanie. A partir de 1910, il est considéré comme une matière première stratégique, à l'origine de la géopolitique du pétrole. La période 1920-1970 est marquée par une série de grandes découvertes de gisements, particulièrement au Moyen-Orient, qui fait l'objet de toutes les couvertures. Les marchés des produits pétroliers se développent également ; outre les carburants comme l'essence, le gazoil et le fioul lourd, qui accompagnent l'essor des transports dans leur ensemble, l'industrie pétrolière génère une myriade de produits dérivés, au nombre desquels les matières plastiques : les textiles, le caoutchouc artificiel, les colorants, les intermédiaires des synthèses pour la chimie et la pharmacie. Les marchés permettent de valoriser la totalité des composants du pétrole.

2.Origine du Pétrole, prospection et Forage

2.1.Origine du Pétrole

Le pétrole est issu de la décomposition de matières organiques végétales et animales qui se sont accumulées au fond des océans il y a des millions d'années .Cette matière organique, collectée dans des endroits confinés, s'enfonce alors lentement à des profondeurs de plus en plus importante. Cette décomposition a lieu en milieu réducteur, c'est -à- dire en absence d'oxygène et en présence de bactéries, par un ensemble de réaction chimique complexes dans des conditions de températures et des pressions élevées [1].

2.2.Prospection et Forage

L'exploration du pétrole consiste à étudier la géologie pétrolière. Cette exploration commence par l'établissement des cartes à l'aide de photo aériennes. La géologie pétrolière est l'ensemble des technique permettant de prévoir l'emplacement des gisements pétrolifères ; elle se divis en deux branches :

- L'étude géologique proprement dite, s'intéressant à la formation des hydrocarbures et autres caractéristiques des roches en tant que réservoirs (ou couvertures).
- L'étude des structures internes tendant à définir l'existence des « pièges » à partir des méthodes de surface ; c'est la géophysique.

Les moyens les plus sophistiqués sont mis en œuvre, la prospection étant affinée par un maillage sismique.

L'ensemble des techniques ci-dessus aboutit au « prospect » c'est-à-dire au gisement « putatif » qu'il faut finalement vérifier sur le terrain par forage.

Un appareil de forage est constitué d'un mat (ou derrick en anglais) servant à descendre le train de tiges de forage, au bout desquelles se trouve un trépan. Le train de tiges de forage est constitué d'un ensemble de tubes vissés les uns au bout des autres, au fur et à mesure de sa descente au fond du puits. Le trépan découpe la roche au fond de puits, à la tête du forage. Un fluide (mélange à base d'eau et d'argile) est injecté dans le puits pour contenir les bords du puits et remonter les déblais (cuttings en anglais). D'autres outils sont également disponibles utilisant des fraises garnies de dents en diamant synthétique. Un forage peut se situer en mer, il se trouve alors sur une plate-forme pétrolière [1].

3. Raffinage du Pétrole Brut

Le brut sorti du puits ne peut être utilisé tel quel, car c'est un mélange assez complexe de toutes sortes de constituants hydrocarbonés. Il est donc indispensable d'utiliser différents processus de traitements et de transformation afin de tirer le maximum de produits à haute valeur commerciale. L'ensemble de ces traitements et de ces transformations constitue le raffinage du pétrole.

Le procédé de base du raffinage est la distillation atmosphérique. Le pétrole brut est tout d'abord chauffé dans un four à 370°C, ou il se vaporise partiellement, et est amené dans la tour de distillation, appelée aussi colonne de fractionnement. Les fractions les plus légères passent en tête de colonne. Il s'agit du gaz de raffinerie, qui sera utilisé sur place comme combustible. Parmi les autres fractions légères, on trouve le butane et le propane, les essences et le naphta, qui est la matière première de la pétrochimie. Ensuite vient le kérosène utilisé dans les moteurs à réaction, le gazole et le fioul domestique. Les produits lourds-les résidus- sont soutirés en bas de la colonne, puis redistillés sous vide pour permettre l'obtention des fiouls lourds, des lubrifiants et des bitumes.

Pour satisfaire les besoins du marché actuel, il faut obtenir de plus grandes quantités d'essences avec des indices d'octane élevés. D'autre part, on doit diminuer la teneur en soufre des gazoles. Il est alors nécessaire de procéder à des traitements de conversion des produits issus de la distillation tels que le craquage des hydrocarbures peut être obtenu soit par simple craquage thermique ou la transformation des molécules est effectuée par l'action de la chaleur, soit par craquage catalytique (actions de catalyseurs), qui permet une décomposition plus profonde est mieux dirigée de coupes qui peuvent être éventuellement plus lourdes.

L'hydrocraquage consiste à faire agir l'hydrogène à forte pression (de 50 à 150 bars) et à des températures allant de 250 à 400°C afin de convertir les fractions lourdes en coupes hautement valorisables.

Enfin, le vapocraquage est une opération qui consiste à décomposer, à haute température (de l'ordre de 900°C), un gaz ou coupe liquide légère pour obtenir les hydrocarbures, bases de la pétrochimie par exemple l'éthylène, le propylène,...et qui s'effectue en présence d'une proportion importante de vapeur d'eau.

Le reformage catalytique a pour but de transformer une essence lourde de première distillation en un carburant à haut indice d'octane et cela avec un rendement élevé. Le procédé consiste à traiter la charge par un catalyseur approprié, à base de platine, à basse pression (2 à 5 bars) et haute température (510-530°C). Ce procédé permet aussi d'obtenir des bases pour la pétrochimie.

Il existe d'autres procédés de raffinage, comme l'isomérisation et l'alkylation.

L'isomérisation est un procédé complémentaire au reformage qui a pour but de transformer les normales paraffines en iso paraffines afin d'augmenter l'indice d'octane.

L'alkylation est un procédé qui permet de produire des constituants à haut indice d'octane à partir d'oléfines légères par addition d'isobutane.

Les produits subissent d'autres traitements permettent d'agir sur leur couleur, leur stabilité, leur odeur (et leur teneur en hétéro atomes, comme le soufre et l'azote [1], [2]).

4. Composition des Pétroles Bruts

La densité et la fluidité d'un pétrole sont liées à la présence de molécules organiques plus ou moins longue et complexes, En particulier, de longues chaînes de carbone et d'hydrogène, des molécules naphthénique et des molécules aromatiques le composent. D'une manière générale, le pétrole contenu dans les gisements contient aussi de l'eau salée, du gaz carbonique, du soufre et des traces de métaux plus au moins grande.

Les Hydrocarbures

a. Hydrocarbures paraffiniques C_nH_{2n+2}

Les hydrocarbures paraffiniques peuvent être de chaîne linéaire ou bien ramifiée. Ces hydrocarbures peuvent se combiner au chlore en présence d'un catalyseur pour former des produits de substitution.

b. Hydrocarbures naphthéniques C_nH_{2n}

Ces hydrocarbures ont deux valences non saturées et, de ce fait, ils sont extrêmement réactifs. Ils s'associent à eux-mêmes pour former des polymères.

c. Hydrocarbures aromatiques

Le plus simple des hydrocarbures aromatiques est le benzène [C_6H_6]. Du fait des liaisons double, ces hydrocarbures réagissent facilement avec l'acide sulfurique, le chlore, les mélanges oxydants et ils forment aussi bien les produits d'addition que de substitution [2].

5. Classification des Pétrole Bruts

On distingue les différents types de pétrole selon leur densité, leur fluidité et leur teneur en différentes classes d'hydrocarbures on dit alors que le pétrole est paraffinique, naphthénique ou aromatique. On les distingue aussi parfois selon leur provenance (golfe persique, mer du nord, Venezuela, Nigeria).

Il existe des centaines de bruts de par le monde, les plus connus sont l'Arabian light (brut de référence du moyen Orient), le Brent (brut de référence européen et le West Texas Inter médiate (WTI) (brut de référence américain).

Les deux principaux critères pour classer ces bruts sont la tendance chimique et la densité.

5.1. Classification selon la tendance chimique [3]

Il faut distinguer simplement trois catégories de bruts :

- Les bruts à prédominance paraffinique (48 % paraffines, 40% naphthènes, 10%

aromatique, 2% asphaltènes).

- Les brut à prédominance naphtéinique (12% paraffines, 75% naphènes, 10% aromatique 3% asphaltènes).

- Les brut à prédominance asphaltique (5% paraffines, 15% naphènes, 20% aromatiques, 60% asphaltènes).

5.2. Classification selon la densité [4]

On peut classer les pétroles bruts en fonction de la densité en trois catégories

- Bruts légers $d_{15} < 0.825$
- Bruts moyens $0.825 < d_{15} < 0.875$
- Bruts lourds $0.875 < d_{15} > 1$

Détermination de la composition des Pétroles Bruts et des Fraction Pétrolières

1.Introduction

Lors de la découverte d'un nouveau gisement de pétrole brut, on procède à une série d'analyses au laboratoire dans le but de déterminer les propriétés physico-chimiques de ce brut et de fixer les rendements.

Chaque coupe aura alors un pourcentage dans l'ensemble. Ces renseignements permettront de prévoir les unités à utiliser pour le traitement de ce nouveau brut.

2.Fractionnement des pétroles bruts et des produits pétroliers

La distillation est un procédé de séparation physique de substances mélangées sous forme de liquide. Elle consiste à porter le mélange à ébullition et à recueillir une fraction légère appelée distillat, et une fraction lourde appelée résidu.

Le procédé utilise la différence de volatilité (capacité à s'évaporer dépendant de la pression) entre les constituants afin de les séparer, le plus volatil à une température d'ébullition plus petit que le moins volatil. Ainsi en chauffant le liquide, chaque constituant va être séparé successivement (on parle de coupe de distillation). La distillation des produits pétroliers est régie par les normes internationales (voir annexe n°1) [1].

2.1.Distillation préparative TBP (ASTM D2892)

La distillation TBP (Ture Bowling Point) permet de donner, à la pression atmosphérique, le rendement en produit énergétique et non énergétique d'un pétrole brut.

La distillation TBP consiste à fractionner le pétrole dans une colonne de distillation à a plateaux théoriques oldershow ou à plateaux réels à garnissage. Cette séparation est basée sur la température d'ébullition des constituants qui le composent. Comporte au fond un bouilleur équipé d'un chauffage électrique et d'une prise de température et en tête de colonne un condenseur muni d'un système de reflux avec prise de température.

Lorsque la température de tête atteint 220°C (maximum) à pression atmosphérique, on arrête la distillation car il y'a risque de craquage des molécules.

Le reste du brut est récupéré et distillé sous un vide d'environ 40mmHg jusqu'à ce que la température de tête atteigne 360°C (maximum) à la pression atmosphérique. Le brut restant subit une autre distillation sous un vide plus poussé de 10mmHg. A la fin de cette dernière distillation, la température de tête peut atteindre 400°C à la pression atmosphérique.

La distillation TBP permet de tracer le profil de répartition des hydrocarbures continus dans le brut et de déterminer les rendements en différentes coupes en poids et en volume [4].

❖ 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 en pourcentage massique ou volumique 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 [5].

2.2.Distillation ASTM D86 :

La distillation ASTM D86 (American Standard for Testing Matériel) permet de prévoir le comportement de la coupe pétrolière ou du brut. La courbe ASTM représentée par la variation de la température en fonction du pourcentage volumique distillé fournit à l'utilisateur une idée sur la composition du brut.

Les points 10% , 50% et 90% du volume distillé de cette courbe représentent respectivement la teneur en composés légers, moyens et lourds .la distillation ASTM D86 est beaucoup moins sélective que la distillation TBP .Elle est utilisée pour fournir la spécification de distillation des

produits pétroliers ,son principal avantage est le temps court qu'elle nécessite, son mode d'utilisation simple[4][6].

2.3.Découpage du pétrole brut :

La distillation des Pétroles Bruts permet d'effectuer leurs découpages du pétrole en plusieurs coupes ayant un large intervalle de distillation dont le but est de déterminer les rendements des différents produits connus dans l'industrie pétrolière et les comparer avec les spécifications exigées par les normes.

On donne, ci-dessous, un exemple de découpage d'un brut ou les différentes coupes sont classées par ordre croissant du poids moléculaire et par intervalle de distillation [7].

Tableau III.1. Exemple de découpage des différents produits pétroliers.

Gaz	C ₃ –C ₄
Essence légères	C ₅ -70°C C ₅ – 80°C C ₅ – 100°C
Essence lourdes	70 – 140°C 80 - 180°C 100 -180°C
Kérosènes	160°C – 260°C 180°C – 260°C
Gas-oil	260°C - 325°C 260°C - 360°C 160°C – 360°C
Résidus	+325°C +360°C

3.Caractéristique liées à la volatilité

3.1.Tension de vapeur Reid

La tension de vapeur Reid (TVR) est la pression développée par les vapeurs d'un produit pétrolier dans une bombe normalisée à la température de 37.8°C. Cet essai s'applique surtout aux carburantes autos

❖ Intérêt :

La tension de vapeur est liée à la teneur en hydrocarbures légers contenus dans le brut et de ce fait sa connaissance permet d'évaluer les pertes au stockage et de connaître les conditions de sécurité à observer lors de son transport [4].

3.2.Point d'éclair

Le point d'éclair est la température la plus basse à laquelle le liquide fournit suffisamment de vapeur pour former, avec l'air ambiant, un mélange gazeux qui s'enflamme sous l'effet d'une source d'énergie calorifique (flamme ou une étincelle électrique).

❖ Intérêt :

-Caractérise la teneur en produit volatils.

-Permet de connaître :

- J'jusqu'à quelle température un produit pourra être chauffé sans danger.
- Le degré de stabilisation du pétrole.
- Les pertes accidentelles en produits légers lors de la manipulation (remplissage ou vidange des citernes et des bacs par exemple), et notamment ce qui concerne les conditions de stockage et

de sécurité [6].

4.Caractéristique liées au transport et au stockage

4.1.Densité

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

d_4^T = La masse d'un volume d'un corps a T/La masse du même volume d'eau à 4°C

La terminologie anglo-saxonne, propose la spécific gravity, définie pour deux températures standards identiques, soit 60°F que l'on note ($SpGr_{60°F/60°F}$) : équivalent à la densité à 15°C définie par :

$$SpGr_{60°F/60°F} = d_4^{15} / 0.99904 \quad (1)$$

De plus, dans l'industrie pétrolière la densité est souvent mesurée en degré API, défini par l'American Petroleum Institute comme fonction une hyperbolique de la spécific gravity

$$°API = 141.5 / SpGr_{60°F/60°F} - 131.5 \quad (2)$$

Cette unité correspond à l'ancien degré baumé : les coefficients 141.5 et 131.5 de la formule degré API ont été introduits pour compenser l'erreur d'étalonnage des premiers hydromètres mis en service et gradués en échelle baumé [6][8].

Le calcul de la densité à 20°C à partir de la densité à n'importe quelle température se fait selon la formule [1] :

$$d_4^{20} = d_4^t + K(t-20). \quad (3)$$

Ou K est un coefficient dépendant de la densité, selon le tableau suivant :

Tableau III.2 .Valeurs de la constante K.

d_4^{20}	0,6 –0, 7	0 ,7-0,76	0,76 -0,8	0,8 -0,85	0,85-0,88	0,88 -0,9
K	0,0009	0,00085	0,0008	0,00075	0,00065	0,00062

❖ Intérêt :

La densité est un critère très simple quine peut définir à lui sel un produit pétrolier mais qui est très important puisqu'il conditionne pour une large part, son prix et permet de faire une approche dans sa caractérisation .Il reflète globalement la répartition relative de ses différent constituant .En effet, la densité des paraffines est inférieure à celle des naphènes qui est inférieure à celle des aromatique, .On distingue ainsi :

- Les Bruts légers : $d_4^{15} < 0.825$
- Les Bruts moyens : $0.825 < d_4^{15} < 0.875$
- Les Bruts lourds : $0.875 < d_4^{15} < 1.000$
- Les Bruts extra lourds : $d_4^{15} > 1.000$

De plus, cette propriété conditionne pour le cas d'un moteur automobile, la consommation spécifique exagérée et une mauvaise combustion [2] [8].

❖ Détermination:

La densité des produits pétroliers est mesurée au laboratoire au moyen d'un pycnomètre, d'un arèomètre ou d'un densimètre électrique.

Elle est aussi déterminer à partir de la composition détaillés des coupes Naphta en appliquant la réglé d'additivité suivant [1]:

$$d = \frac{\sum x_i d_i}{\sum x_i} \quad (4)$$

x_i : Fraction volumique déterminé par la CPG

4.2. Viscosité

La viscosité est une grandeur physique qui mesure la résistance interne de l'écoulement d'un fluide, résistance due aux frottements des molécules qui glissent les unes contre les autres.

La viscosité est très sensible aux variations de températures. On doit donc toujours indiquer la température de l'essai.

La viscosité cinématique est le rapport de la viscosité absolue (dynamique) à la densité à une même température.

La viscosité absolue c'est la mesure de la résistance interne à l'écoulement d'un fluide, résistance due aux frottements intermoléculaires [4] [8].

❖ Intérêt :

Pour une raffinerie, la connaissance de la viscosité des pétroles bruts permet :

- La détermination du débit des fluides à travers les pipelines et les tubes des échangeurs et donc leur dimensionnement.
- De prévoir leurs qualités de pompabilité.
- De définir le type d'écoulement dans les canalisations [6] [7].

4.3. Point de trouble, point de congélation et point d'écoulement

Le point de trouble est la température à laquelle apparait un nuage au cours d'un refroidissement lent sans agitation d'une fraction pétrolière.

Si l'on refroidit encore, le liquide finit par prendre en masse et ne s'coule pas quand on maintient l'éprouvette horizontale, c'est le point de congélation.

Si après solidification prolongée du produit, on le réchauffe, la température à laquelle il devient fluide s'appelle le point d'écoulement qui est supérieur de quelques degrés au point de congélation [6] [4].

❖ Intérêt :

Ces points caractérisent soit la teneur en paraffine des huiles, soit la teneur en hydrocarbures à haut point de congélation des autres produits. Ils permettent aussi d'apprécier les limites de températures à respecter dans la mise en œuvre des produits, en particulier pour leur pompage en hiver.

De plus la connaissance de ces points permet d'éviter les problèmes de colmatage lorsque le produit est soumis à des températures basses, par exemple pour le maintien de la fluidité d'une huile moteur.

En général, les points de congélation des paraffines sont inférieurs à ceux des naphtènes qui sont inférieurs à ceux des aromatiques [4] [9] [5].

5. Caractéristique spécifique liées à la nature chimique

La nature chimique des coupes pétrolières dépend des valeurs de ces grandeurs comme le montre ce tableau présenté ci-après [4] [6]:

Parmi ces propriétés, nous citons le Kuop, l'indice de Huang I et le rapport C/H

Tableau III.3. La nature chimique des Fraction Pétrolières

Facteur	Paraffines	Naphtènes	Aromatique
Kuop	12-13	11-12	10-11
I	0,2289	0,2563	0,2947
CH	5-6	6-7,5	8-11

5.1.Facteur de caractérisation Kuop

Nelson, Watson et Murphy de la société UOP (Universal Oil Products)) ont remarqué que pour différentes familles d'hydrocarbures, ils se superposent régulièrement sur des Coubes différentes selon la famille considérée paraffinique, naphténique ou aromatique ; pour cela ils ont défini un facteur de caractérisation Kuop comme étant [5] [1]:

$$Kuop = (T_{eb})^{1/3} / SpGr_{60/60^{\circ}F} \quad (5)$$

Avec : T_{eb} est exprimés en [°R].

$$SpGr_{60/60^{\circ}F}: \text{specific gravity à } 60/60^{\circ}F. \quad (6)$$

❖ Intérêt :

La connaissance du Kuop peut donner beaucoup d'informations sur la nature des pétroles bruts.

Kuop =13paraffine normale et iso paraffine.

Kuop =12 les hydrocarbures mixtes ou la chaines et le cycle sont équivalents. Kuop =11 pour les naphténique Purs et/ ou aromatiques légèrement substitués. Kuop =10 les aromatiques purs [10].

5.2.Le rapport massique C/H

C'est un caractère chimique d'une fraction pétrolière, il délimite assez bien chacune des familles d'hydrocarbures, l'une des corrélations qui permet d'estimer ce rapport est de la forme[11]:

$$C/H = 17,22022 \cdot \exp(8,24983 \cdot 10^{-3} \cdot T_{eb} + 16,9402 \cdot SpGr - 6,93931 \cdot 10^{-3} \cdot T_{eb} \cdot SpGr) \cdot T_{eb}^{-2,7252} \cdot SpGr^{-6,79769} \quad (7)$$

Avec : T_{eb} est exprimés en [°R]

Pour les paraffines $5 < C/H < 6$

Pour les naphtènes $C/H = 6$

Pour les aromatiques $C/H > 6$

❖ Intérêt :

Il peut donner beaucoup d'information sur la nature des pétroles bruts, puisque on sait qu'un rapport H/C élevé indique que les molécules du brut sont paraffiniques, par contre celui des aromatiques est faible [4].

5.3.Facteur de caractérisation de Huang

A partir de l'indice de réfraction n_d^{20} , on définit le facteur de caractérisation I par la formule de Hung [11]

$$I = n_d^{20} - 1/n_d^{20+2} \quad (8)$$

❖ Intérêt :

Ce facteur a été proposée comme critère d'identification de la nature chimique des mélanges d'hydrocarbures.il croit des paraffines aux aromatiques [1].

6. Caractérisation des pétroles et des coupes pétrolières par les méthodes physiques d'analyses

Il existe plusieurs méthodes physiques d'analyses telle que les spectrométries de masse, la spectroscopie ultraviolet, la spectrométrie infrarouge ainsi que la technique chromatographique. Celle-ci est très répandue dans l'industrie du pétrole, en particulier la chromatographie en phase gazeuse car elle permet d'identifier les différents constituants des fractions pétrolières en donnant leurs compositions.

*** Caractérisation par la techniques chromatographiques**

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode de séparation des composés gazeux ou susceptible d'être vaporiser par chauffage sans décomposition. Elle est très répandue, extrêmement sensible, ses premières applications ont concerné le contrôle des fractions légères des raffineries de pétrole [12]. Présenter dans le chapitre I.

• Principe

Le principe de fonctionnement est assez simple. Il repose sur l'équilibre de concentration des composés entre deux phases en contact : la phase stationnaire emprisonnée dans la colonne et la phase mobile qui se déplace. La séparation est basée sur l'entraînement différentiel des constituants présents dans la colonne.

Ces derniers le parcourt avec des temps proportionnels à leurs propriétés intrinsèques (taille, structure, ...) ou à leur affinité avec la phase stationnaire (polarité,...). A leur arrivée en bout de colonne, le détecteur mesure en continue la quantité de chacun des constituants du mélange

• Appareillage

La conception générale

d'un appareil de chromatographie phase gazeuse correspond

schématiquement à la réunion de différents modules spécialisés : L'injecteur, la colonne et le détecteur.

• Injecteur

L'injecteur permet l'évaporation et le transfert des échantillons dans la colonne.

Il existe trois types d'injecteurs :

1. injecteur par vaporisation directe
2. injecteur split/splitless
3. injecteur on column

Le mode splitless sur colonne capillaire est réservé aux échantillons en solution très dilués. Une bonne utilisation de ce mode d'injection implique programmation de une température adaptée, commençant avec une colonne moins chaude.

• La colonne

La colonne constitue le cerveau du chromatographe car le succès des séparations dépend d'elle.

Deux types de colonne sont utilisés en chromatographie phase gazeuse :

- colonne à garnissage
- colonne capillaire

Dans les colonnes capillaires, généralement en verre de silice, la phase stationnaire est déposée sous forme d'un film régulier. Leur diamètre intérieur varie de 0.05 à 0.6mm et leur longueur de 10 à 100m.

- **Le détecteur**

Le détecteur est un appareil de mesure physico-chimique qui doit donner un signal au passage de chaque constituant, sans interaction avec le gaz vecteur.

Il existe deux classes de détecteurs :

1. des détecteurs universels : catharomètre ; détecteur à ionisation de flamme (FID)
2. des détecteurs spécifiques : détecteur à capture d'électrons ; thermoïonique ; photomètre de flamme.

En pratique, le FID est le plus utilisé vue sa grande sensibilité, l'éluât pénètre dans une flamme obtenue par combustion d'hydrogène et d'air. Les composés organiques forment alors des ions collectés par deux électrodes entre lesquelles on applique une différence de potentiel.

Il résulte un courant électrique recueilli par un électromètre qui transforme en courant que l'on peut enregistrer [12] [13].

**Les propriétés physico-chimiques
des fractions pétrolières issues
de la distillation des pétroles bruts**

1.Introduction

Les propriétés physico-chimiques des fractions pétrolières issues de la distillation des pétroles bruts, sont déterminées moyennant des techniques expérimentales dont la plupart sont normalisées.

Tout fois, la complexité de leurs mises en œuvre, le temps long de manipulation et le coût Elevé des équipements requis, font que des méthodes prédictives ont été proposées par différents auteurs afin d'estimer ces propriétés.

Les corrélations et les approches graphiques établies utilisent un nombre minimal de données expérimentales facilement mesurable au laboratoire tel que la densité et la température d'ébullition.

2.Masse molaire

2.1.Définition

La masse molaire est une caractéristique physique essentielle, est définit comme étant la masse d'une mole de molécule de cette substance. Comme elle est la plus important caractéristique physico-chimique de toutes substances [11].

Intérêt

La connaissance de la masse molaire est importante :

- Pour la détermination du bilan massique.
- Pour le calcul de la valeur moyenne de la masse molaire des corps constituant tels ou telles fraction.
- C'est un indice important de la composition des produits pétroliers [3].

2.2.Détermination

L'analyse des fractions pétrolières par la CPG permet de calculer la Masse molaire moyenne Expérimentalement la Masse molaire est mesurée par :

- Cryoscopie pour les Masse molaire inferieure à 100g/Mol.

L'osmonetrie est utilisé pour les poids moléculaire supérieur à 200g/Mol

Elle est aussi déterminer à partir de la connaissance détaillée des coupes pétrolières en appliquant la règle d'additive suivant [9]:

$$M = \frac{\sum M_i * x_i}{\sum x_i} \quad (9)$$

M_i : masse molaire du constituant i.

x_i : fraction molaire du constituant i.

M:masse molaire du mélange.

En absence des valeurs expérimentales, la masse molaire est estimé à partir d'abaques ou par des corrélations empiriques. C'est méthodes permettent en général, d'approcher cette propriété rapidement et avec une assez bonne précision. Nous citrons ci-dessous quelque une de ces méthodes :

1)-corrélation d'Aspen : [13][14]**Modèle 1 :**

Cette corrélation ne fait intervenir que la température d'ébullition

$$M = \exp(0,001423 \text{ Teb} + 3,6444) \quad (10)$$

Avec :

Teb est exprimée en [°R]

Modele2 :

$$M = -48,16 + 0,1366 \cdot \text{Teb} + 0,6705 \cdot 10^{-3} \cdot \text{Teb}^2 + 0,4827 \cdot 10^{-2} \cdot \text{API} \cdot \text{Teb} - 0,4906 \cdot 10^{-6} \cdot \text{Teb}^3 - 0,7548 \cdot 10^{-5} \cdot \text{API} \cdot \text{Teb}^2 - 0,425 \cdot 10^{-4} \cdot \text{API}^2 \cdot \text{Teb} + 0,8078 \cdot 10^{-7} \cdot \text{API}^2 \cdot \text{Teb}^2 - 0,1315 \cdot 10^{-10} \cdot \text{API}^2 \cdot T \quad (11)$$

Avec :

Teb exprimée en [K]

2)-corrélation de l'API : [13]

Cette équation donne une erreur faible pour des températures d'ébullition inférieures à 800°F

$$M = 204,38 \cdot \text{Teb}^{0,118} \cdot \text{SpGr}^{-1,88} \cdot \exp(0,000218 \cdot \text{Teb}) \cdot \exp(-3,07 \cdot \text{SpGr}) \quad (12)$$

Avec :

Teb exprimée en [°R]

3)- corrélation de RIAZI-DAUBERT : [13]**Modele1 :**

Cette corrélation fait appel à la connaissance de la température d'ébullition et de la spécifique gravité

$$M = 4,5673 \cdot 10^{-5} \cdot \text{Teb}^{2,1962} \cdot \text{SpGr}^{-1,0164} \quad (13)$$

Avec :

Teb exprimée en [°R]

Cette équation est pour 100°F < Teb < 950°F ; l'erreur moyenne est de 2,6%

Modele2: [5]

$$M = a \cdot \exp(b \cdot \theta_1 + c \theta_2 + d \theta_1 \cdot \theta_2) \theta_1^e \cdot \theta_2^f \quad (14)$$

Cette corrélation est définie dans les intervalles suivant :

70g/mole < M < 300g/mole et 80°F < Teb < 650°F

Les constantes a, b, c, d, e, f, sont en fonction de θ_1 et θ_2 données dans le tableau IV .1.

Tableau IV .1. : Valeurs des constantes a, b, c, d, e, f, de l'équation.

Notation	θ_1	θ_2	a.10 ⁴	b.10 ⁴	c	d.10 ²	e	f
MI II ₁	Teb	SpGr	581,96	5,43076	-9,53384	0,111056	0,97476	6,51274
M II ₂	Teb	I	0,02606	0,086574	4,2376	0,00	2,0935	-1,9985
M II ₃	Teb	C/H	5,3305	0,079113	0,079113	-2,87657	1,6736	0,6736

Avec :

Teb : la température d'ébullition en [°R]

SpGr : la spécifique Gravité à 60/60 °F

I : le facteur de caractérisation de Huang

C/H : Le rapport massique

4)- corrélation de HERSCH : [5]

$$\text{Log } M = 0,001979 \cdot \text{Teb} + 1,9394 + \log_{10} (2,15 - n_D^{20}) \quad (15)$$

Avec :

Teb exprimé en [°C]

n_D^{20} l'indice de réfraction mesuré à 20°C

5)- corrélation de HUANG : [13]

Huang a proposé la corrélation suivante :

$$\text{Pour } M < 200 \quad M = 7,776 \cdot 10^{-6} \cdot T^{2,1197} \cdot I^{-2,089} \cdot d_4^{20} \quad (16)$$

$$\text{Pour } M > 200 \quad M = 6,8654 \cdot 10^{-6} \cdot T^{2,7359} \cdot I^{-2,51} \cdot d_4^{20} \quad (17)$$

Avec :

Teb exprimée en [°R] et I représente facteur de caractérisation de Huang

6)- Corrélation de SIM-DAUBERT : [13]

$$M = 5,805 \cdot 10^{-5} \cdot (\text{Teb}^{2,3776} / \text{SpGr}^{0,9371}) \quad (18)$$

Avec :

Teb exprimé en [K]

7)-Corrélation de PEDERSON-AL: [13]

$$M = (\text{Kuop}/4,5579)^{6,588} \cdot \text{SpGr}^{5,527} \quad (19)$$

Avec:

Kuop le facteur de caractérisation de Watson, Nelson et Murphy

8)- Corrélation de WINN:[14]

Il propose la corrélation suivant

$$M = 5,805 \cdot 10^{-5} \cdot (\text{Teb}^{2,3776} / \text{SpGr}^{0,9371}) \quad (20)$$

Avec :

Teb exprimée en [°R]

9)-corrélation de PENN-STATE : [14]

$$M = 1,435 \cdot 10^{-5} \cdot (\text{Teb}^{2,3776} / \text{SpGr}^{0,9371}) \quad (21)$$

Avec :

Teb exprimée en [°R]

10)- corrélation de Lee kesler : [13]

Cette équation donne une erreur faible pour des températures d'ébullition inférieures à 800°F

$$M = -122726,0 + 9486,4 \cdot \text{SPGr} + (4,6523 - 3,3287 \cdot \text{SPGr}^2) \cdot \text{Teb} + (1 - 0,07784 \cdot \text{SpGr} + 0,02058 \cdot \text{SpGr}^2)$$

$$(1,3437 - 720,79/\text{Teb}) \cdot 10^7 / \text{Teb} + (1 - 0,080882 \cdot \text{Spr} + 0,02226 \cdot \text{SpGr}^2) \cdot (1,8828 - 182/\text{Teb}) \cdot 10^{12} / \text{Teb}^3 \quad (22)$$

Avec :

T_{eb} exprimée en [°R]

11)-Corrélation de GRAY-WILSON : [14]

$$M = \exp(-8,7409 + 2,2022 \cdot \ln(\text{Teb}) - 0,98 \cdot \ln(\text{SpGr})) \quad (23)$$

Avec :

T_{eb} exprimée en K

12)-Corrélation de Goosens : [14]

$$M = 4,5373 T_{eb}^{2,1962} 10^{-5} / \text{SpGr}^{1,01164} \quad (24)$$

Avec :

T_{eb} exprimée en K

13)-Corrélation de Watson : [13]

$$M = (\text{Teb}/A)^B \quad (25)$$

Avec :

T_{eb} exprimée en K

A et B sont des fonction du facteur de caractérisation de Watson.

$$A = 22,31 + 1,86 \cdot \text{Kuop} \quad (26)$$

$$B = 1,27 + 0,071 \cdot \text{Kuop} \quad (27)$$

3. Indice de réfraction

3.1. Définition

Lorsqu'un rayon lumineux monochromatique frappe obliquement une surface solide ou liquide, il se produit une réfraction, le rayon change de vitesse et de direction, l'indice de réfraction est donné par la formule [1] [9]:

$$n = \frac{\sin(i)}{\sin(r)} \quad (28)$$

i : angle de l'incidence.

r : angle de réfraction.

Intérêt

L'indice de réfraction présente un grand intérêt pour les hydrocarbures. Il varie à la fois avec la structure chimique et avec la masse molaire avec laquelle il croit. Il est d'autant plus petit que la teneur en hydrogène est plus élevée [9].

3.2. Détermination

L'indice de réfraction est déterminé à partir de la connaissance des coups par l'utilisation de la règle d'additivité.

$$n_{(m)} = \frac{\sum x_i \cdot n_i}{\sum x_i} \quad (29)$$

Avec :

n_i : indice de réfraction relatif au constituant i.

x_i : fraction molaire du constituant i.

$n_{(m)}$: indice de réfraction du mélange.

Expérimentalement il est facilement mesurable, il est déterminé au laboratoire à l'aide d'un appareil appelé réfractomètre.

La mesure de l'indice de réfraction fait l'objet de norme internationale ASTM D121861.

En absence de mesure de l'indice de réfraction, des corrélations sont utilisées parmi les

quelle son citera :

1)Corrélation de Lipkin-Martin [15]:

$$n_d^{20} = 69,878 \cdot d_4^{20} - 0,4044 \cdot A \cdot d_4^{20} - 0,797 \cdot A + 136,55 / 5,543 \cdot d_4^{20} - 0,746 \cdot A + 126,683 \quad (30)$$

Avec :

$$A = 55,3 + (3516/M + 12) \quad (31)$$

M : masse molaire en g/mol

2).Corrélation en fonction du facteur de caractérisation de Huang :

En effet le calcul de I nous permet d'atteindre l'indice de réfraction par la relation :

$$n = \sqrt{2} * I + \frac{1}{I} - 1 \quad (32)$$

2.1) Corrélation de Huang [1]

$$\text{Pour } M < 200 \quad I = 3,583 \cdot 10^{-3} \cdot T^{1,01477} \cdot (M/d_4^{20})^{-0,478} \quad (33)$$

$$\text{Pour } M > 200 \quad I = 1,4 \cdot 10^{-3} \cdot T^{1,09} \cdot (M/d_4^{20})^{-0,3984} \quad (34)$$

Avec :

T_{eb} exprimée en K

2.2) Corrélation de Riazi-Daubert [15]

1^{er} modèle :

$$I = 0,3824 \cdot T_{eb}^{-0,02269} \cdot SpGr^{0,9182} \quad (35)$$

2^{ème} Modèle :

$$I = a \cdot \exp(b \cdot \theta_1 + c \cdot \theta_2 + d \cdot \theta_1 \cdot \theta_2) \cdot \theta_1^e \cdot \theta_2^f \quad (36)$$

Les constantes a, b, c, d, e, f, sont en fonction de θ_1 et θ_2 données dans le tableau IV.2.

Tableau IV .2 : Valeurs des constantes a, b, c, d, e, f, de l'équation.

Notation	θ_1	θ_2	a.10 ⁴	b.10 ⁴	c	d.10 ⁻⁴	e.	f
MI II ₁	T _{eb}	SpGr	0,022657	3,9052	2,468316	5,70425	5.7209 *10 ⁻²	-0.719895
M II ₂	M	SpGr	0,422375	3,18857	-0,200996	-4,24514	-8,43271 *10 ⁻³	1,117818

Avec :

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

SpGr: specific gravity à 60/60 °F

M : masse molaire g/mol

3).Corrélation par familles chimiques [15]

$$nm = np * X_p + nN * X_N + nA * X_A \quad (37)$$

nm: indice de réfraction du mélange

np: indice de réfraction des paraffines

nN: indice de réfraction des naphènes

nA : indice de réfraction des aromatiques

X_p, X_N, X_A :fraction molaire en paraffines, naphènes, aromatiques respectivement

Avec :
 T_{eb} exprimée en K

3)1.Corrélation de Bouamra-Chitour [15]

a. de type $n=f(T_{eb})$

$$n_p = 13,34 \cdot 10^{-10} T_{eb}^{-3} - 2,99 \cdot 10^{-6} T_{eb}^2 + 23,14 \cdot 10^{-4} + 0,84 \quad (38)$$

$$n_N = 39,47 \cdot 10^{-10} T_{eb}^3 - 8,61 \cdot 10^{-6} T_{eb}^2 + 62,9 \cdot 10^{-4} T_{eb} + 74,49 \cdot 10^{-3} \quad (39)$$

$$n_A = 2,78 \cdot 10^{-9} T_{eb}^3 - 5,45 \cdot 10^{-6} T_{eb}^2 + 3,54 \cdot 10^{-3} T_{eb} + 0,72 \quad (40)$$

b. de type $n=f(T_{eb}, d_4^{20})$

$$n_p = 0,54 + 1,54 \cdot 10^{-4} T_{eb} + 1,26 \cdot d_4^{20} \quad (41)$$

$$n_N = 3,91 + 7,47 \cdot 10^{-4} T_{eb} - 3,68 \cdot d_4^{20} \quad (42)$$

$$n_A = 2,35 - 2,18 \cdot 10^{-5} T_{eb} - 0,99 \cdot d_4^{20} \quad (43)$$

Avec :
 T_{eb} exprimée en K

3)2.Corrélation de Kittous-Chitour [15]

$$n_p = 4,062 \cdot 10^{-4} \cdot M + 2,001 \cdot 10^{-4} T_{eb} + 1,3235 \quad (44)$$

$$n_N = 1,336 \cdot 10^{-4} \cdot M + 0,739 \cdot 10^{-4} T_{eb} + 1,4063 \quad (45)$$

$$n_A = -9,993 \cdot 10^{-5} \cdot M - 5,313 \cdot 10^{-5} T_{eb} + 1,517 \quad (46)$$

Avec :
 T_{eb} exprimée en K

4.Etablissement des corrélations

Dans le domaine de la technologie, nous avons souvent intérêt à mettre une relation entre deux ou plusieurs variables, sous forme d'équation mathématique, dit corrélation.

La corrélation peut être définie comme le degré de similitude en grandeur et en sens des variations entre les valeurs correspondantes de ces variables. Il devient alors important de pouvoir mesurer le degré de lien entre ces variables

4.1.Coefficient de corrélation linéaire « R »

Le coefficient de corrélation linéaire constitue la mesure de la plus ou moins grande dépendance linéaire entre deux variables.

Sa valeur absolue est d'autant plus proche de «1» que cette dépendance est plus forte. ($-1 \leq r \leq +1$)

Si les variables sont indépendantes, ce coefficient est égal à 0 [13].

4.2.Régression multiple

Dans la régression multiple, nous avons à relier y à plusieurs variables notée X_i .

La forme générale est donc :

$$y = f(a + b \cdot X_1 + c \cdot X_2 + \dots) \quad (47)$$

Pour trouver la forme mathématique de la fonction f, on doit rechercher les paramètres (a, b, c...) qui vérifient la relation (1) donnée par la méthode des moindres carrés.

Dans ce cas chaque variable X_i , possède un coefficient de corrélation qui mesure son degré de liaison avec la variable y. Ce sont donc des coefficients de corrélation partiels [13].

**Calcul des propriétés
physico-chimiques d'une Fraction Naphta**

1. Introduction

À partir de la composition et des propriétés des corps pur qui nous s a permet de faire le calculs des propriétés physique moyenne de Fraction Pétrolière Naphta, issues de la distillation TBP de différentes Pétroles Brut Algérien. Les propriétés auxquelles on s'est intéressés sont la masse molaire (M) et l'indice de réfraction (n_d^{20}).

La propriété moyenne est calculée par l'expression d'additivité suivant :

$$P = (\sum X_i P_i / \sum X_i) \quad (48)$$

Avec :

X_i : la teneur du constituant i exprimé en % molaire, ou en % volumique, ou en % massique.

P_i : la propriété physico-chimique du constituant i.

P : la propriété physico-chimique de la fraction pétrolière.

Ce calcul a nécessité la collecte des données relatives aux compositions des différent fraction naphta et aux propriétés des hydrocarbures purs présents dans les fractions pétrolières prises à partir de basse de données (Technique de l'ingénieur, TRC).

Les masses molaires et l'indice de réfraction ont été également estimés à partir de différentes corrélations empiriques.

2. Calcul des propriétés physico-chimiques d'une Fraction Naphta

2.1. Collecte des données chromatographique

Nous avons Collectes les compositions chromatographique type naphta de 75 fraction pétrolières, de différent Brute Algérien (26Pétrole Brut) de types naphta, distillant dans un intervalle allant de "C5 à 190"à pression atmosphérique.

Les Fraction Pétrolières ont été codifiée comme suit: «FPN_{ij} »

Avec :

FPN = Fraction Pétrolières de type Naphta.

i= désigne l'intervalle de distillation.

j=désigne le numéro du Pétrole Brut

j=varie de 1 à 26

Les intervalles de distillation considérés sont :

Tableau V.1 : différent intervalles de distillation pris dans le cadre de cette étude.

valeurs	Intervalle	valeurs	Intervalle
i=1	C5-60	i=8	90-150
i=2	60-90	i=9	80-165
i=3	65-90	i=10	90-170
i=4	C5-100	i=11	80-175
i=5	C5-165	i=12	120-175
i=6	65-150	i=13	C5-190
i=7	80-150	i=14	90-190

La composition des différents Fraction Pétrolières prises dans le cadre de cette étude, été déterminé au laboratoire par la technique de chromatographie en phase gazeuse. La méthode d'analyse utilisé est basée sur la norme Américaine ASTM D5134, cette analyse permet une analyse détaillée DHA (Detailed Hydrocarbon Analysis) des hydrocarbures présent dans ce type de fraction.

Ces analyses ont été réalisées sur un chromatographe de marque AGILENT THECNOLOGIES modèle 6890N, dans les conditions opératoires suivantes :

- Injecteur automatique de type diviseur P.T.V (programmable température vaporizer) réglé à la température de 225° C.
- Colonne capillaire de type HP-1 de 50m de long et 0.2mm de diamètre interne imprégnée sur ses parois internes d'une phase stationnaire de type 100% méthyl silicone avec une épaisseur de film de 0.5 µl.
- Détecteur à ionisation de flammes (FID) maintenu à une température de 250° C.
- La température de la colonne est maintenu constante à 35°C pendant 30min.
- Ensuite une augmentation de la température est programmée a raison de 2°C /mn jusqu'à 200°C .l'isotherme finale est de 5mn.
- Le gaz vecteur utilisé est l'hélium avec un débit de 0.9 ml/mn a l'entrée de la colonne.
- Volume injecté est de 0,1µl.

La programmation des analyses et leurs acquisitions sont réalisés au moyen de deux logiciels la **Chemstation** et le **DHA plus**.

Les constituants du mélange détectés sont représentés sous forme d'un chromatogramme présentant une multitude de pics avec temps de rétention.

Un chromatogramme type est présenté dans la figure donné en annexe1. L'identification des pics est basée sur les indices de **Kovats** des corps purs.

A cet effet, les temps de rétentions des normales paraffines allant du pentane (C₅) au tétra décane (C₁₄), sont déterminés à partir d'un standard de n-paraffines.

Le temps de rétentions du méthane jusqu'au n-butane sont quant à eux obtenus par injection d'échantillon gaz naturel, gaz de raffinerie ou un échantillon qui contient ces composants.

L'analyse compositionnelle détaillée permis également d'accéder à la composition par familles chimiques : paraffines, naphènes et aromatiques. Cette composition est donnée pour toutes les fractions pétrolières analysées dans le tableau suivant:

Tableau V.2 : Composition par famille chimique des fractions pétrolières de type naphta

N° fraction	Intervalle	%Paraffine	%Naphène	%Aromatique
FPN1*25	C5-60	52,64	34,63	12,73
FPN1*26	C5-60	59,23	31,97	8,80
FPN 2*25	60- 90	94,86	5,07	0,07
FPN 2*26	60- 90	59,79	26,01	14,20
FPN 3*13	65- 90	76,22	13,33	10,45
FPN 4*14	C5- 100	78,60	18,47	2,93
FPN 4*15	C5- 100	76,23	21,30	2,47
FPN 4*16	C5- 100	80,34	15,60	4,06
FPN 4*17	C5- 100	76,09	19,22	4,69
FPN 4*21	C5- 100	66,43	26,83	6,74
FPN 4*22	C5- 100	69,75	22,83	7,42
FPN 4*23	C5- 100	65,30	27,89	6,81
FPN 4*24	C5- 100	67,45	27,14	5,41
FPN 5*1	C5 -165	50,42	45,27	4,31
FPN 5*2	C5 -165	70,14	23,95	5,91
FPN 5*3	C5 -165	61,11	31,06	7,83
FPN 5*4	C5 -165	72,62	21,96	5,42
FPN 5*5	C5 -165	68,40	22,15	9,45
FPN 5*6	C5 -165	69,50	21,76	8,74
FPN 5*7	C5 -165	69,81	20,68	9,51
FPN 5*8	C5 -165	71,49	19,56	8,95
FPN 5*9	C5 -165	67,61	22,04	10,35
FPN 5*10	C5 -165	76,98	17,53	5,49
FPN 5*11	C5 -165	61,81	33,72	4,47
FPN 5*12	C5 -165	60,64	34,88	4,48
FPN 5*18	C5 -165	68,88	25,56	5,56
FPN 5*19	C5 -165	70,80	23,24	5,96
FPN 5*20	C5 -165	70,72	23,35	5,93
FPN 6*14	65-150	64,97	28,84	6,19
FPN 6*15	65-150	65,09	30,08	4,83
FPN 6*16	65-150	66,32	26,95	6,73
FPN 6*17	65-150	63,54	29,62	6,84
FPN 6*21	65-150	62,83	29,96	7,21
FPN 6*22	65-150	59,34	33,07	7,59
FPN 6*23	65-150	55,54	38,92	5,54
FPN 6*24	65-150	58,48	36,20	5,32
FPN 7*14	80-150	61,68	32,13	6,19
FPN 7*15	80-150	58,00	36,74	5,26
FPN 7*16	80-150	64,60	28,38	7,02
FPN 7*17	80-150	62,31	28,35	9,34
FPN 7*21	80-150	60,48	29,74	9,78
FPN 7*22	80-150	59,80	34,66	5,54
FPN 7*23	80-150	48,87	39,40	11,73
FPN 7*24	80-150	57,34	33,89	8,77
FPN 8*13	90-150	50,20	45,55	4,25
FPN 9*1	80-165	59,64	33,79	6,57

FPN 9*2	80-165	64,28	28,68	7,04
FPN 9*3	80-165	68,26	24,11	7,63
FPN 9*4	80-165	64,94	28,07	6,99
FPN 9*5	80-165	64,64	28,08	7,28
FPN 9*6	80-165	40,54	52,16	7,30
FPN 9*7	80-165	36,99	56,08	6,93
FPN 9*8	80-165	37,76	56,45	5,79
FPN 9*9	80-165	38,44	55,32	6,24
FPN 9*10	80-165	38,50	57,36	4,14
FPN 9*11	80-165	63,92	28,93	7,15
FPN 9*12	80-165	65,21	28,51	6,28
FPN 9*18	80-165	61,47	33,83	4,70
FPN 9*19	80-165	64,98	27,87	7,15
FPN 9*20	80-165	63,25	29,29	7,46
FPN 10*25	90-170	49,54	37,25	13,21
FPN 10*26	90-170	68,53	24,65	6,82
FPN 11*14	80-175	59,14	33,81	6,99
FPN 11*15	80-175	60,02	31,73	8,25
FPN 11*16	80-175	63,92	26,62	9,46
FPN 11*17	80-175	62,81	28,24	8,95
FPN 11*21	80-175	57,01	24,77	18,22
FPN 11*22	80-175	57,21	24,25	18,54
FPN 11*23	80-175	48,69	31,83	19,48
FPN 11*24	80-175	50,38	21,70	27,92
FPN 12*17	120-175	61,51	30,88	7,61
FPN 13*25	C5-190	66,60	32,23	1,17
FPN 13*26	C5-190	51,77	29,51	18,72
FPN 14*25	90-190	53,87	33,93	12,20
FPN 14*26	90-190	96,86	2,99	0,15

Interprétation :

Les résultats obtenus montrent bien que pour l'ensemble des fractions ana lysées, les hydrocarbures paraffiniques sont prédominants, leur évolution en fonction de la température d'ébullition décroît au profit des hydrocarbures aromatique et naphéniques, on remarque aussi dans les coupes étroites que la teneur en aromatique reste faible par rapport aux deux autres familles chimiques.

2.2.Calcul des propriétés moyennes des Fraction Pétrolières de type Naphta

La densité, la masse molaire et la température d'ébullition des soixante-quinze(75) fraction pétrolière type Naphta ont été pondérés respectivement en %massique,% volumique et% molaire à partir des données des corps purs et des compositions des corps pur en utilisant la régle d'additivité. Ces valeurs sont regroupées au tableau V.2.

Il est signaler que la non disponibilité des indice de réfraction des hydrocarbures non identifiés a présenté un obstacle pour le calcul des indices de réfraction moyenne des fractions pétrolières .A cette effet ces derniers ont été estimés en adoptant la corrélation de Lipkin-Martain présenter dans le chapitre IV.

La température d'ébullition des fractions pétrolières de type naphta est la moyenne arithmétique des températures pondérées en %massique, %volumique, %molaire ; c'est-à- dire elle définit comme étant :

$$T_{eb} = (\sum X_i.T_{eb} + \sum W_i.T_{eb} + \sum V_i.T_{eb}) / 3 \quad (49)$$

X_i : % mole

W_i : % massique V_i : % volume

T_{eb} : la température d'ébullition normale du constituant i en [K]

De plus:

$$\% \text{ molaire} = (\text{fraction molaire} * 100 / \sum \text{fraction molaire}) \text{ avec } (\sum \text{fraction molaire} = 1) \quad (50)$$

$$\text{Fraction molaire} = \text{nombre de moles} / \text{nombre de moles totale} \quad (51)$$

$$\text{Nombre de moles} = \% \text{ massique} / \text{masse molaire} \quad (52)$$

Les données relatives aux propriétés propriété moyenne de ces Fraction Pétrolières sont représenté dans le tableau V.3 suivant :

Ces propriétés moyennes sont prises comme référence c'est-à-dire comme valeurs expérimentales.

Tableau V.3: Propriétés moyennes calculées à partir des compositions fournies par la technique chromatographique

N° fraction	Température d'ébullition(°C)	Masse molaire (g/mol)	Densité (20°C)	SPGR	API	Indice de refraction (n_d^{20})
FPN 1*25	128,02	114,92	0,7413	0,7463	57,5746	1,4132
FPN 1*26	117,86	128,89	0,7424	0,7474	57,2960	1,4153
FPN 2*25	39,06	73,77	0,6356	0,6405	88,8087	1,3617
FPN 2*26	113,89	106,69	0,7257	0,7307	61,6153	1,4056
FPN 3*13	74,89	87,98	0,6974	0,7023	69,4044	1,4737
FPN 4*14	60,86	82,4	0,7706	0,7756	50,4249	1,4183
FPN 4*15	132,27	96,05	0,6880	0,6932	72,0589	1,3883
FPN 4*16	66,59	84,91	0,6768	0,6820	75,4052	1,3814
FPN 4*17	68,62	85,66	0,6823	0,6875	73,7483	1,3838
FPN 4*21	100,71	100,34	0,7151	0,7200	64,4610	1,4002
FPN 4*22	99,46	99,54	0,7100	0,7149	65,8602	1,3979
FPN 4*23	91,83	106,55	0,7033	0,7082	67,7291	1,3945
FPN 4*24	96,33	95,67	0,7079	0,7128	66,4422	1,3969
FPN 5*1	98,66	100,24	0,7017	0,7066	68,1806	1,3947
FPN 5*2	100,54	101,27	0,7024	0,7073	67,9828	1,3951
FPN 5*3	98,34	100,12	0,7005	0,7054	68,5206	1,3941
FPN 5*4	95,42	98,11	0,7055	0,7104	67,1115	1,3958
FPN 5*5	91,93	99,82	0,7096	0,7145	65,9708	1,3978
FPN 5*6	99,35	100,05	0,7099	0,7148	65,8879	1,3980
FPN 5*7	99,05	99,81	0,7097	0,7146	65,9432	1,3979
FPN 5*8	95,29	101,23	0,7050	0,7099	67,2516	1,3962
FPN 5*9	102,11	101,24	0,7118	0,7167	65,3641	1,3990
FPN 5*10	97,80	99,37	0,7058	0,7107	67,0276	1,3962
FPN 5*11	96,76	98,79	0,7080	0,7129	66,4144	1,3970
FPN 5*12	98,86	99,81	0,7072	0,7121	66,6370	1,3968
FPN 5*18	99,53	100,22	0,7007	0,7056	68,4639	1,3942
FPN 5*19	101,06	101,27	0,7119	0,7168	65,3366	1,3990
FPN 5*20	99,31	100,12	0,7103	0,7152	65,7774	1,3982
FPN 6*14	101,58	98,28	0,7173	0,7222	63,8635	1,4026
FPN 6*15	98,67	110,01	0,7133	0,7182	64,9526	1,3993
FPN 6*16	108,61	99,61	0,7226	0,7275	62,4390	1,4040
FPN 6*17	108,9	104,92	0,7237	0,7286	62,1459	1,4045
FPN 6*21	108,99	104,88	0,7279	0,7329	61,0351	1,4062
FPN 6*22	112,06	104,8	0,7322	0,7372	59,9109	1,4082
FPN 6*23	111,69	106,73	0,7302	0,7352	60,4321	1,4074
FPN 6*24	112,92	107,33	0,7291	0,7341	60,7200	1,4071

FPN 7*14	113,93	107,79	0,7295	0,7345	60,6152	1,4073
FPN 7*15	107,24	104,09	0,7237	0,7286	62,1459	1,4043
FPN 7*16	113,32	107,63	0,7269	0,7319	61,2984	1,4062
FPN 7*17	121,95	111,66	0,7341	0,7391	59,4183	1,4098
FPN 7*21	126,60	113,83	0,7396	0,7446	58,0067	1,4124
FPN 7*22	126,54	113,83	0,7409	0,7459	57,6761	1,4129
FPN 7*23	126,68	113,77	0,7416	0,7466	57,4985	1,4132
FPN 7*24	126,59	114,26	0,7396	0,7446	58,0067	1,4124
FPN 8*13	114,96	109,21	0,7215	0,7264	62,7329	1,4042
FPN 9*1	121,05	111,68	0,7360	0,7410	58,9283	1,4106
FPN 9*2	119,02	110,95	0,7311	0,7361	60,1972	1,4084
FPN 9*3	120,36	111,59	0,7324	0,7374	59,8589	1,4091
FPN 9*4	119,64	110,98	0,7317	0,7367	60,0409	1,4087
FPN 9*5	120,75	111,57	0,7328	0,7378	59,7551	1,4092
FPN 9*6	122,21	112,26	0,7336	0,7386	59,5477	1,4097
FPN 9*7	121,46	112,01	0,7336	0,7386	59,5477	1,4096
FPN 9*8	118,29	110,21	0,7313	0,7363	60,1451	1,4084
FPN 9*9	119,22	110,81	0,7315	0,7365	60,0930	1,4086
FPN 9*10	118,94	110,78	0,7275	0,7325	61,1403	1,4069
FPN 9*11	119,62	110,9	0,7327	0,7377	59,7810	1,4091
FPN 9*12	114,66	108,32	0,7268	0,7318	61,3248	1,4063
FPN 9*18	121,05	111,86	0,7350	0,7400	59,1859	1,4102
FPN 9*19	119,28	110,96	0,7309	0,7359	60,2494	1,4084
FPN 9*20	120,16	111,32	0,7330	0,7380	59,7032	1,4093
FPN 10*25	136,75	119,35	0,7478	0,7528	55,9404	1,4165
FPN 10*26	73,55	87,87	0,6917	0,6969	70,9771	1,3881
FPN 11*14	125,35	113,64	0,7384	0,7434	58,3129	1,4118
FPN 11*15	120,77	110,85	0,7346	0,7396	59,2891	1,4099
FPN 11*16	123,62	112,59	0,7354	0,7404	59,0828	1,4105
FPN 11*17	121,72	110,6	0,7348	0,7398	59,2375	1,4099
FPN 11*21	161,94	135,03	0,7675	0,7725	51,1557	1,4264
FPN 11*22	162,37	135,26	0,7660	0,7710	51,5114	1,4258
FPN 11*23	165,05	137,22	0,7634	0,7684	52,1313	1,4249
FPN 11*24	163,78	136,4	0,7637	0,7687	52,0595	1,4249
FPN 12*17	124,18	113,73	0,7371	0,7421	58,6457	1,4113
FPN 13*25	70,69	86,62	0,6858	0,6907	72,7816	1,3854
FPN 13*26	136,75	119,51	0,7483	0,7533	55,8159	1,4167
FPN 14*25	136,47	119,4	0,7490	0,7540	55,6418	1,4170
FPN 14*26	40,68	74,63	0,6365	0,6416	88,4135	1,3623

2.3. Calcul des propriétés spécifiques des fractions pétrolières de type naphta

Les propriétés spécifiques caractérisant la nature chimique des fractions pétrolières de type naphta ont été calculées par différentes formules précitées dans le chapitre II.

Les résultats de ce calcul sont regroupés dans le tableau suivant:

Tableau V.4: Propriétés spécifiques calculées à partir des propriétés moyennes

N° fraction	Koup	C/H	I
FPN1*25	12,02	5,80	0,2043
FPN1*26	11,90	5,90	0,2002
FPN 2*25	12,88	5,00	0,2066
FPN 2*26	12,13	5,65	0,2045
FPN 3*13	12,18	5,53	0,2086
FPN 4*14	10,88	7,38	0,2266
FPN 4*15	12,99	5,07	0,2022
FPN 4*16	12,44	5,30	0,2065

FPN 4*17	12,37	5,36	0,2071
FPN 4*21	12,17	5,59	0,2053
FPN 4*22	12,24	5,52	0,2047
FPN 4*23	12,49	5,34	0,2053
FPN 4*24	12,24	5,51	0,2049
FPN 5*1	12,38	5,40	0,2028
FPN 5*2	12,39	5,40	0,2024
FPN 5*3	12,39	5,38	0,2026
FPN 5*4	12,27	5,48	0,2045
FPN 5*5	12,17	5,57	0,2045
FPN 5*6	12,24	5,52	0,2044
FPN 5*7	12,24	5,52	0,2045
FPN 5*8	12,28	5,47	0,2030
FPN 5*9	12,24	5,52	0,2042
FPN 5*10	12,30	5,47	0,2040
FPN 5*11	12,25	5,51	0,2047
FPN 5*12	12,28	5,48	0,2040
FPN 5*18	12,40	5,38	0,2026
FPN 5*19	12,23	5,53	0,2043
FPN 5*20	12,24	5,52	0,2045
FPN 6*14	12,14	5,61	0,2016
FPN 6*15	12,18	5,57	0,2053
FPN 6*16	12,13	5,64	0,2047
FPN 6*17	12,11	5,66	0,2049
FPN 6*21	12,04	5,73	0,2057
FPN 6*22	12,01	5,77	0,2058
FPN 6*23	12,03	5,74	0,2053
FPN 6*24	12,07	5,71	0,2049
FPN 7*14	12,07	5,71	0,2048
FPN 7*15	12,09	5,67	0,2052
FPN 7*16	12,11	5,68	0,2044
FPN 7*17	12,08	5,73	0,2041
FPN 7*21	12,03	5,78	0,2043
FPN 7*22	12,01	5,80	0,2046
FPN 7*23	12,00	5,81	0,2047
FPN 7*24	12,03	5,78	0,2042
FPN 8*13	12,21	5,58	0,2027
FPN 9*1	12,04	5,76	0,2045
FPN 9*2	12,10	5,70	0,2038
FPN 9*3	12,09	5,71	0,2038
FPN 9*4	12,09	5,71	0,2039
FPN 9*5	12,09	5,71	0,2039
FPN 9*6	12,09	5,72	0,2038
FPN 9*7	12,08	5,72	0,2039
FPN 9*8	12,08	5,71	0,2042
FPN 9*9	12,09	5,71	0,2040
FPN 9*10	12,15	5,64	0,2032
FPN 9*11	12,08	5,72	0,2042
FPN 9*12	12,12	5,66	0,2041
FPN 9*18	12,05	5,75	0,2042
FPN 9*19	12,10	5,70	0,2038
FPN 9*20	12,08	5,72	0,2041

FPN 10*25	12,00	5,84	0,2040
FPN 10*26	12,26	5,46	0,2075
FPN 11*14	12,04	5,77	0,2042
FPN 11*15	12,06	5,74	0,2045
FPN 11*16	12,07	5,74	0,2040
FPN 11*17	12,06	5,74	0,2047
FPN 11*21	11,93	6,00	0,2030
FPN 11*22	11,27	6,69	0,2027
FPN 11*23	12,02	5,91	0,2018
FPN 11*24	12,01	5,92	0,2020
FPN 12*17	12,05	5,76	0,2039
FPN 13*25	12,34	5,39	0,2071
FPN 13*26	11,99	5,85	0,2040
FPN 14*25	11,98	5,86	0,2042
FPN 14*26	12,88	5,00	0,2060

Commentaire :

D'après Les résultats trouvés, on voit la majorité des fractions pétrolières tendent vers la nature paraffinique, qui est prédominante par rapport aux naphénique et aromatique. Ce qui est très bonne concordance avec les résultats donnée dans le tableau V.2.

3. L'estimation des propriétés des fractions

L'estimation des propriétés des fractions pétrolières au moyen de méthodes numérique existantes de comparer ces résultats aux valeurs expérimentales et donc de retenir pour chaque propriété la corrélation donnant le plus faible écart.

Les propriétés auxquelles on s'est intéressé dans cette partie sont la masse molaire et l'indice de réfraction.

La détermination de la composition détaillée des fraction pétrolière légères ,a permis

de déterminer ces propriétés que nous avons prises comme référence pour tester les différent corrélation recommandées a la littérature.

3.1.Calcul de la masse molaire

Différentes corrélations ont été utilisés pour estimer cette propriété afin de pouvoir choisir celles qui se rapprochent le plus des résultats fournis par la technique de la chromatographie en phase gazeuse. Ces corrélation ainsi que les résultats obtenus pour les coupes pétrolières de type naphta issues du fractionnement de différentes huiles algériennes sont en annexe n°3.

Sur les graphes des figures (V.1), (V.2) nous avons représenté la comparaison entre la masse molaire corrélé et celle fournie par la technique chromatographique pris comme référence ainsi que les écarts moyen enregistrés pour chaque corrélation utilisée.

Tableau V.5. Corrélation utilisées pour Le calcul des masse molaires

Corrélations	Notation des Corrélations	Notation des écarts moyens (%)
Aspen projet (1)	M1	E1
Aspen projet (2)	M2	E2
API	M3	E3
Riazi-Daubert (1)	M4	E4
Riazi-Daubert (2)	M5	E5
Sim-Daubert	M6	E6
Penn-State	M7	E7
Gray-\\Wilson	M8	E8
Pederson-Al	M9	E9
Huang	M10	E10

Tableau V.6. Corrélation utilisés pour le calcul des indices de réfraction

Corrélations	Notation des corrélations	Notation des écarts moyens (%)
Huang	nD-20 -1	E1
Razi-Dgubert (1)	nD-20 -2	E2
Riazi -Daubert (2) [Teb.SpGr]	nD-20 -3	E3
Riazi -Daubert (3) [M.SpGr]	nD-20 -4	E4

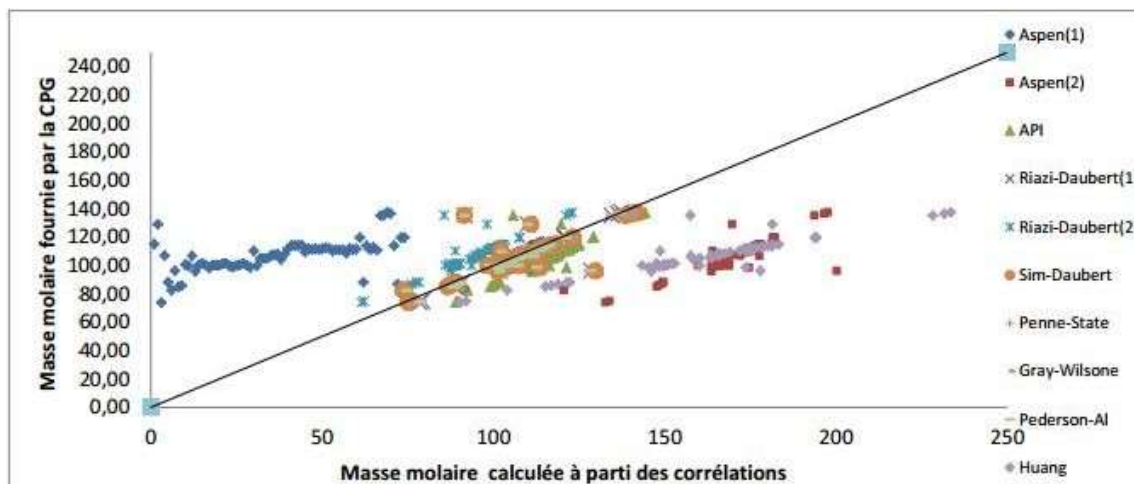


Figure V.1: Comparaison entre la masse molaire calculée à partir des corrélations et celle fournie par la CPG

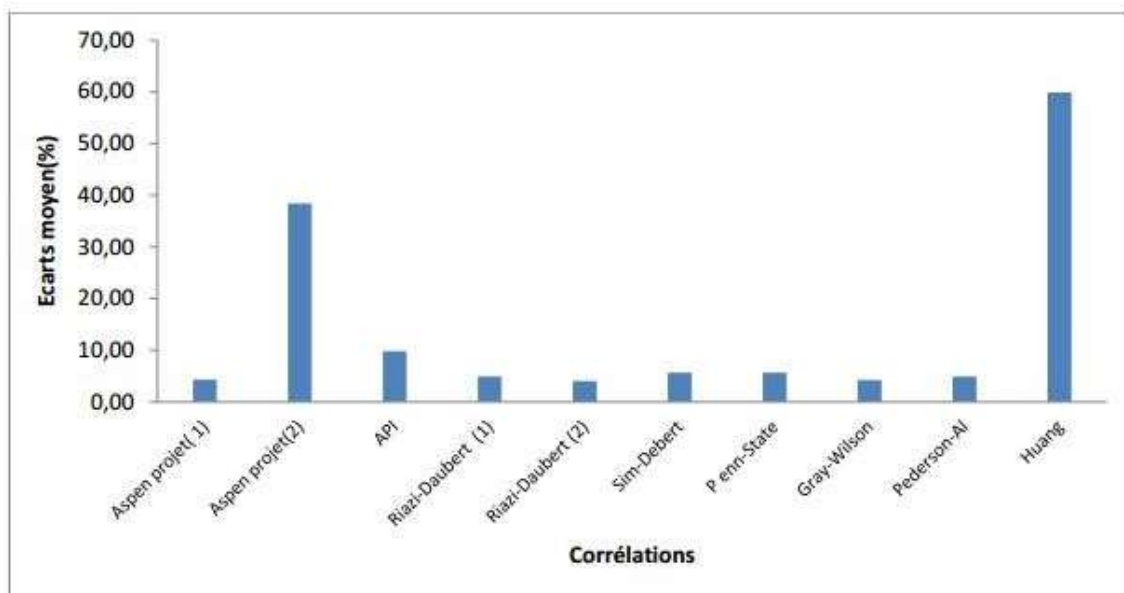


Figure V.2:Représentation graphique des écarts moyens des corrélations de la masse molaire

Interprétation:

Au vue des différents résultats ci-dessus ,nous remarquons que les meilleures corrélation qui prédisent cette propriété sont celle de Riazi-Debert 2(M5) , Gray-Wilson(M8) et Aspen1 (M1) ,Pederson-Al(M9), Riazi-Debert1 (M4), et Sim-Debert (M6) , Penne-Stat (M7) avec des écarts qui ne dépassent pas les 6% . tout fois, nous recommandons celle qui ont donné les plus faible écarts à savoir que s'est corrélation avec des écarts moyens respectivement de l'ordre , 4.03 ,4.21, 4.31 , 4.89, 4.93, 5.65,5.65.

Les corrélations qui s'écartent le plus de l'expérience son loin de convenir à l'évaluation de la masse molaire sont celle de API(M3), Aspen2 (M2), Haung(M10) avec des écarts moyens de 9.81, 38.37, 57.84.

3.2.Calcul de l'indice de réfraction

Les diffèrent corrélations utilisées afin d'estimer l'indice de réfraction et les résultats obtenue comparés à celle fournis par la technique de chromatographies pris comme référence sont donnés en annexe.

Les écarts moyens enregistrés pour les diffèrent corrélation sont représentés graphiquement sur les figure (V3).

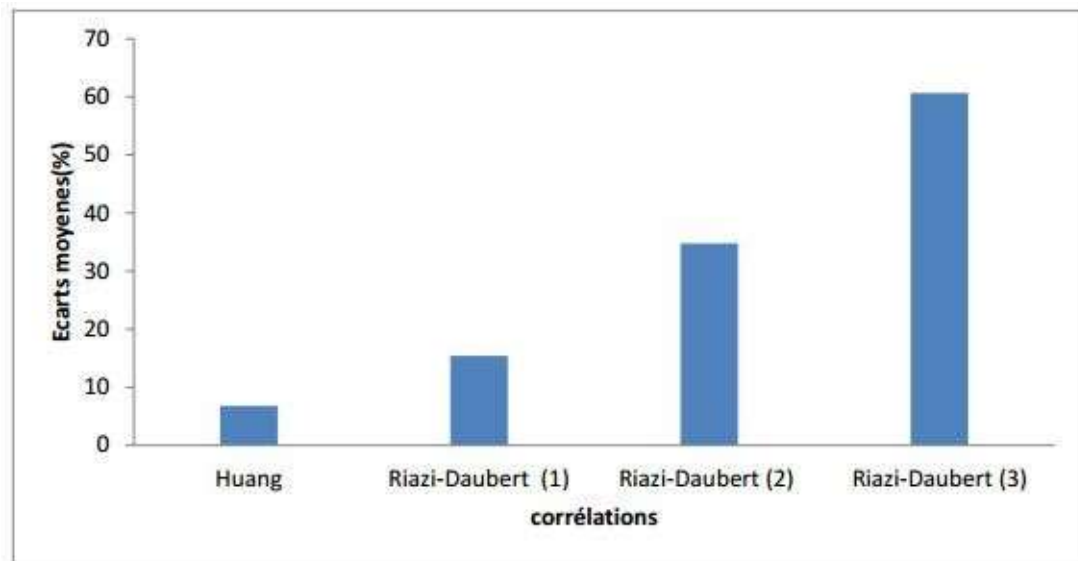


Figure V.3 : Représentation des écarts moyens des corrélations de la température d'ébullition

Interprétation :

D'après les résultats trouvés, nous remarquons que l'écart minimal à été obtenu par la corrélation de Huang avec un écart de 6,77 pour les différentes coupes naphta issues de différents bruts algériens.

Les méthodes de Riazi-Daubert (I) et (II) faisant intervenir la température d'ébullition, SpGr et la masse molaire s'écart quant à elle des valeurs expérimentales avec des écarts moyens respectivement de l'ordre de 15.40%, 34.75% et 60.66%.

Etablissement de nouvelles corrélations

1.Introduction

L'établissement de nouvelles corrélations pour la prédiction propriété a pour but d'atteindre une meilleure précision que celle obtenue dans les calculs précédents en utilisant les corrélations proposées.

A cet effet une panoplie de logiciels développés et commercialisés est de plus en plus utilisée dans ce domaine. Dans notre cas les outils informatiques utilisés sont les logiciels SIGMA.PLOT et MATLAB, qui appliquent l'algorithme de Marquadt Levenberg, basé sur la méthode des moindres carrés.

Dans ce contexte, deux approches ont été envisagées pour l'établissement des équations spécifiques au traitement des huiles algériennes afin d'estimer la masse molaire et l'indice de réfraction les variable explicative retenues sont des propriétés facilement mesurables au laboratoire à savoir la densité et la température d'ébullition.

La première orientation s'inspire des méthodes existantes et consiste d'une part à ajuster les modèles mathématiques testés et d'autre part à développer des corrélations par régression multiple non linéaire sur les valeurs expérimentales (fournie par la chromatographie).

La deuxième orientation envisagée permet d'élaborer de nouvelles méthodes de calcul des propriétés dans un souci de simplification de la méthode basée sur les règles de mélanges conventionnelles et ce par la réduction du nombre de termes dans l'équation d'additivité.

2.Ajustement des méthodes existantes

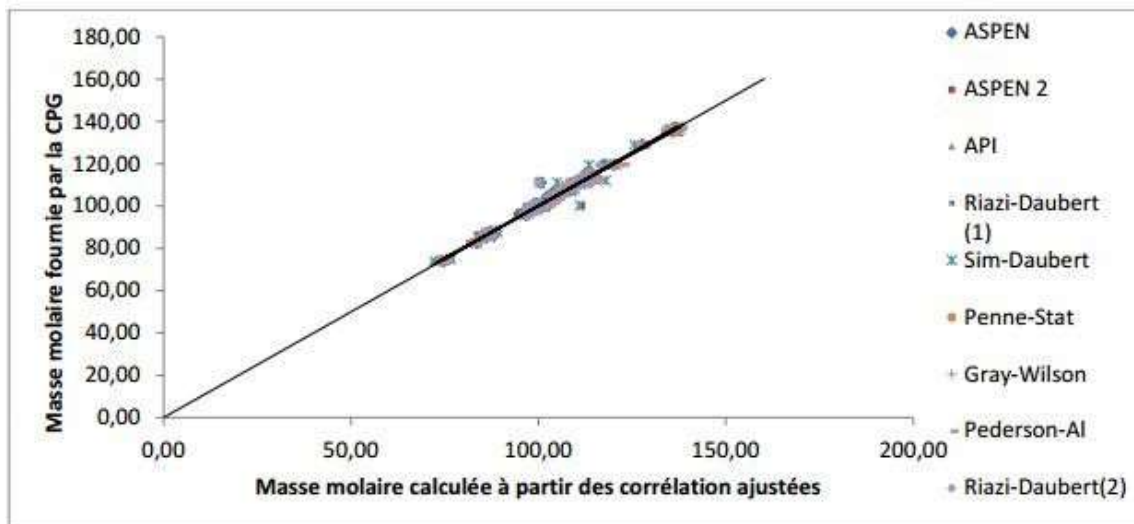
L'ajustement des corrélations consiste à introduire le modèle avec ses coefficients (a, b, c ...etc.) que le logiciel SIGMA PLOT ajuste de telle manière à trouver le nouveau paramètre (a*, b*, c*...etc.) qui minimisent est faible (modèle mathématique non complexe) et d'autre part l'écart par rapport à l'expérience est pour certaines le plus faible et pour d'autre le plus grand.

Cet ajustement a été établi pour les coupes étroites de type essence du pétrole brut algérien PBA1. Par la suit la même opération a été menée sur toutes les données relatives aux vingt-six coupes d'essences traitée.

Masse molaire

L'ajustement effectué en tenant compte de toutes les données relatives aux soixantequinze fractions, a fourni les résultats englobant les valeurs des nouveaux paramètres, le nombre d'itérations, les écarts moyens ainsi que les coefficients de corrélation partielle R_i^2 pour les différents modèles sont présentés dans le tableau VI.1.

La comparaison entre les masse molaires fournies par la CPG et celles obtenues avec les nouveaux paramètres et les écarts moyens calculés pour chaque corrélation ajustés sont représentées Sur les figures VI.1 et VI.2.



Figures VI.1 : Comparaison entre la masse molaire calculée à partir des corrélations ajustées et celle fournie par la CPG

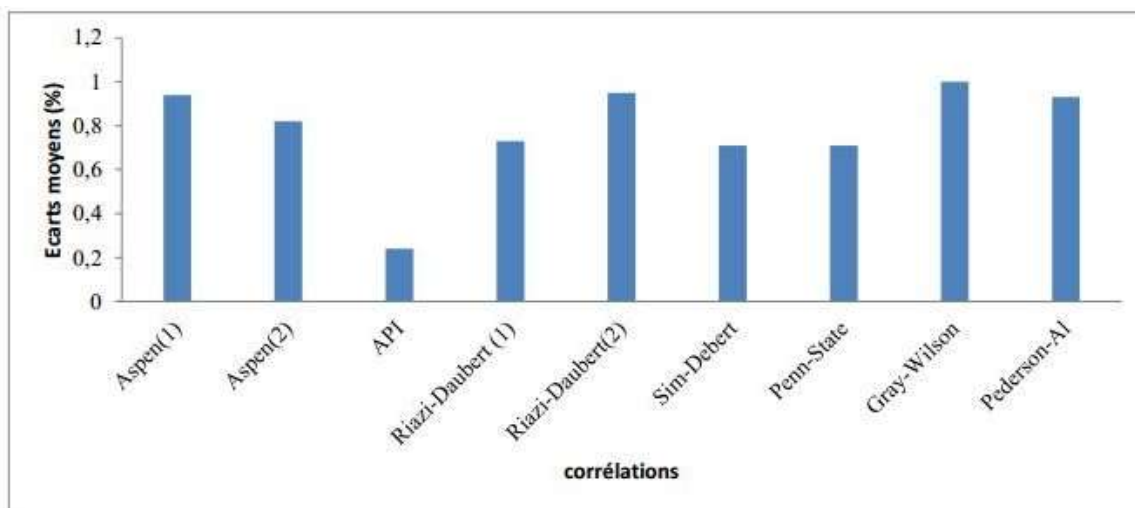


Figure VI.2 : Représentation graphique des écarts moyens des corrélations ajustées de la masse molaire

Interprétation

L’ajustement des modèles retenus a permis une nette amélioration de leur précision. On remarque une faible dispersion du nuage des points, les écarts moyens ont été nettement améliorés aussi bien pour les corrélations ayant fournies les plus faibles écarts, que celles qui ont données les écarts les plus élevés. Dans l’ensemble ces écarts ne dépassent pas 1,00%. Toutefois la corrélation de Riazi-Daubert (2) est la plus recommandée, son algorithme a convergé très rapidement et a fourni de bons coefficients de corrélation (égale à 1) pour le modèle proposé par cet auteur.

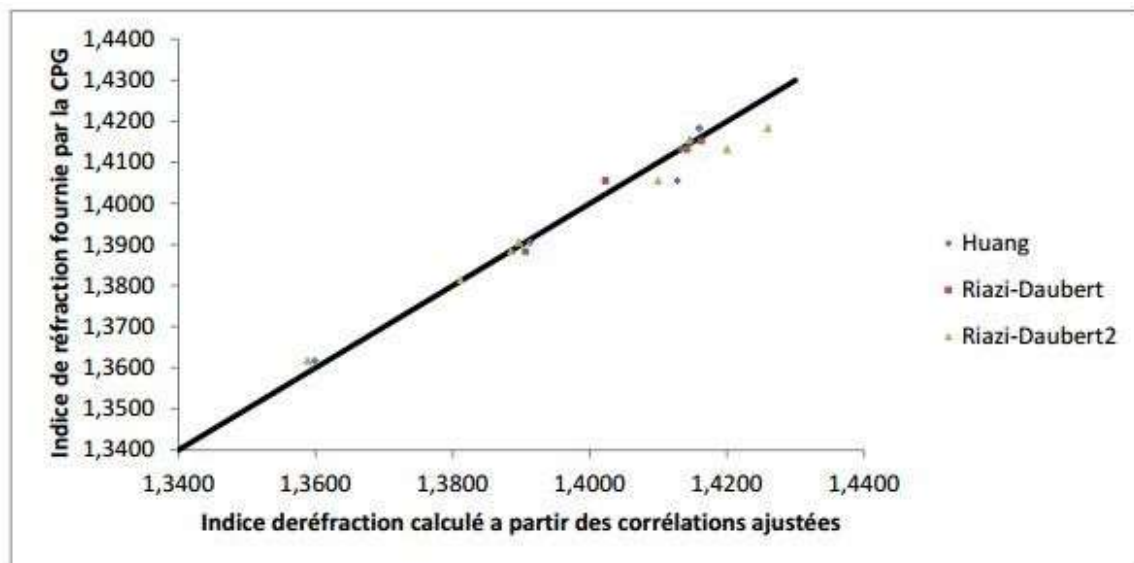
Indice de réfraction

Les résultats des ajustements effectués, englobant les valeurs des nouveaux paramètres, le nombre d'itérations, les écarts moyens ainsi que les coefficients de corrélation partielle R_i^2 pour les différents modèles sont présentés dans le tableau VI.1.

Tableau VI.1 : Résultats de l'ajustement des corrélations de l'indice de réfraction

	$n_D^{20}-1$	$n_D^{20}-2$	$n_D^{20}-3$
a*	0.1939, $R_i^2=0,9999$	0.1031, $R_i^2=0,9999$	0.0077, $R_i^2=1,0000$
b*	0.0737, $R_i^2=0,9999$	0.1620, $R_i^2=0,9999$	-0.0013, $R_i^2=1,0000$
c*	0.7636, $R_i^2=0,9991$	0.5846, $R_i^2=0,9998$	1.5588, $R_i^2=1,0000$
d*	-	-	0.0010, $R_i^2=1,0000$
e*	-	-	0.3816, $R_i^2=1,0000$
f*	-	-	-0.6934, $R_i^2=0,9999$
Emoy _{corél} (%)= 6,77 Emoy _{corél ajusté} (%)= 1,2 Nombre d'itérations= 89		Emoy _{corél} (%)= 15,39 Emoy _{corél ajusté} (%)= 0,9 Nombre d'itérations= 96	
		Emoy _{corél} (%)= 34,74 Emoy _{corél ajusté} (%)= 0,7 Nombre d'itérations= 16	

Sur les figures VI.3 et VI.4 sont représentées respectivement la comparaison des indices de réfraction fournis par la CPG et ceux obtenue avec les nouveaux paramètres et les écarts moyens calculés.



Figures VI.3 : Comparaison entre l'indice de réfraction calculée à partir des corrélations ajustées et celle fournie par la CPG

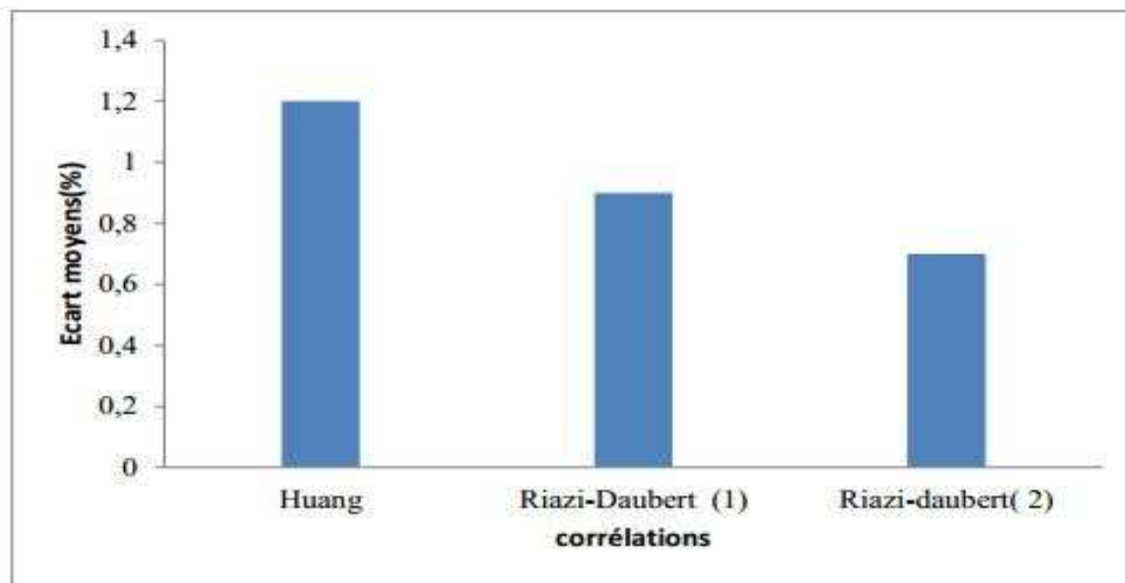


Figure VI.4 : Représentation graphique des écarts moyens des corrélations ajustées de l'indice de réfraction

Interprétation

L'ajustement des corrélations pour l'indice de réfraction retenue sur l'ensemble des données a permis une bonne précision de ces dernières, ceci est bien illustré sur la présentation graphique figure VI.1, avec des points bien proches de la première bissectrice, traduisant ainsi de faibles écarts par rapport aux données expérimentales (fournies par la CPG).

3. Régression multiple

La régression multiple linéaire et non linéaire consiste à introduire le modèle proposé avec ses paramètres (a, b, c...etc.) initialisés. Le logiciel effectue plusieurs itérations avant de trouver les coefficients (a, b, c...etc.) qui donnent le meilleur lissage entre les valeurs expérimentales et celles données par la corrélation proposée.

Les régressions multiples ont été effectuées sur l'ensemble des données (soixante-quinze fractions de type naphta)

3.1. Régression multiples non linéaire

Le modèle mathématique proposé et présenté ci-dessous, s'inspire de celui de RIAZIDAUBERT (modèle 2) pour les deux propriétés étudiées.

$$P = a \cdot \exp(b \cdot \theta_1 + c \cdot \theta_2 + d \cdot \theta_1 \cdot \theta_2) \cdot \theta_1^e \cdot \theta_2^f \tag{53}$$

- P : propriété étudiée (Masse molaire, Indice de réfraction)
- θ_1 et θ_2 : variables explicatives correspondant respectivement à la T_{eb} (°R) et la SpGr
- a, b, c, d, e, f et g : constantes à déterminer pour chaque propriété étudiée

Les résultats des régressions non linéaires, englobant les valeurs des constantes, le nombre d'itérations ainsi que les coefficients de corrélation partielle R_i^2 aussi bien pour la masse molaire que pour l'indice de réfraction, sont présentés ci-après dans le tableau VI.4.

Tableau VI.2 : Résultats donnés par SIGMA PLOT lors de la régression multiple sur l'ensemble des données

M*		n _D ²⁰ *	
a	56,8245 Ri ² =1,0000	1,421 Ri ² =1,0000	
b	0,0022 Ri ² =0,9998	-0,00003 Ri ² =0,9998	
C	-0,7885 Ri ² =0,9979	0,1042 Ri ² =0,9979	
D	889260 Ri ² =0,9998	0,0004 Ri ² =0,9998	
E	0,0057 Ri ² =0,9999	-0,0414 Ri ² =0,9999	
F	1,2958 Ri ² =0,9999	0,0046 Ri ² =1,0000	
Emoy nouvelle corrél (%)= 0,93 Nombre d'itérations= 20		Emoy nouvelle corrél (%)= 0,79 Nombre d'itérations= 17	

Les valeurs des masses molaires et des indices de réfraction estimées par les nouvelles corrélations élaborées ont été comparées aux résultats fournis par la technique de la chromatographie en phase gazeuse. Cette comparaison est illustrée sur la figures VI.5 et VI.6.

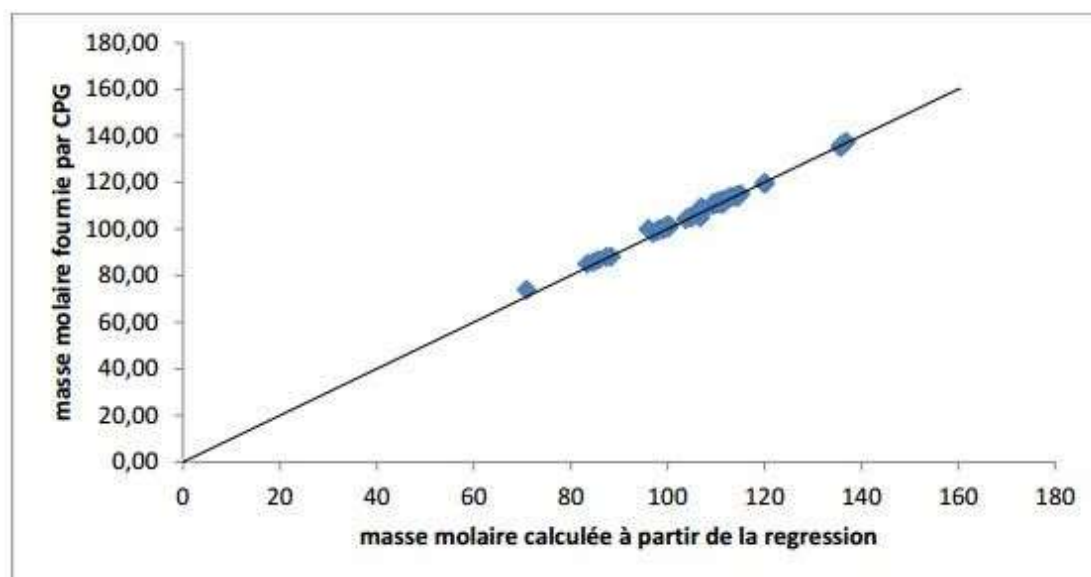


Figure VI.5 : Comparaison entre la masse molaire calculée à partir de la régression et celle fournie par la CPG

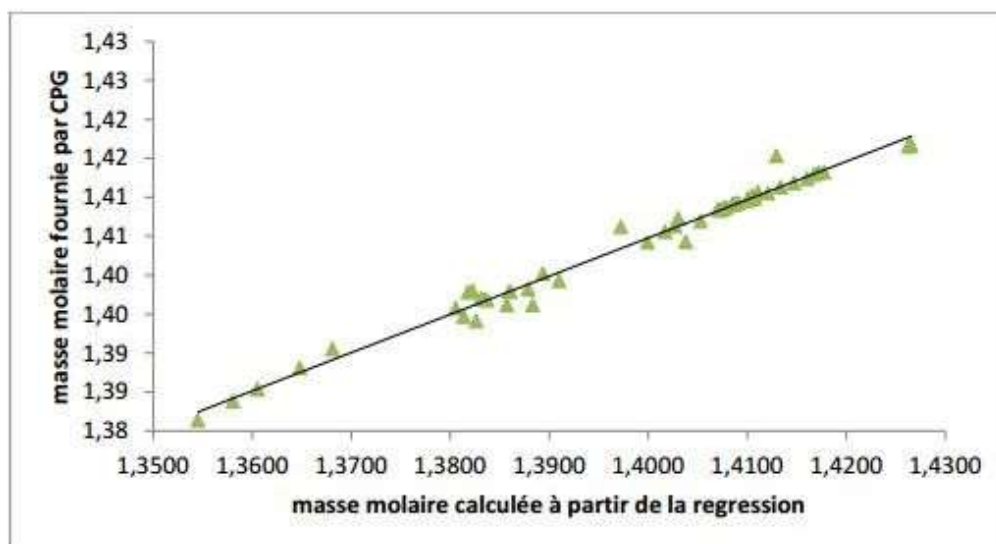


Figure VI.6 : Comparaison entre l'indice de réfraction calculé à partir de la régression et celle fournie par la CPG

Interprétation

Les deux nouvelles corrélations proposées pour estimer la masse molaire et l'indice de réfraction des coupes pétrolières de type naphta, ont fournis des valeurs très proches de celles obtenues par l'expérience (C G) avec des écarts moyens respectivement de 0,93% et 0,79%. En effet, il est à constater sur les figures VI.5 et VI.6, que les points se rapprochent intimement de la première bissectrice. De même que pour l'expérience mathématique proposée (forme exponentielle), le logiciel utilisé a convergé rapidement (nombre minimum d'itération) et a trouvé des constantes avec de bons coefficients de corrélations partiels.

3.2.Régression multiple linéaire

Des regroupements des composés présents dans les coupes naphta ont été effectués, pour former dans un premier cas quatre (4) groupes et dans le deuxième cas quarantaine de groupes de composés ou pseudo composés. L'équation d'additivité se retrouve ainsi réduite à quatre (04) puis à une quarantaine (44) de termes au lieu de (1301) initiaux correspondant aux différents constituants présents dans une coupe naphta.

Pour le premier cas nous avons regroupé tous les constituants appartenant à la même famille chimique, pour la masse molaire les iso paraffines et les n-paraffine ont été regroupées ensemble.

Dans le deuxième cas, pour former les quarante groupes, nous avons pris le plus grand soin de regrouper les constituants à même nombre d'atomes de carbone appartenant à la même famille chimique. Les teneurs des quarante groupes formés sont données en annexe n°3.

Une fois cette opération terminer, des régression multiples linéaires sur les teneurs des groupes précédents formés, ont permis d'établir les coefficients de régression propres à chaque groupe et à chaque propriété

Le modèle mathématique proposé ce cas est le suivant :

$$P = \sum x_i \cdot a_i \quad (54)$$

P : propriété étudiée (Masse molaire, indice de réfraction)

x_i : teneur en % molaire pour chaque groupe formé

a_i : constantes à déterminer pour chaque groupe formé

L'outil informatique utilisé à étape est le MATLEB. En effet le logiciel SIGMA PLOT fait des régressions sur un nombre maximal de 25 variables explicatives.

Les valeurs des constantes ainsi que les écarts moyens obtenus sont regroupés dans les tableaux VI.4 et VI.5 pour les deux cas de figures envisagés.

Tableau VI.3 : Paramètres des nouvelles corrélations établies par régression multiple (cas des quatre pseudos composés)

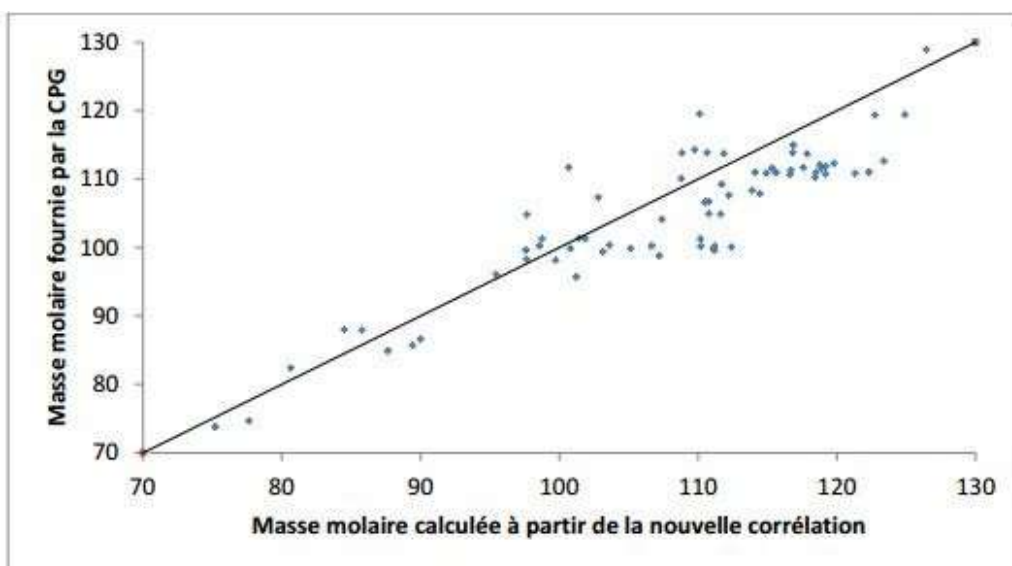
	M_1^*	$n_D^{20} \cdot 1^*$
a1	0,6713	0,0132
a2	1,3789	0,0137
a3	3,2888	0,0145
a4	-	0,0162
	$Emoy_{nouvelle\ corrél} = 4,54$	$Emoy_{nouvelle\ corrél} = 0,89$

Tableau VI.4 : Paramètres des nouvelles corrélations établies par régression multiple (cas des quarante-quatre pseudos composées)

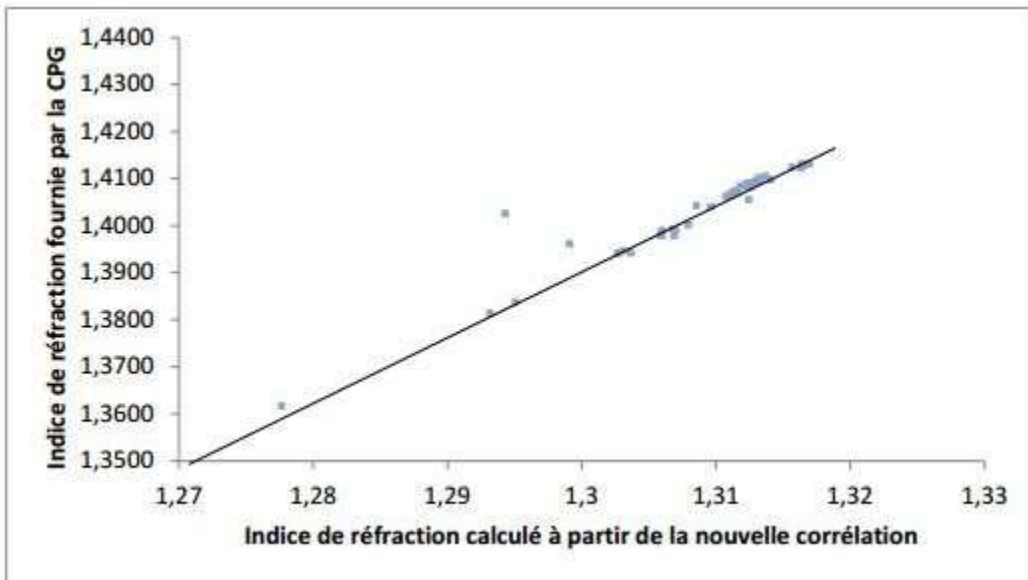
	M^*	n_D^{20}
a1	14,5	0,0000
a2	0,00	0,0000
a3	0,00	0,0000
a4	2,80	0,0000
a5	0,00	0,0000
a6	0,00	0,0000
a7	1,00	0,0000
a8	0,00	0,0000
a9	0,00	0,0000
a10	0,50	0,0156
a11	15,8	0,0076
a12	0,00	0,0000
a13	-0,10	0,0000
a14	1,00	0,0185
a15	10,7	0,0085
a16	-1,40	-0,0612
a17	6,50	0,0000
a18	-16,0	0,0156
a19	-2,50	0,0151
a20	16,4	0,0112
a21	-15,3	0,0228
a22	10,2	0,0238
a23	-15,70	0,0158
a24	-44,30	0,0029
a25	7,40	0,0020
a26	23,70	0,0096
a27	27,10	0,0138
a28	-354,80	0,0268

a29	776,80	0,0108
a30	4832,70	0,0173
a31	-660,10	0,0056
a32	-441,60	0,0244
a33	-7559,50	0,0018
a34	-	0,0476
a35	-	-0,0471
a36	-	-0,0676
a37	-	0,0000
a38	-	0,1126
a39	-	0,0000
a40	-	0,0000
a41	-	0,0000
a42	-	0,0000
a43	-	0,0000
a44	-	0,0000

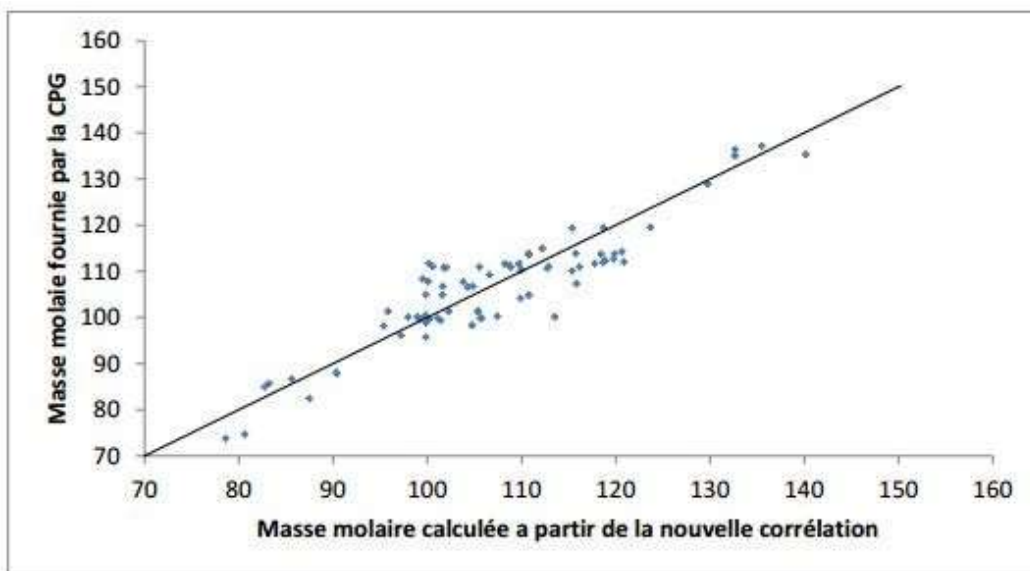
Les courbes illustrées sur les figures VI.7, VI.8, VI.9 et VI.10 présentent la comparaison entre la masse molaire et l'indice de réfraction estimés par les nouvelles corrélations et les résultats fournis par la technique de la chromatographie en phase gazeuse.



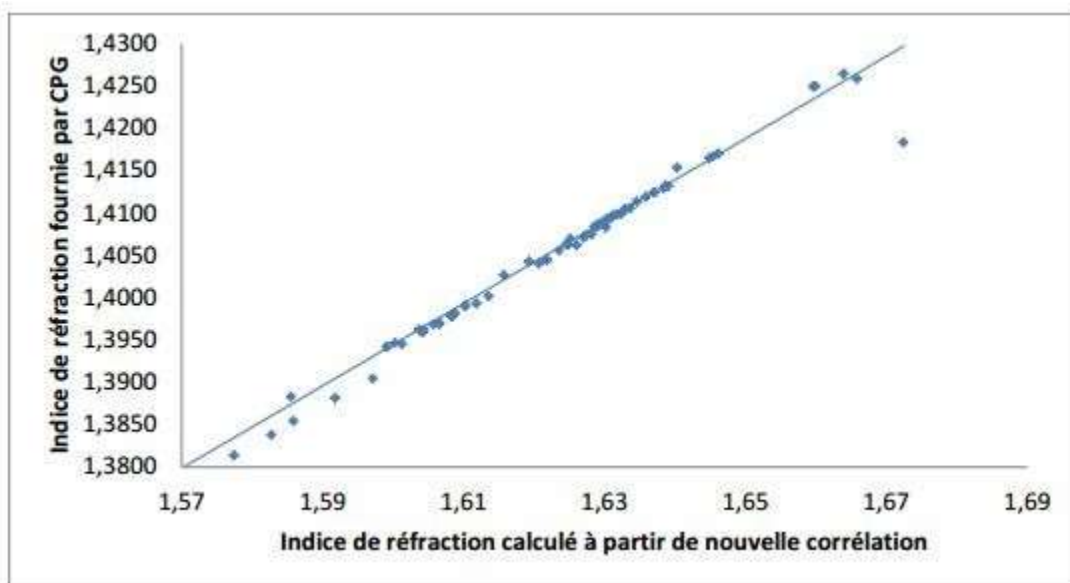
Figures VI.7 : Comparaison entre la masse molaire calculée à partir de la nouvelle corrélation et celle fournie par la CPG (par famille chimique)



Figures VI.8 : Comparaison entre l'indice de réfraction calculée à partir de la nouvelle corrélation et celle fournie par la CPG (par famille chimique)



Figures VI.9 : Comparaison entre la masse molaire calculée à partir de la nouvelle corrélation et celle fournie par la CPG (par famille chimique et par nombre de carbone)



Figures VI.10 : Comparaison entre l'indice de réfraction calculée à partir de la nouvelle corrélation et celle fournie par la CPG (par famille chimique et par nombre de carbone)

Interprétation

Les courbes citées ci-dessus montrent qu'une plus forte dispersion de la première bissectrice est obtenue pour la masse molaire dans le cas où la fraction pétrolière est considérée composée de trois pseudo composées (une paraffine, une naphène et aromatique). Les écarts obtenus sont satisfaisants pour les corrélations proposées à l'exception de M1 qui a fourni le plus grand écart moyen. En effet, plus le nombre pseudo composés des fractions pétrolières est relativement important, mieux sont estimées leurs propriétés moyennes.

Conclusion

Conclusion

Au terme de ce travail, différents résultats ont été obtenus.

En effet la mise en œuvre à appliquer à un pétrole brut algérien, a permis d'avoir une idée sur le comportement global de ce dernier. Ce pétrole se classe dans la catégorie des hydrocarbures légers. Les valeurs de sa tension de vapeur et son point d'éclair, indiquant qu'il renferme une proportion en composés légers importante ce qui est évaluée à 33.75% en poids (37.15% en volume) de la charge du brut algérien.

L'analyse chromatographique détaillée des différentes fractions pétrolières de type essence a révélé une tendance paraffinique de ces dernières. Cette analyse a montré l'apport de la technique de la chromatographie en phase gazeuse dans la caractérisation de ce type de coupes. Outre les avantages que présente cette technique tels que l'analyse fine et la faible précision à la totalité des propriétés physico-chimiques, permettant ainsi un gain de temps et une réduction des coûts.

L'estimation des propriétés traitées par les corrélations proposées dans la littérature, a permis d'une part de comparer les résultats à ceux fournis par la CPG et d'autre part de recommander pour chaque propriété la méthode qui a donné la plus faible écart .

De ce fait et dans le cas de la masse molaire les corrélations de Riazi-Debert, Gray- Wilson et Aspen1, Pederson-Al, Riazi-Debert1, et Sim-Debert, Penne-Stat sont les plus recommandées. Concernant l'indice de réfraction, la corrélation retenue est celle de Lipkin- Martin et de Huang.

L'ajustement des modèles retenus a amélioré nettement la prédiction des propriétés. Les écarts moyens ont été diminués de plus de moitié.

Toute fois les corrélations de Riazi Daubert 2 ajustées sont les plus recommandées.

Les nouvelles méthodes inspirées des modèles existants ont fournis également des écarts moyens acceptables de l'ordre de 0.93% et 0.79% pour la masse molaire et l'indice de réfraction respectivement.

Les nouvelles méthodes de calcul des propriétés à partir des données chromatographique élaborées dans un but de réduire le nombre de termes dans l'équation

d'additivité ont données des écarts satisfaisants surtout dans le cas où la fraction pétrolière est considéré constituée d'une quarantaine de pseudo composé. Au faite ces méthodes établies constituent un premier essai qui a permis d'établir la méthodologie à suivre pour l'élaboration de ce type de corrélations.

En perspective, nous proposons comme suite à ce travail les points suivants :

- Étendre cette procédure sur l'autre coupe essence issues de la distillation des pétroles bruts et condensat de densités diverses, notamment aux coupes issues des opérations de transformations moléculaires (reforming cracking, isomérisation etc...)
- Tester les nouvelles corrélations proposées sur d'autres coupes essence.

Traiter d'autres propriétés présentant un intérêt primordial pour ce type de coupes telles que la tension de vapeur, le point d'aniline etc....

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

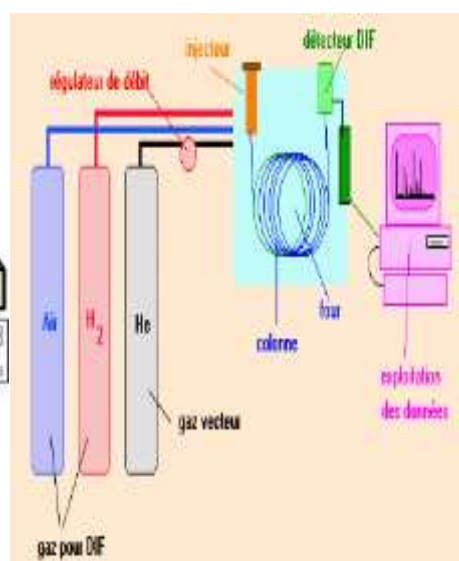
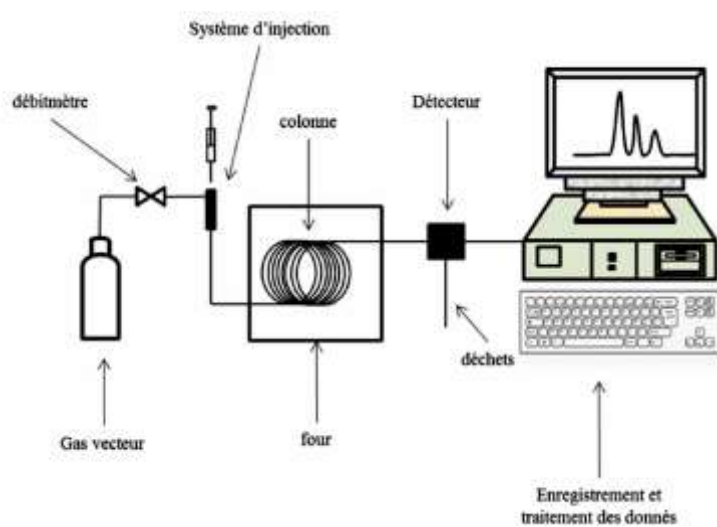
- [1] : Document de Centre de Recherche et Développement (rapport de stage 2013).
- [2] : X .Normand, Leçons sommaires sur l'industrie du Raffinage du pétrole, Tome1, éditions Technique Paris (1977).
- [3] :C.E Chitour, raffinagedu pétrole, tome 1,ed OPU 1983.
- [4] :p.Wuihtier, Raffinage et Génie chimique, tome 1, édition technique, Paris (1972).
- [5] : F-Souahi, contribution à l'étude physico-chimique des pétroles bruts et des fractions pétrolières.Comparaison des méthodes expérimentales et empiriques aux méthodes numériques élaborées. Thèse de doctorat ENP 2001.
- [6] :J.P.Wauquier, raffinage du pétrole, Tome1, Edition Techniques, Paris(1994).
- [8] J.C-Guibet : Carburant et moteurs, Tome (1) Ed. Technique 1997.
- [9] C.E- Chitour : R C.E- Chitour : Raffinage du pétrole, les propriétés physiques des hydrocarbures et des fractions pétrolières. Ed.OPU 1999.
- [10] :C.E Chitour, raffinagedu pétrole, tome 1,ed OPU 1983.
- [11] C.E- Chitour : corrélation sur les propriétés physique-chimiques des fluides pétroliers.séminaire ENP/CRD-SH Alger2000.
- [12] :J .Tranchant « Manuel Pratique de chromatographie en phase Gazeuse » , Editions Masson ,Paris(2004).
- [13] :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 doctorat, 2004.
- [14] :V.Proskourikov et A.Drabkine, chimie du pétrole et des gaz, Ed Mir, Moscou 1981.
- [15] :K.Mezaache, Caractérisation des fractions pétrolières au moyen de méthodes expérimentales et corrélatives. Thèse d'ingénieur d'état 2006

ANNEXE

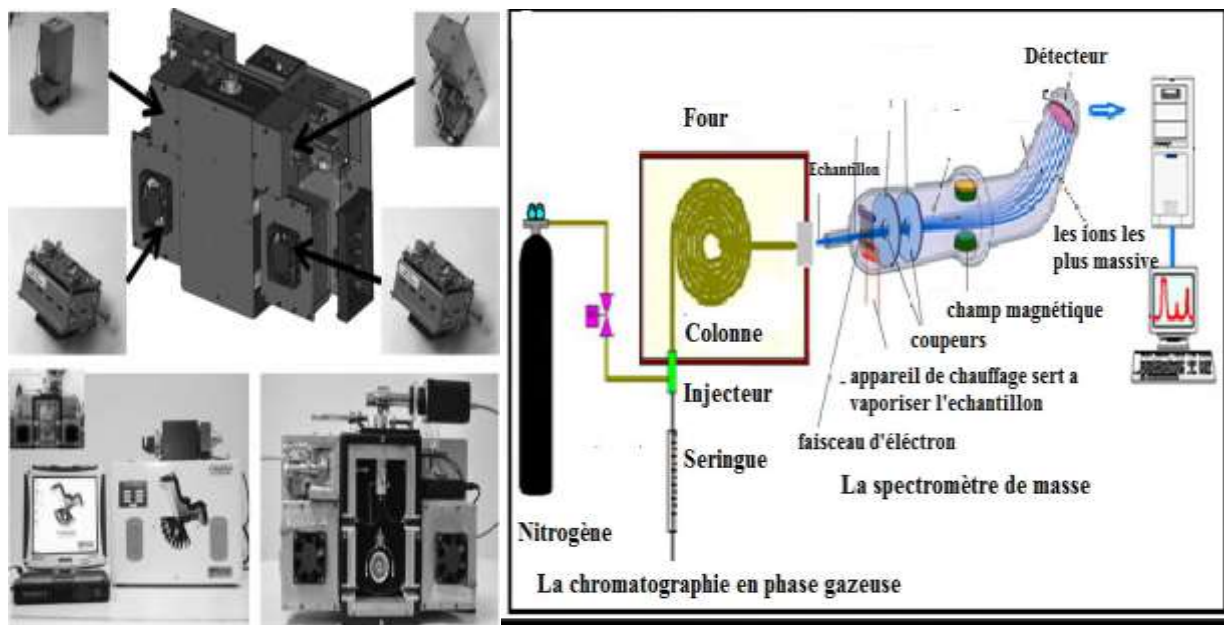
CPG GAS SECS GROUPEMENT TIMIMOUN								
N° Bouteilles	P1-1	P1-2	P1-3	P1-4	P2-1	P2-2	P3-1	P3-2
Field	PUITS# 001				PUITS# 003		PUITS# 004	
Date de Réception	18/07/2021							
Date Analyse	23/07/2021	24/07/2021	25/07/2021	26/07/2021	27/07/2021	28/07/2021	29/07/2021	30/07/2021
Constituants	% Molaire							
N2	4,953	2,997	2,983	4,16	2,14	4,376	4,378	3,307
CO2	6,083	6,165	6,502	6,213	4,255	4,017	4,08	4,121
C1	86,263	88,000	87,757	86,931	89,216	87,316	88,086	89,085
C2	2,306	2,381	2,329	2,265	3,357	3,282	2,703	2,730
C3	0,236	0,255	0,256	0,243	0,716	0,690	0,526	0,533
iC4	0,042	0,049	0,039	0,046	0,083	0,083	0,061	0,063
nC4	0,034	0,036	0,032	0,028	0,082	0,079	0,050	0,051
neo C5	0,014	0,016	0,026	0,029	0,031	0,033	0,026	0,028
iC5	0,021	0,025	0,022	0,024	0,035	0,036	0,027	0,028
nC5	0,028	0,036	0,032	0,036	0,044	0,046	0,032	0,039
i-C6	0,016	0,02	0,015	0,016	0,025	0,026	0,019	0,001
nC6	0,000	0,013	0,001	0,001	0,002	0,002	0,001	0,014
iC7	0,000	0,001	0,006	0,008	0,014	0,014	0,011	0,000
nC7	0,000	0,006	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Total	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000
PROPRIETES DU GAZ REEL								
M,(g/mole)	18,65	18,64	18,71	18,76	18,32	18,51	18,35	18,24
Z mél (t2,p2)	0,998	0,998	0,997	0,997	0,998	0,998	0,998	0,998
d (t2,p2)	0,645	0,645	0,647	0,649	0,634	0,64	0,635	0,631
p (t2,p2),(Kg/m3)	0,79	0,790	0,793	0,795	0,777	0,785	0,778	0,773
P CAL SUP, (MJ/m3)	35,47	35,37	35,19	34,85	37,06	36,27	35,89	36,28
(Kg/m3)	8472,37	8448,66	8406,12	8323,68	88511,1	8662,6	85872,8	8666,0
P CAL INF, (MJ/m3)	31,97	31,88	31,72	31,41	33,42	32,71	32,36	32,71
(Kg/m3)	7636,08	7614,86	7576,12	7501,82	7982,24	7812,28	7728,62	7812,51
INDICE DE WOBBE (MJ/m3)	44,17	44,05	43,75	43,26	46,55	45,33	45,05	45,68
(Kg/m3)	10549,53	10520,72	10449,64	10331,87	11117,54	10826,49	10759,85	10911,44
CPG GAS SECS (C1-----C5)								
N° Bouteilles	P001	P002	P003	P004	P005	P006	P007	P008
Field	PUITS# 005							
Date de Réception	18/07/2021							
Date Analyse	23/07/2021	24/07/2021	25/07/2021	26/07/2021	27/07/2021	28/07/2021	29/07/2021	30/07/2021
Constituants	% Molaire							
N2	1,612	6,076	1,058	1,17	0,586	1,187	1,186	1,591
CO2	13,928	12,753	11,396	12,262	13,323	14,722	17,195	17,194
Methane	82,711	80,64	85,483	84,781	84,313	84,000	81,512	80,91
Ethane	1,530	0,086	1,665	1,571	1,487	0,074	0,074	0,277
Propane	0,124	0,070	0,154	0,130	0,141	0,015	0,013	0,028
iC4	0,039	0,048	0,046	0,035	0,035	0,000	0,000	0,000
nC4	0,024	0,034	0,023	0,018	0,052	0,000	0,013	0,000
neo C5	0,011	0,03	0,101	0,01	0,025	0,000	0,000	0,000
iC5	0,011	0,012	0,038	0,014	0,029	0,002	0,002	0,000
nC5	0,008	0,021	0,035	0,01	0,000	0,000	0,005	0,000
Total	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000
PROPRIETES DU GAZ REEL								
M,(g/mole)	20,42	20,20	19,75	19,91	20,16	20,32	21,02	21,04
Z mél (t2,p2)	0,9976	0,9978	0,9976	0,9976	0,9975	0,9976	0,9975	0,9976
d (t2,p2)	0,7066	0,6987	0,6832	0,6888	0,6975	0,7029	0,7272	0,7281
p (t2,p2),(Kg/m3)	0,8659	0,8562	0,8373	0,8441	0,8547	0,8614	0,8911	0,8922
P CAL SUP, (MJ/m3)	32,52	32,027	33,881	33,323	33,191	31,816	30,898	30,702
(Kg/m3)	7766,11	7649,403	8092,342	7959,062	7927,45	7599,23	7379,963	7332,982
P CAL INF, (MJ/m3)	29,29	28,862	30,530	30,022	29,904	28,647	27,82	27,642
(Kg/m3)	6996,77	6893,564	7292,051	7170,582	7142,472	6842,105	6644,804	6602,178
INDICE DE WOBBE(MJ/m3)	38,68	38,314	40,989	40,15	39,741	37,949	36,235	35,981
(Kg/m3)	9238,86	9151,24	9790,099	9589,731	9491,957	9063,855	8654,493	8594,015



Les composants de la CPG

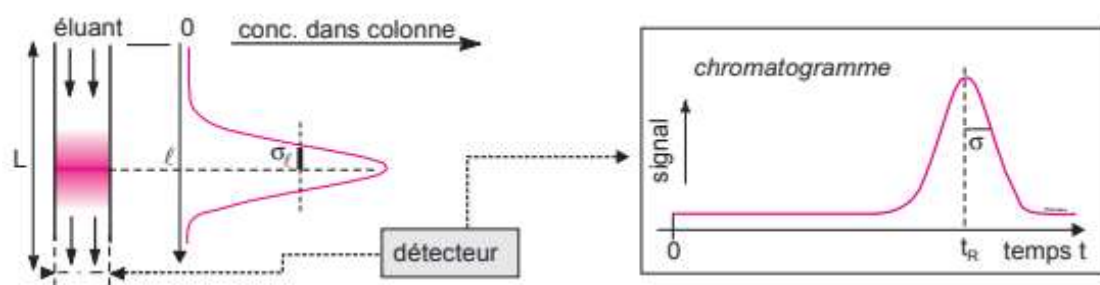


prince de l'analyse par chromatographie.



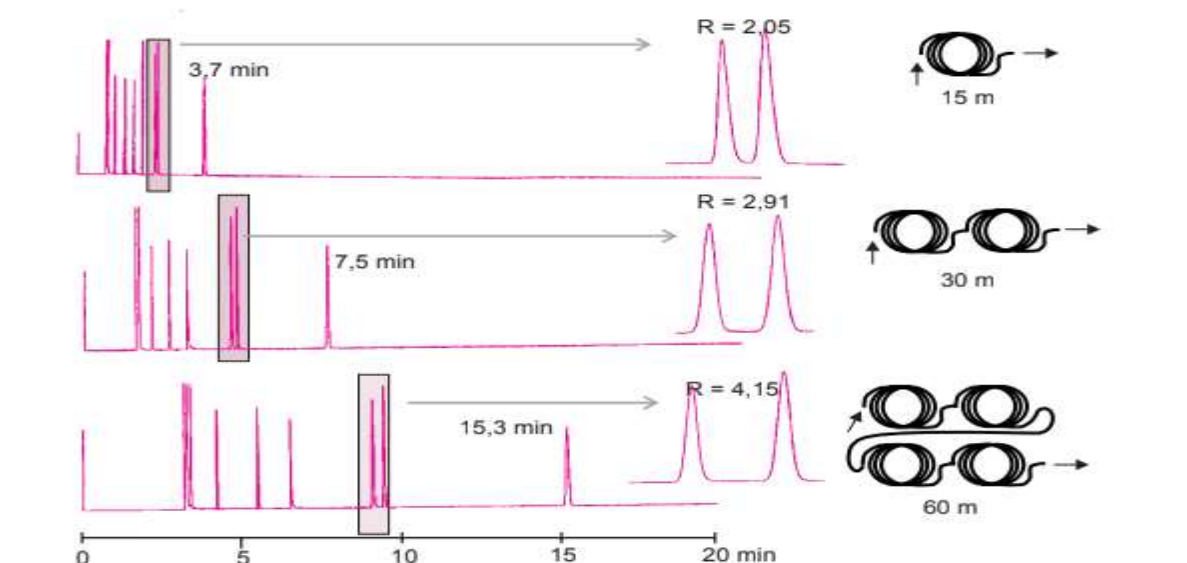
Injecter le produit obtenu sur CPG

principe de l'analyse par CPG.

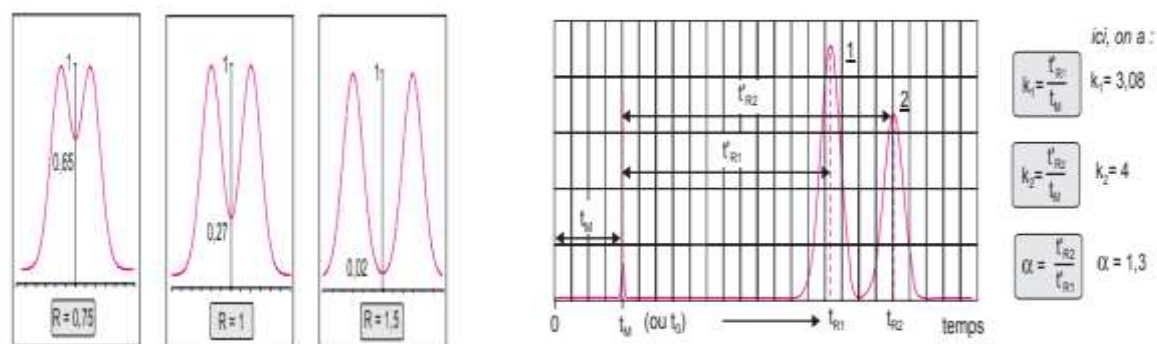


d'un soluté dans colonne et traduction sur la chromatogramme.

Dispersion

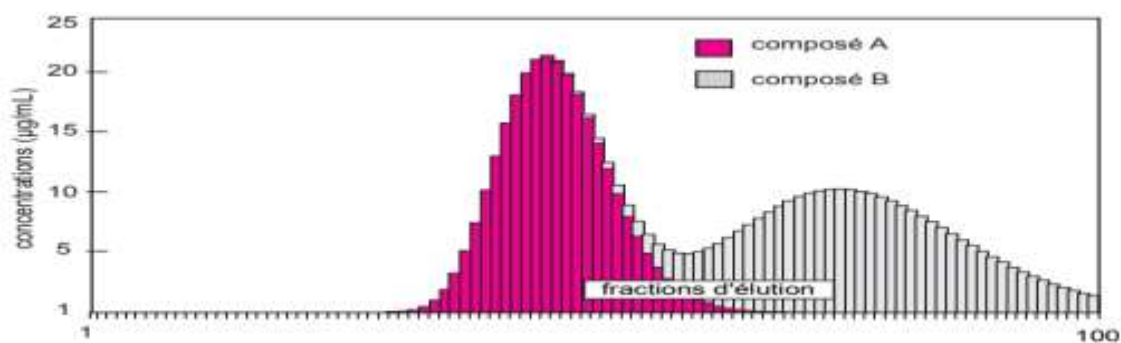
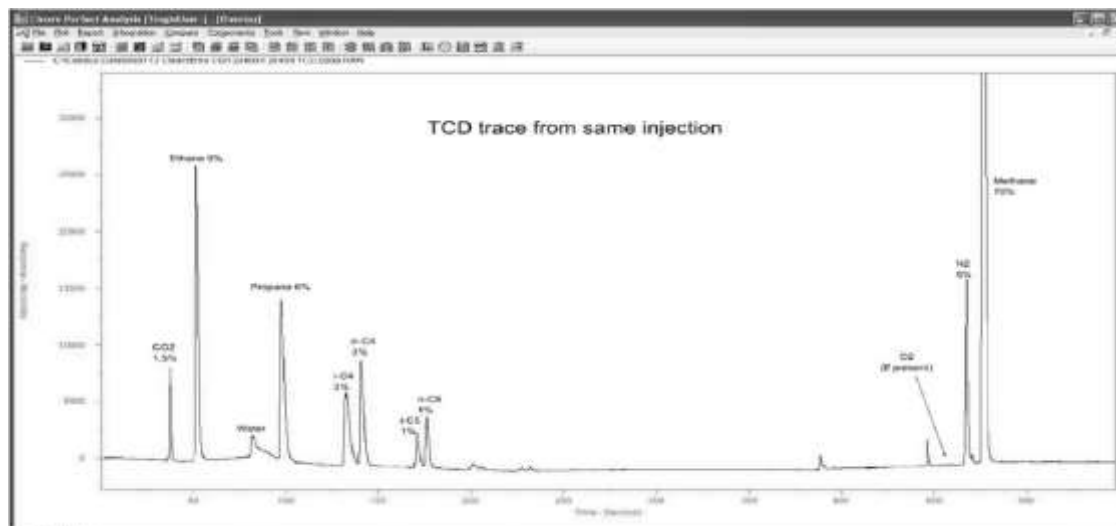


Effet de la longueur de la colonne sur la résolution.

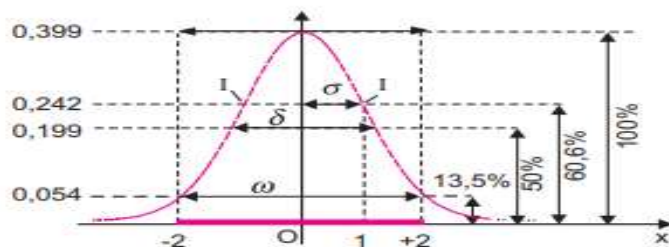


facteur de résolution

facteur de rétention et de séparation entre deux composés.



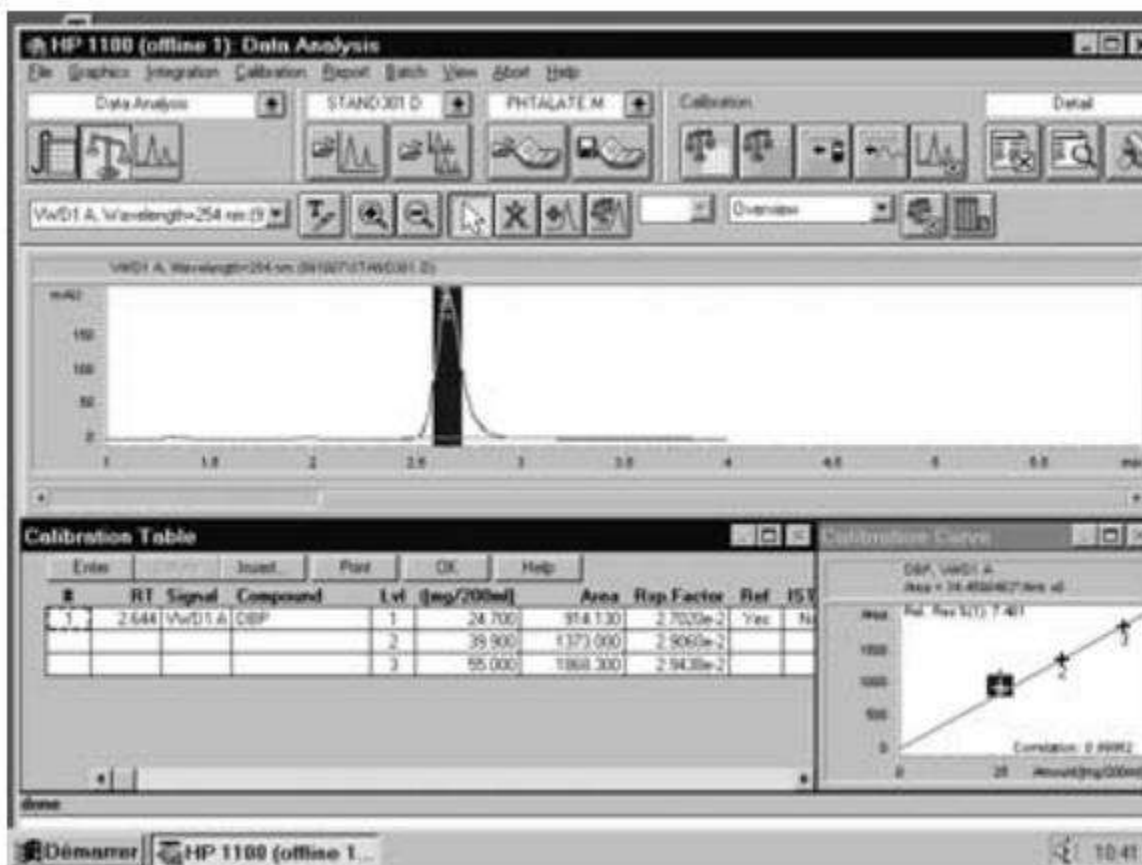
Prince de l'analyse par chromatographie.



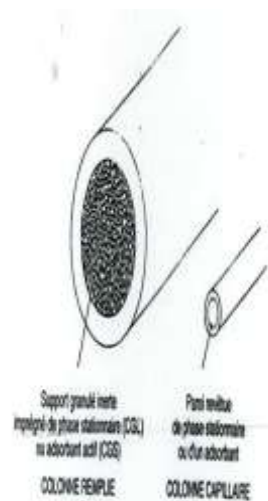
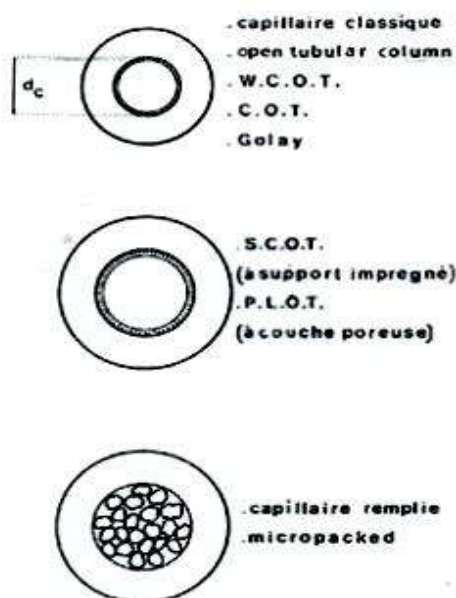
$$\begin{aligned} \delta &= 2,35 \sigma \\ \omega &= 4 \sigma \\ \omega &= 1,7 \delta \end{aligned}$$

l'aire comprise entre -2 et +2 vaut 95,4% de l'aire totale comprise entre la courbe et l'axe des x.

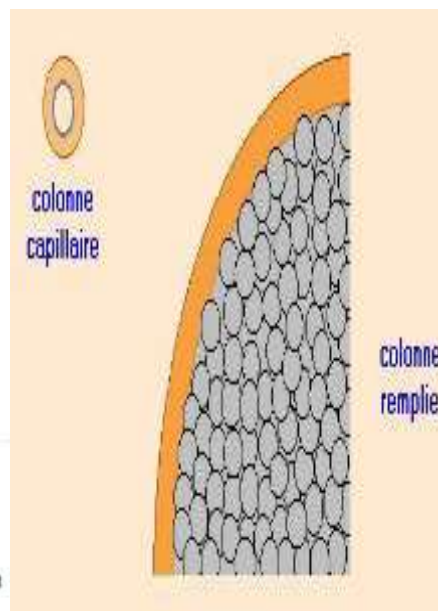
Caractéristiques d'un pic chromatographique idéal



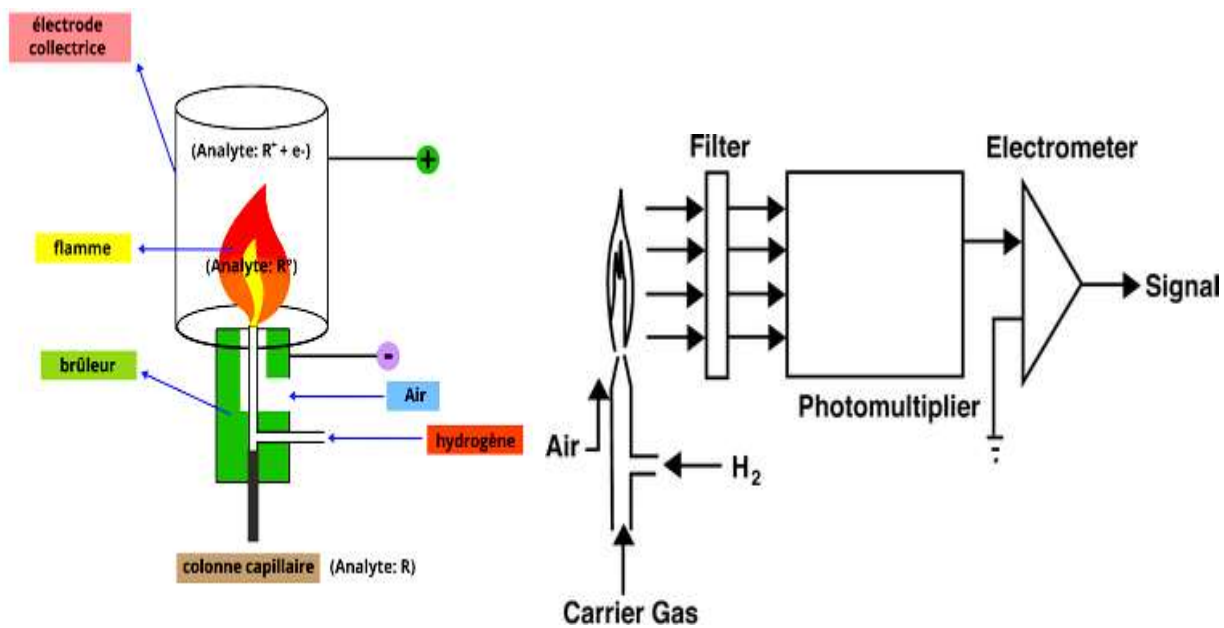
Interface d'un logiciel utile pour l'analyse chromatographique



— Comparaison des coupes d'une colonne remplie de 1/16 de pouce (2,2 mm ext.) et d'une colonne capillaire de 1/32 mm de diamètre intérieur.

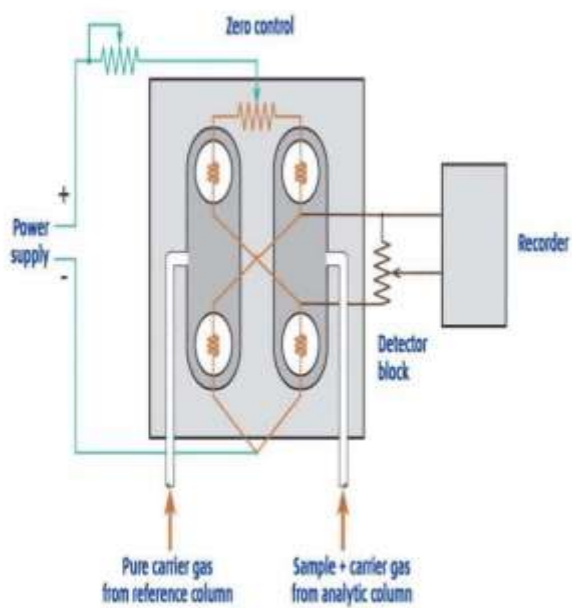


Colonne de CPG

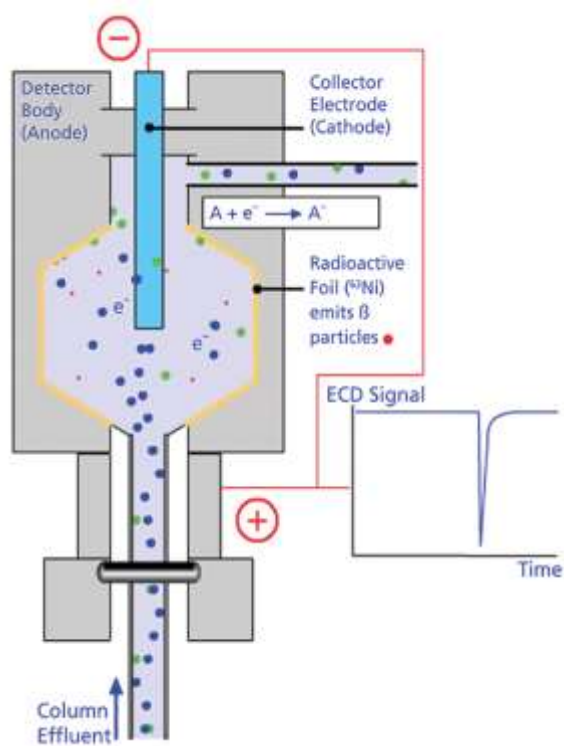


Détecteur à ionisation de flamme

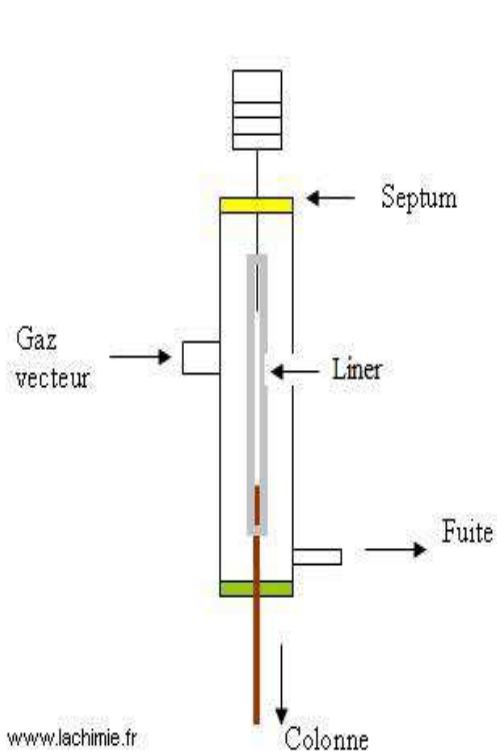
Thermal Conductivity Detector(TCD)-Non-destructive type



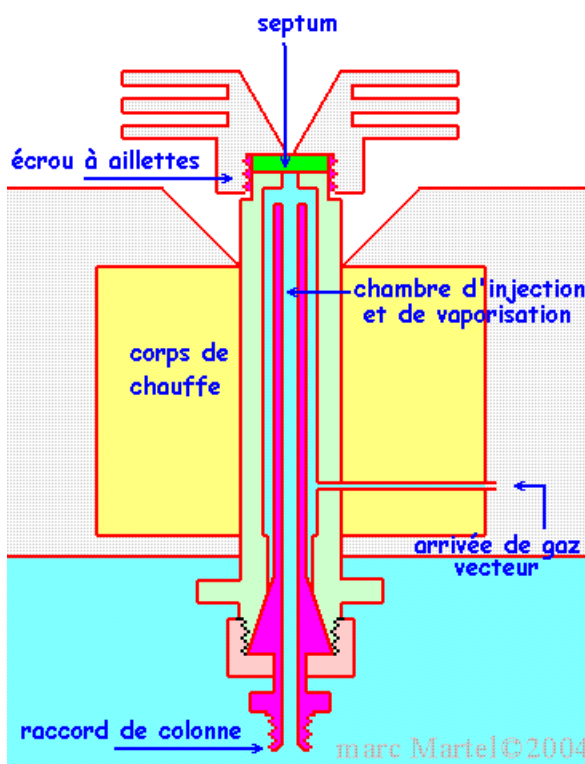
Détecteur TCD



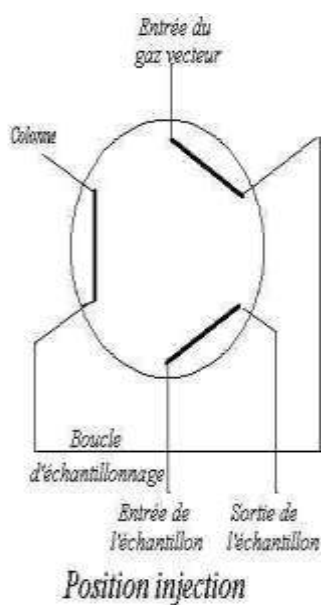
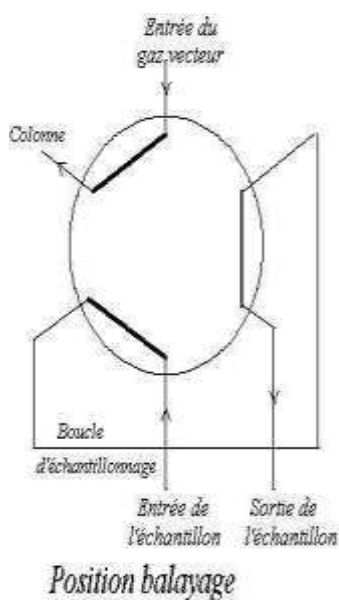
Détecteur ECD



injecteur : split/spliless



Chambre d'injection pour liquides ou solutions



vanne d'injection à six voies

Résumé :

Ce travail a consisté en la caractérisation des fractions pétrolières de type essence obtenues par fractionnement de différentes huiles algériennes au moyen de méthodes expérimentales et corrélatives.

La caractérisation expérimentale a pour objectif de montrer l'apport de la technique de la chromatographie en phase gazeuse dans la caractérisation de ce type de fraction.

En effet, a partir de la détermination de la composition chimique, il est possible d'accéder à toute les propriétés physico-chimiques.

L'utilisation des corrélations existantes et le développement de nouveaux modèles d'estimation des propriétés, permet de tester respectivement ces dernières et d'élaborer des applications spécifiques aux traitements des hydrocarbures algériens.

ملخص :

ألف هذا العمل في توصيف الكسور البترولية مثل البنزين التي حصلت عليها تجزئة النفط الجزائري من خلال مختلف الطرق التجريبية و المترابطة.

لإظهار مساهمة تقنية كروماتوغرافيا الغاز في توصيف أهداف توصيف التجريبية مثل هذا الكسر. في الواقع، من تحديد التركيب الكيميائي ، فمن الممكن للوصول إلى كافة الخصائص الفيزيائية والكيميائية باستخدام الارتباطات الموجودة و تطوير نماذج جديدة لتقدير خصائص، ويستخدم ل اختبار كل هذه و تطوير تطبيقات محددة لمعالجة النفط والغاز الجزائرية.

Abstract:

This work consists in characterizing the fractions of oil, such as gasoline, obtained by refining different Algerian oils, using experimental and correlative methods.

This experimentation aimed at showing the contribution of chromatography in characterizing this type of fractions.

In fact, trough the determination of the chemical composition, it's possible to get access to all the physicochemical properties.

The use of the existent correlations and the development of new models to estimate these properties allow us to test these correlations and to elaborate specific equations for processing the Algerian hydrocarbons.