

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE EPOPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ KASDI MERBAH OUARGLA

Faculté des sciences appliquées

Département de Génie des procédés



Mémoire

MASTER ACADÉMIQUE

Domaine : Sciences et Technologies.

Filière : Industries pétrochimiques.

Spécialité : Génie pétrochimique.

Présenté par :

LEBBOUZ Radjaa

Thème :

ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES DES PRODUITS PETROLIERS DES DIFFERENTES
RAFFINERIES EN ALGERIE : IDENTIFICATION ET ETUDE COMPARATIVE

Devant le jury composé de :

BACHA Oussama	M.C.A. (UKM Ouargla)	Président
BEN ABDESSELAM Soulef	M.C.A. (UKM Ouargla)	Examineur
ACHI Fethi	Pr. (UKM Ouargla)	Encadreur
BELKHELFA Hakim	M.R. (C.R.A.P.C.)	Co-encadreur

Année universitaire : 2022/2023

Dédicace

قال تعالى: {يرفع الله الذين آمنوا منكم

والذين أتوا العلم درجات} [سورة المجادلة: 11]

كلمات الشكر لن تكفي لأعبر عن مدى حبي وامتناني لكم. بفضل دعمكم اللامحدود، أصبحت

الشخص الذي أنا عليه اليوم، يا مصدر سعادتي وقوتي امي غاليتي واي عزيزي.

الى اخوتي (بلقيس، نجاح، يعقوب وأواب) أتم دعامتي القوية وكنفي الذي أستند عليه في أصعب

الأوقات. أنا ممتنة لأنكم كنتم دائماً هنا بجانبني، مشجعين وملهمين لتحقيق أحلامي.

الى زوج اخوتي (بلال) وأبنائها (يوسف وشمس)، أتم جزء لا يتجزأ من عائلتنا وأصبحتم جزءاً مهماً

في حياتي، شكراً لكم على كل ما تقدمونه وعلى السعادة التي تجلبونها إلى حياتنا.

الى أصدقائي، رسالة شكر وامتنان أرسلها لكم لوقوفكم بجانبني دوماً، فلو غبتم عن ناظري يوماً فأنتم

في القلب. أعدكم بأنني سأكون دائماً هنا لكم، كما أنتم هنا لي.

كنتم ربّ أخوة لي لم تُلذهم أمي.

الى استاذي المشرف بصفة خاصة، لقد كنت نعم القائد والمرشد، شكراً لمشاركتك معي خبرتك

ومعرفتك القيمة، كنت مصدر إلهام لي في السعي نحو التفوق، وأيضاً صديقاً ومثالاً يحتذى به،

كنت خير معلم.

والى كل من ساهم في تكويني عبر مراحل حياتي أهدي هذا العمل المتواضع.

لبوز رجاء

Remerciements

Tout d'abord je tiens à remercier **ALLAH** le tout puissant de m'avoir donné la santé, la volonté, le courage et la patience pour mener à terme ma formation et pourvoir réaliser ce travail de recherche et qui grâce à lui je suis arrivé à ce stade.

Les travaux de recherche qui font l'objet de ce mémoire ont été réalisés dans le **plateau technique en Analyses Physico-Chimiques (P.T.A.P.C)** de Ouargla, sous la direction du **Pr. ACHI Fethi** et la co-direction du **Dr. BELKHELFA Hakim**

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers les raffineries pour leur précieuse coopération et pour avoir généreusement fourni les échantillons nécessaires à la réalisation de mon projet de fin d'études.

Je tiens à remercier Monsieur **ACHI Fethi**, de m'avoir encadré, suivie avec intérêt l'avancement de mon travail. Je tiens également à le remercier pour son sérieux, sa droiture, ses qualités humaines ainsi que la confiance qu'il a placée en moi. Il m'a servi de guide tout au long de ce travail. Qu'il veuille bien accepter mes profondes reconnaissances pour l'aide et les conseils qu'il m'a prodigué.

Mes remerciements vont également au responsable de laboratoire (C.R.A.P.C) Monsieur **BELKHALFA Hakim** mon co-directeur de mémoire et tous les membres du centre qui m'ont ouvert les portes et qui ont tout mis à ma disposition pour me permettre de travailler dans les meilleures conditions.

Je remercie également Monsieur **Omar BERKANE** pour son aide à la partie pratique et toutes ses explications et conseils, alors merci beaucoup.

Je remercie également Madame **Halima DALI** pour son aide précieuse dans la partie expérimentale de mon projet. Sa présence et ses conseils éclairés ont été d'une valeur inestimable,

Je tiens à remercier les membres du jury Monsieur **BACHA Oussama**, et Madame **BEN ABDESSELAM Soulef** pour leur présence, pour leur lecture attentive de ce mémoire, ainsi que pour les remarques qu'ils m'adresseront lors de cette soutenance afin d'améliorer mon travail.

J'adresse également des remerciements à tous les Professeurs enseignants du département de Génie des procédés de l'université d de Kasdi Merbah de Ouargla.

Je souhaite remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin ou de prêt pour la réalisation de ce mémoire.

Résumé

ملخص: تعتبر دراسة تحليل وتوصيف النفط الخام والمنتجات البترولية مهمة في صناعة البترول، وبشكل أكثر تحديداً في عملية التكرير. لأنها تساعد على فهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية للنفط الخام، وكذلك جودة المنتجات البترولية. تنتج عملية تكرير البترول مجموعة متنوعة من المنتجات البترولية مثل البنزين والديزل والكيروسين والنفط. يمكن أن يكشف تحليل خصائص هذه المنتجات المتنوعة عن معلومات حول كفاءة عملية الفصل. يركز هذا العمل على تحليل وتحديد المنتجات البترولية لثلاث وحدات تكرير في الجزائر، وهي مصفاة حاسي مسعود، براقى (الجزائر) وسبع (أدرار). تهدف الدراسة المقارنة إلى تقييم كفاءة وحدات التكرير هذه والتأكد من جودة المنتجات المكررة لكل وحدة. تُستخدم تقنيات كروماتوغرافيا الغاز - مطياف الكتلة (GC-MS) وقياس طيف الامتصاص الذري (AAS) لتحليل عينات المنتجات البترولية. تؤكد نتائج التحليل كفاءة عملية الفصل لوحدة التكرير الثلاث في الجزائر، وتوفر معلومات عن جودة المنتجات البترولية من حيث التركيب الكيميائي، مما يساهم في تحسين عمليات الإنتاج في صناعة النفط الجزائرية. كما تصادق هذه الدراسة على أداء المنتجات البترولية التي تم الحصول عليها مستوفية للمعايير والأنظمة الخاصة بالوقود.

الكلمات المفتاحية: تكرير البترول، التحليل الفيزيائي والكيميائي، المنتجات البترولية، SAA، GCMS.

Résumé : L'étude de l'analyse et de la caractérisation du pétrole brut et des produits pétroliers est importante dans l'industrie pétrolière, et plus spécifiquement dans le processus du raffinage. Elle permet de comprendre les propriétés physico-chimiques du pétrole brut, ainsi que la qualité des produits pétroliers. Le processus du raffinage du pétrole offre des produits pétroliers très variés tels que l'essence, le diesel, le kérosène et le naphta. L'analyse des propriétés de ces produits très variés peut même révéler des informations sur l'efficacité du procédé de séparation. Ce travail s'intéresse à l'analyse et l'identification des produits pétroliers issus de trois unités de raffinage en Algérie à savoir la raffinerie de Hassi Messaoud, de BERAKI (ALGER) et de SBAA (ADRAR). L'étude comparative vise à évaluer l'efficacité de ces unités de raffinage et de confirmer la qualité des produits raffinés pour chaque unité. Les techniques de la chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (GC-MS) et la spectrométrie d'absorption atomique (SAA) sont utilisées pour l'analyse des échantillons des produits pétroliers. Les résultats d'analyse confirment l'efficacité du procédé de séparation pour les trois unités de raffinage en Algérie, et offrent des informations sur la qualité des produits pétroliers en termes de composition chimique ce qui contribue à l'amélioration des processus de production dans l'industrie pétrolière algérienne. Aussi, cette étude approuve la performance des produits pétroliers obtenus satisfaisant les normes et aux réglementations concernant les combustibles.

Mots clefs : Raffinage du pétrole, analyse physico-chimique, produits pétroliers, SAA, GCMS.

Abstract: The study of analysis and characterization of crude oil and petroleum products is important in the petroleum industry, and more specifically in the refining process. It helps to understand the physico-chemical properties of crude oil, as well as the quality of petroleum products. The petroleum refining process yields a wide variety of petroleum products such as gasoline, diesel, kerosene and naphtha. Analyzing the properties of these products provides useful information about the efficiency of the separation process. This work focuses on the analysis and identification of petroleum products from three refining units in Algeria, namely the refinery of Hassi Messaoud, BERAKI (ALGIERS) and SBAA (ADRAR). The comparative study aims to assess the efficiency of these refining units and to confirm the quality of the refined products for each unit. The techniques of gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and atomic absorption spectrometry (AAS) are used for the analysis of petroleum product samples. The analysis results confirm the efficiency of the separation process for the three refining units in Algeria, and provide information on the quality of petroleum products in terms of chemical composition, which contributes to the improvement of production processes in the Algerian oil industry. Also, this study approves the performance of the petroleum products obtained satisfying the standards and regulations concerning fuels.

Keywords: Petroleum refining, physico-chemical analysis, petroleum products, SAA, GCMS.

Liste des tableaux

TABLEAU I.1 :NORMES UTILISÉES POUR LA MESURE DES CARACTÉRISTIQUES DU PÉTROLE.....	30
TABLEAU III.1: RÉSULTATS DE LA CONCENTRATION DU PLOMB EN FONCTION DE L' ABSORBANCE DANS LES TROIS ÉCHANTILLONS DE NAPHTA.....	50
TABLEAU III.2: RÉSULTATS DE LA CONCENTRATION DU PLOMB EN FONCTION DE L' ABSORBANCE DANS LES TROIS ÉCHANTILLONS D'ESSENCE.....	51
TABLEAU III.3: RÉSULTATS DE LA CONCENTRATION DU PLOMB EN FONCTION DE L' ABSORBANCE DANS LES TROIS ÉCHANTILLONS DE KÉROSÈNE.....	52
TABLEAU III.4: RÉSULTATS DE LA CONCENTRATION DU PLOMB EN FONCTION DE L' ABSORBANCE DANS LES DIFFÉRENTS ÉCHANTILLONS DE GAZOLE.....	54
TABLEAU III.5: LES MESURES D'ABSORBANCE ET DE CONCENTRATION DE FER POUR DIFFÉRENTS TYPES DE NAPHTA.....	55
TABLEAU III.6: LES RÉSULTATS D'ABSORBANCE ET DE CONCENTRATION DE FER POUR DIFFÉRENTS TYPES D'ESSENCE.....	56
TABLEAU III.7: LES RÉSULTATS D'ABSORBANCE ET DE CONCENTRATION DE FER POUR DIFFÉRENTS TYPES DE KÉROSÈNE.....	57
TABLEAU III.8: MESURES D'ABSORBANCE ET DE CONCENTRATION DE FER POUR DIFFÉRENTS TYPES DE GASOIL.....	58
TABLEAU III.9: MESURES D'INTENSITÉ ET DE CONCENTRATION DE MERCURE POUR DIFFÉRENTS TYPES DE NAPHTA.....	60
TABLEAU III.10: MESURES D' ABSORBANCE ET DE CONCENTRATION DE MERCURE POUR DIFFÉRENTS TYPES D'ESSENCE.....	62
TABLEAU III.11: MESURES DE L' ABSORBANCE ET DE LA CONCENTRATION DE MERCURE POUR DIFFÉRENTS TYPES DE KÉROSÈNE.....	63
TABLEAU III.12: VALEURS D' ABSORBANCE ET DE CONCENTRATION DE MERCURE POUR DIFFÉRENTS TYPES DE GASOIL.....	64

Liste des figures

FIGURE I.1: MÉTHODE DE DÉTERMINATION LA DENSITÉ DU PÉTROLE.	16
FIGURE I.2 : MÉTHODE DE DÉTERMINATION LA VISCOSITÉ.	17
FIGURE I.3 : ÉTAPES DE DÉTERMINATION DE POINT D'ÉCLAIR.	18
FIGURE I.4: DÉTERMINATION DU POINT D'ÉCLAIR PAR LA MÉTHODE DE COUPELLE FERMÉ.	19
FIGURE I.5: DÉTERMINATION DU POINT D'ÉCLAIR PAR LA MÉTHODE DE COUPELLE OUVERTE.	19
FIGURE I.6: PROCÉDURE DE LA MESURE DE LA TENSION DE VAPEUR D'UN ÉCHANTILLON PÉTROLIER.	20
FIGURE I.7: ÉTAPES DE MESURE DE POINT DE CONGÉLATION PAR UN POINTEUR DE CONGÉLATION.	21
FIGURE I.8: (A) PROCÉDURE DE MÉLANGE ET DE DÉCANTATION D'ÉCHANTILLONS DE BRUT ET D'EAU DISTILLÉE AVANT L'ANALYSE. (B). PROCÉDURE DE DOSAGE DE LA QUANTITÉ DE SEL (NaCl) DANS LE PÉTROLE PAR TITRAGE ARGENTOMÉTRIQUE.	22
FIGURE I.9: MOTEUR COOPERATIVE FUEL RESEARCH "CFR"	23
FIGURE I.10: MESURE DIRECTE DE LA CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE À L'AIDE D'UN CONDUCTIMÈTRE.	24
FIGURE I.11: APPAREIL DE DÉTERMINATION DE LA TENEUR EN SOUFRE PAR FLUORESCENCE RAYON X. TYPE : HORIBA, RÉFÉRENCE : SULFUR-IN-OIL ANALYSER SLFA-2800.	24
FIGURE I.12: ÉCHELLE DE COULEURS SAYBOLT POUR L'ANALYSE DE LA COULEUR DES ÉCHANTILLONS PÉTROLIERS.	25
FIGURE I.13: MESURE DE LA COULEUR DU GASOIL À L'AIDE D'UN COLORIMÈTRE UNION.	25
FIGURE I.14: MESURE DE LA COULEUR DU GASOIL À L'AIDE D'UN COLORIMÈTRE UNION.	26
FIGURE I.15: (A) SCHÉMA DE PRINCIPE DE DISTILLATION ASTM (B) APPAREIL DE DISTILLATION ASTM D86.	27
FIGURE I.16: MÉTHODE DE DÉTERMINATION DU BSW.	28
FIGURE I.17: ÉVALUATION DE L'INDICE D'ACIDITÉ DES ÉCHANTILLONS DE PÉTROLE BRUT PAR TITRAGE AVEC KOH.	29
SCHÉMA II.1: UNITÉ DE DISTILLATION ATMOSPHÉRIQUE DE RAFFINERIE HASSI MESSAOUD 2.	36
SCHÉMA II.2: SCHÉMA DE L'UNITÉ DE DISTILLATION ATMOSPHÉRIQUE DE BERAKI ALGER.	37
SCHÉMA II.3: SCHÉMA DE L'UNITÉ DE DISTILLATION ATMOSPHÉRIQUE DE LA RAFFINERIE SBAA (ADRAR).	40
FIGURE II.1: IMAGES DES ÉCHANTILLONS PÉTROLIERS PRÉPARÉS POUR L'ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE : (1) NAPHTA BERAKI, (2) ESSENCE BERAKI, (3) KÉROSÈNE BERAKI, (4) GASOIL BERAKI, (5) NAPHTA RHM2 (9) NAPHTA LÉGER SBAA, (11) KÉROSÈNE SBAA, (12) GASOIL LÉGER SBAA.	40
SCHÉMA II.4: PRINCIPE DE L'ANALYSE PAR LA MÉTHODE CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE - SPECTROMÉTRIE DE MASSE (GC- MS).	41
FIGURE II.2: APPAREIL DE CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE COUPLÉE À LA SPECTROMÉTRIE DE MASSE RÉFÉRENCE DE L'APPAREIL (NEXIS GC-2030).	42
SCHÉMA II.5 : LA MÉTHODE D'ABSORPTION ATOMIQUE DE FLAMME.	44
SCHÉMA II.6: FOUR EN GRAPHITE DANS UN SPECTROMÈTRE D'ABSORPTION ATOMIQUE.	45
FIGURE II.3 : APPAREIL DE SPECTROMÉTRIE D'ADSORPTION ATOMIQUE REF DE L'APPAREIL CONTRAA® 800 D.	45
FIGURE II.4 : ANALYSEUR DE MERCURE À FLUORESCENCE ATOMIQUE REF DE L'APPAREIL ANALYTIK JENA.	46
SCHÉMA II.7 : MINÉRALISATION DES ÉCHANTILLONS PÉTROLIERS POUR L'ANALYSE SPECTROMÉTRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE.	47
FIGURE III.1 : COURBES DE CALIBRATION D'ABSORPTION ATOMIQUE DU PLOMB POUR LE NAPHTA DE TROIS UNITÉS DE RAFFINAGE (A,B,C).	51
FIGURE III.2: COURBES DE CALIBRATION D'ABSORPTION ATOMIQUE DU PLOMB POUR L'ESSENCE DE DEUX UNITÉS DE RAFFINAGE (A,B,C).	52
FIGURE III.3: COURBES DE CALIBRATION D'ABSORPTION ATOMIQUE DU PLOMB POUR LE KÉROSÈNE DE TROIS UNITÉS DE RAFFINAGE (A,B,C).	53
FIGURE III.4 : COURBES DE CALIBRATION D'ABSORPTION ATOMIQUE DU PLOMB POUR LE GASOIL DE TROIS UNITÉS DE RAFFINAGE (A,B,C).	54
FIGURE III.5 : COURBES DE CALIBRATION D'ABSORPTION ATOMIQUE DU FER POUR LE NAPHTA DE TROIS UNITÉS DE RAFFINAGE (A, B, C).	56
FIGURE III.6 : COURBES DE CALIBRATION D'ABSORPTION ATOMIQUE DU FER POUR L'ESSENCE DE DEUX UNITÉS DE RAFFINAGE (A, B, C).	57
FIGURE III.7 : COURBES DE CALIBRATION D'ABSORPTION ATOMIQUE DU FER POUR LE KÉROSÈNE DE TROIS UNITÉS DE RAFFINAGE (A,B,C).	58
FIGURE (III.8) : COURBES DE CALIBRATION D'ABSORPTION ATOMIQUE DU FER POUR LE GASOIL DE TROIS UNITÉS DE RAFFINAGE (A, B, C ET D).	59
FIGURE III.9 : COURBES DE CALIBRATION D'ABSORPTION ATOMIQUE DU MERCURE POUR LE NAPHTA DE TROIS UNITÉS DE RAFFINAGE (A,B,C).	61
FIGURE III.10 : COURBES DE CALIBRATION D'ABSORPTION ATOMIQUE DU MERCURE POUR L'ESSENCE DE DEUX UNITÉS DE RAFFINAGE (A,B,C).	62
FIGURE III.11 : COURBES LE CALIBRATION D'ABSORPTION ATOMIQUE DU MERCURE POUR LE KÉROSÈNE DE TROIS UNITÉS DE RAFFINAGE (A,B,C).	63
FIGURE III.12 : COURBES DE CALIBRATION D'ABSORPTION ATOMIQUE DU MERCURE POUR LE GASOIL DE TROIS UNITÉS DE RAFFINAGE (A,B,C).	65
FIGURE III.13 : CHROMATOGRAMME COMPARATIF DES NAPHTA DE TROIS UNITÉS DE RAFFINAGE (A,B,C).	67
FIGURE III.14 : CHROMATOGRAMME COMPARATIF DES ESSENCES DE DEUX UNITÉS DE RAFFINAGE (A,B,C).	69
FIGURE III.15 : CHROMATOGRAMME COMPARATIF DES KÉROSÈNE DE TROIS UNITÉS DE RAFFINAGE (A,B,C).	71
FIGURE III.16 : CHROMATOGRAMME COMPARATIF DES PRODUITS PÉTROLIERS DE TROIS UNITÉS DE RAFFINAGE (A,B,C).	73

Liste des abréviations

GPL	Gaz du pétrole liquifié
ASTM	American society
GC-MS	Gas chromatography –spectrometre de masse
SAA	Spectrométrie d'absorption atomique
BSW	Bottom sediment and water
TVR	Tension de vapeur REID
CFR	Moteur Cooperative Fuel Research
XRF	la fluorescence des rayons X
AFNOR	Association française de normalisation
CEN	Comité Européen de Normalisation
ISO	International Organization for Standardization
BTX	Benzène, toluène, xylène
EI	Ionisation électronique
CI	Ionisation chimique
GFAAS	Graphite four atomic absorption spectrometry
ppt	Partie par million

Introduction générale

L'exploitation du pétrole brut implique l'extraction et la production de pétrole à partir de gisements souterrains ou offshore. Les étapes clés de ce processus comprennent l'exploration pour localiser les gisements, le forage initial pour confirmer leur présence, le forage de production pour extraire le pétrole, l'extraction du pétrole brut en utilisant différentes méthodes, le traitement et le stockage du pétrole extrait, le transport vers les raffineries, et enfin, le raffinage du pétrole brut en divers produits pétroliers tels que l'essence, le diesel, le fioul domestique, le kérosène, et plus encore [1].

Le raffinage du pétrole brut est un processus essentiel de transformation visant à convertir le pétrole brut en divers produits pétroliers utiles. Il comprend des étapes clés telles que la distillation, le craquage, le reformage, et d'autres processus [2]. En Algérie, il dispose de plusieurs raffineries bien établies, notamment la Raffinerie d'Alger, la Raffinerie d'Arzew, la Raffinerie de Skikda, la raffinerie de Hassi Messaoud et la raffinerie d'Adrar. Ces raffineries jouent un rôle essentiel dans la transformation du pétrole brut en produits pétroliers raffinés. Elles permettent de mener efficacement les différentes étapes de raffinage, en respectant les normes internationales. Grâce à ces installations, l'Algérie est en mesure de produire de l'essence, du diesel, du fioul domestique, du bitume et d'autres produits pétroliers essentiels pour répondre aux besoins du marché intérieur et, éventuellement, à des fins d'exportation.

Les méthodes physico-chimiques d'analyse sont importantes dans les domaines de la chimie et des sciences physiques en permettant la détermination précise de la composition chimique, des propriétés physiques et des caractéristiques des substances étudiées. Ces méthodes exploitent les principes fondamentaux de la physique et de la chimie afin de fournir des informations approfondies sur les échantillons analysés. Parmi les nombreuses techniques disponibles, deux des plus fréquemment employées sont la spectroscopie et la chromatographie [3].

La distillation atmosphérique est une étape clé du raffinage du pétrole brut, car elle permet de séparer les différentes fractions en fonction de leur point d'ébullition, ce qui permet d'obtenir des produits pétroliers spécifiques [4], tels que le gaz pétrolier liquéfié (GPL), le naphta est une matière première pour l'industrie pétrochimique, l'essence alimente les moteurs

à combustion interne des véhicules légers, le kérosène et le gazole est utilisé comme carburant pour les véhicules lourds et le résidu. Ces produits sont ensuite soumis à d'autres traitements et processus de raffinage pour améliorer leurs propriétés et répondre aux normes de qualité et de performance requises. Chacun de ces éléments est issu du processus de raffinage complexe du pétrole brut.

Le travail de ce mémoire a pour objectif principal de réaliser des analyses physico-chimiques des produits pétroliers provenant des différentes raffineries en Algérie, afin de les identifier et de les étudier de manière comparative. L'objectif de ce travail est d'évaluer les propriétés et la composition des différents composants présents dans les échantillons de produits pétroliers tels que le naphtha, l'essence, le kérosène, le diesel, etc. L'analyse comparative des produits pétroliers des raffineries en Algérie permettra de mettre en évidence les points forts et les points faibles de chaque raffinerie, en termes de qualité des produits. Cette recherche contribuera également à enrichir les connaissances dans le domaine de l'industrie pétrolière en Algérie, en fournissant des informations précieuses sur la qualité des produits pétroliers et en servant de référence pour d'autres études futures. Les recommandations formulées à partir des résultats de cette étude permettront aux raffineries d'optimiser leur production et de répondre aux exigences du marché national et international.

Ce mémoire se compose de trois chapitres qui abordent différents aspects de l'analyse des produits pétroliers des raffineries en Algérie. Le premier chapitre présente une revue de la littérature sur les méthodes d'analyse utilisées dans l'industrie pétrolière. Le deuxième chapitre détaille la méthodologie employée pour réaliser les analyses physico-chimiques des produits pétroliers, en mettant l'accent sur les procédures expérimentales et les équipements utilisés. Enfin, le troisième chapitre expose les résultats obtenus à partir de ces analyses, en comparant les caractéristiques des produits pétroliers des différentes raffineries en Algérie. L'objectif de ce mémoire est de fournir des informations pertinentes sur la qualité des produits pétroliers et de contribuer à l'amélioration des processus de production dans l'industrie pétrolière algérienne.

Table des matières

Dédicace	1
Remerciements	2
Résumé	3
Liste des tableaux	4
Liste des figures	5
Liste des abréviations	6
Introduction générale.....	7

CHAPITRE I

I.1 Introduction.....	13
I.2 Caractéristiques du pétrole brut	13
I.2.1. Densité.....	13
I.2.2 Viscosité.....	13
I.2.3 Point d'éclair.....	14
I.2.4 Tension de vapeur REID	14
I.2.5 Point de congélation	14
I.2.6 Salinité.....	14
I.2.7 Teneur en soufre.....	15
I.2.8 Teneur en eau et sédiments BSW	15
I.2.9 Acidité	15
I.2.10. Indice d'octane	15
I.2.11 Couleur	15
I.2.12 Distillation ASTM D86.....	16
I.2.13 Composition chimique	16
I.3 Méthodes d'analyse et identification du pétrole Brut	16
I.3.1 Méthode de détermination de densité.....	16
I.3.2 Méthode de détermination de la viscosité	17
I.3.3 Méthode de détermination du point d'éclair	18
I.3.3.1 Méthode de la coupelle fermée	18
I.3.3.2 Méthode de la coupelle ouverte	19
I.3.4.Méthode de détermination de tension de vapeur REID	20
I.3.5 Méthode de détermination du point de congélation	21
I.3.6 Méthode de détermination de la salinité	21
I.3.7 Méthode de détermination l'indice d'octane.....	23

I.3.8 Méthode de détermination la conductivité	23
I.3.9 Méthode de détermination du teneur en soufre	24
I.3.10 Méthode de détermination de Couleur	25
I.3.11 Distillation ASTM D86	27
I.3.12 Méthode de détermination du BSW (Bottom Sediment and Water).....	28
I.3.13 Méthode de mesure l'indice d'acidité	29
I.4 Normes utilisées pour la détermination des caractéristiques du pétrole brut.....	30
I.5 Conclusion	32

CHAPITRE II

II.1 Introduction	34
II.2 Présentation des raffineries.....	34
II.2.1 Raffinerie de Hassi Messaoud	34
II.2.2 Raffinerie de BERAKI (ALGER).....	36
II.2.3 Raffinerie de SBAA(ADRAR)	38
II.3 Étude des échantillons des produits pétroliers.....	40
II.4 Méthode d'analyses physico-chimiques des produits raffinés	40
II.4.1 Chromatographie en phase gazeuse - spectrométrie de masse (GC-MS).....	40
Préparation des échantillons pétroliers.....	42
II.4.2 Spectrométrie d'absorption atomique (SAA)	43
II.4.2.1 SAA par flamme	43
II.4.2.2 SAA par four graphite	44
II.4.2.3 Analyseur de mercure à fluorescence atomique	46
Préparation des échantillons pétroliers.....	46
II.5 Conclusion	47

CHAPITRE III

III.1 Introduction	49
III.2 Identification du plomb par spectrométrie SAA dans les produits pétroliers	49
III.2.1 Identification du plomb	50
III.2.1.1 Naphta.....	50
III.2.1.2 Essence	51
III.2.1.3 Kérosène	52
III.2.2 Identification du Fer	55
III.2.2.2 Essence	56
III.2.2.3 Kérosène	57
III.2.3 Identification du mercure.....	60

III.2.3.1 Naphta.....	60
III.2.3.2 Essence	61
III.2.3.3 Kérosène	62
III.2.3.4 Gasoil.....	64
III.3 Chromatogramme GC-MS des produits pétroliers.....	65
III.3.1 Naphta.....	65
III.3.2 Essence	68
III.3.3 Kérosène	70
III.3.4 Gasoil.....	72
III.4 Conclusion.....	74
Conclusion générale	75
Références	77

CHAPITRE I

GÉNÉRALITÉS SUR LES PRODUITS PÉTROLIERS : CARACTERISTIQUES ET METHODES D'ANALYSE

I.1 Introduction

Le pétrole est une ressource naturelle précieuse, largement utilisée pour la production de carburants, de produits pétrochimiques et d'autres applications industrielles [5]. Cette matière première est extraite du sous-sol dans des champs de pétrole et de gaz naturel à travers le monde. Les gisements de pétrole se trouvent souvent dans des zones géographiques qui sont difficiles d'accès ou présentent des défis logistiques pour l'extraction, le transport et le traitement du pétrole brut [2]. Ce chapitre vise à discuter sur les principales caractéristiques physiques et chimiques du pétrole brut, telles que la densité, la viscosité, le point d'éclair, la teneur en soufre et l'indice d'octane.

I.2 Caractéristiques du pétrole brut

Le pétrole est une matière première fossile liquide, huileuse et sombre, qui possède une odeur distinctive. C'est une substance inflammable qui ne se mélange pas avec l'eau, il est constitué d'un mélange complexe d'hydrocarbures liquides et gazeux, présentant des propriétés physico-chimiques variables selon le gisement de son extraction. Les caractéristiques clés du pétrole brut sont : la densité, la viscosité, le point d'éclair, tension de vapeur REID, Point de congélation, Teneur en soufre, salinité, BSW, conductivité, distillation ASTM, la couleur et l'indice d'octane [7].

I.2.1. Densité

La densité du pétrole est une caractéristique importante qui peut être utilisée pour évaluer la qualité et la valeur du pétrole brut. Elle est définie comme le rapport entre la masse volumique du pétrole et celle de l'eau à une température de 4°C, et elle est sans dimension. En général, le pétrole brut a une densité plus faible que l'eau [8], et cette densité peut varier en fonction de l'origine et de la composition du pétrole brut, sa densité peut varier entre 0,7 et 0,9.

I.2.2 Viscosité

La viscosité est une mesure de la résistance d'un fluide à l'écoulement, déterminant la fluidité ou l'épaisseur d'un liquide. Elle peut varier en fonction de la température et de la pression [9]. Dans l'industrie pétrolière, la viscosité du pétrole brut est une propriété importante car elle affecte la capacité de pompage, le traitement et le transport du pétrole. Les pétroles plus visqueux sont plus difficiles à pomper, entraînant des coûts supplémentaires. La

viscosité du pétrole brut doit être prise en compte lors de l'évaluation de sa qualité et de sa valeur. Elle est mesurée en unités de poise ou de centipoise [10].

I.2.3 Point d'éclair

Le point d'éclair est une propriété fondamentale du pétrole brut car il permet de mesurer la température minimale à laquelle un mélange gazeux de vapeurs du liquide et d'air peut s'enflammer en présence d'une source d'une étincelle. Ce paramètre est pour évaluer la sécurité du stockage, de la manipulation et du transport, sa valeur varie en fonction de sa composition, et entre 20°C et 100°C [4] [5].

I.2.4 Tension de vapeur REID

La tension de vapeur REID est définie comme la pression exercée par les vapeurs d'un produit pétrolier dans une bombe normalisée à une température de 37,8°C (100°F). Cette mesure est principalement utilisée pour évaluer la volatilité des carburants automobiles [6].

I.2.5 Point de congélation

Le point de solidification d'un liquide est la température à laquelle il commence à se transformer en solide [13]. Dans le cas du pétrole brut, ce point peut varier en fonction de sa composition chimique. Les pétroles plus légers ont tendance à avoir un point de solidification plus bas que les pétroles plus lourds. Il est important de prendre en compte le point de solidification lors de la sélection du type de pétrole brut à utiliser dans des environnements froids [10], car la formation de cristaux de glace peut entraîner des problèmes de circulation du pétrole dans les pipelines ou d'autres systèmes de transport.

I.2.6 Salinité

La salinité est la concentration de sel dissous dans l'eau associée au pétrole brut, elle peut varier en fonction de plusieurs facteurs tels que la profondeur de la réserve, le type de roche réservoir et les conditions géologiques [14]. Dans l'industrie pétrolière cette analyse de la salinité est une étape importante pour affecter la qualité et la durée de vie des équipements utilisés dans l'industrie pétrolière. Une teneur élevée en sel cause corroder les pipelines [15], les réservoirs et les équipements de traitement, ce qui peut entraîner des coûts élevés de maintenance et de réparation [16].

I.2.7 Teneur en soufre

Le soufre est un élément qui se trouve naturellement dans le pétrole brut et qui peut être considéré comme un contaminant. La teneur en soufre varie d'un type de pétrole à l'autre, mais elle est généralement comprise entre 0,05 % et 6 % en poids. Les niveaux de soufre dans le pétrole brut ont un impact important sur l'environnement lorsqu'il est brûlé, car la combustion du soufre produit des oxydes de soufre qui contribuent à la pollution de l'air [17].

I.2.8 Teneur en eau et sédiments BSW

La teneur en eau et sédiments s'appelle aussi B.S.W (Bottom, sédiments and water), elle est mesurée en volume pourcentage de la production de pétrole brut, ce qui est un indicateur important de sa qualité. Il ne permet pas de fournir la teneur en eau indépendamment de la teneur en sédiments. La quantité anormalement élevée des sédiments, causé un problème d'extraction ou de transport du pétrole [10].

I.2.9 Acidité

L'acidité du pétrole brut est la quantité d'acides organiques présents dans le pétrole brut. L'indice d'acidité est déterminé en mesurant la quantité de potassium hydroxyde (KOH) nécessaire pour neutraliser les acides présents dans une quantité donnée de pétrole brut [18].

I.2.10. Indice d'octane

L'indice d'octane mesure la résistance d'un carburant à l'auto-allumage, exprimé en pourcentage. Cela reflète la capacité du carburant à brûler de manière régulée dans le moteur, sans provoquer de cliquetis ou de battements. Ainsi, plus l'indice d'octane est élevé, plus le carburant résiste à l'auto-allumage [19]. L'indice d'octane augmente lorsque la longueur des chaînes carbonées diminue et le nombre des chaînes secondaires augmente (pour un même nombre d'atomes de carbone), le nombre de structures cycliques (cyclo alcanes et aromatiques) augmente.

I.2.11 Couleur

La couleur des liquides tels que le gasoil et le kérosène est un indicateur important de leur qualité et de leur aptitude à l'utilisation. Elle est mesurée à l'aide d'un colorimètre, ce qui permet de garantir la conformité de ces produits aux normes de l'industrie et de s'assurer de leur qualité.

I.2.12 Distillation ASTM D86

La distillation ASTM D86 est une méthode normalisée pour la détermination de la plage de température d'ébullition de produits pétroliers. Cette méthode est largement utilisée dans l'industrie pétrolière pour évaluer la qualité des produits pétroliers tels que l'essence, le diesel, le kérosène et d'autres produits similaires [10].

I.2.13 Composition chimique

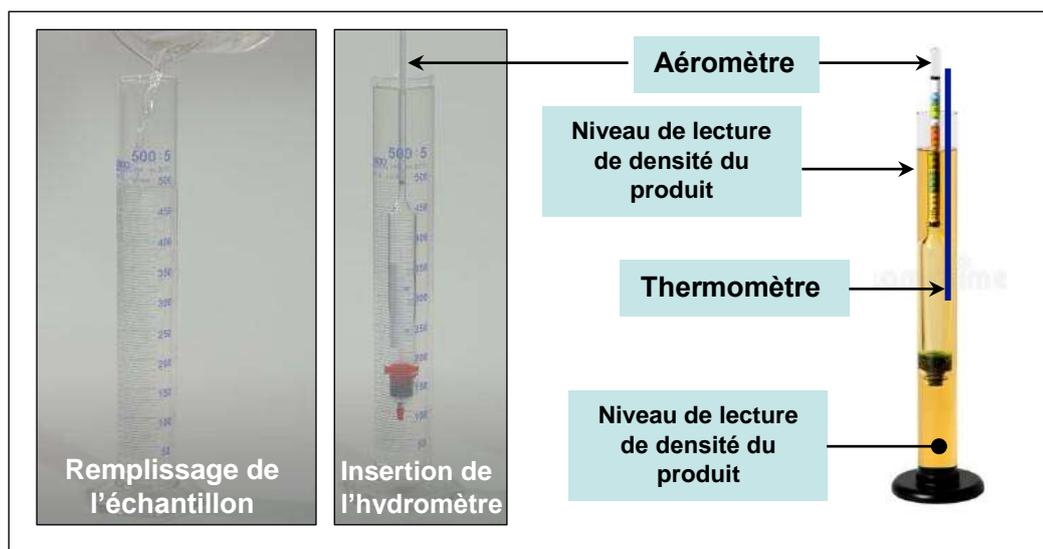
Le pétrole est composé essentiellement d'hydrocarbures (11 à 14% d'hydrogène et 84 à 87% de carbone), il aussi contient des composés hétéroatomiques telles que 0 à 5% du soufre, 0 à 1% de l'azote et 0 à 1% d'oxygène et des métaux lourds [11] [13].

I.3 Méthodes d'analyse et identification du pétrole Brut

Il existe plusieurs méthodes d'analyse et d'identification du pétrole brut. Telles que la densité, la viscosité, le point d'éclair, tension de vapeur REID, Point de congélation, Teneur en soufre, salinité, BSW, conductivité, distillation ASTM, la couleur et l'indice d'octane

I.3.1 Méthode de détermination de densité

On mesure la densité par un appareil qui s'appelle un densimètre, la mesure de densité commence par le remplissage de l'éprouvette avec le pétrole ensuite on insère un hydromètre approprié et un thermomètre par la suite on prend la valeur de la densité et de la température ambiante enfin on convertit la valeur de densité à 15°C par l'utilisation des tables



de correction (Figure I.1) [23].

Figure I.1: Méthode de détermination la densité du pétrole.

I.3.2 Méthode de détermination de la viscosité

La méthode de détermination de la viscosité Cannon-Fenske est une méthode couramment utilisée pour mesurer la viscosité des liquides transparents, en particulier les liquides pétroliers. Elle implique l'utilisation d'un tube viscosimètre en forme d'U appelé "tube de Cannon-Fenske" [24]. Pour mesurer la viscosité d'un liquide à l'aide de la méthode Cannon-Fenske, rempli le tube avec le liquide à tester jusqu'à la marque supérieure, en s'assurant qu'il n'y a pas de bulles d'air et que le niveau est égal des deux côtés du tube. Par la suite, le viscosimètre est immergé dans un bain thermostatique réglé à la température souhaitée [25]. Une fois le bain stabilisé, le liquide est laissé à descendre jusqu'au premier trait de repère, et le chronomètre est déclenché pour mesurer le temps de déversement du liquide entre les deux bulbes du tube (Figure I.2). Ce processus est répété plusieurs fois pour obtenir une moyenne de temps de déversement.

La formule ci-dessous est utilisée pour calculer la viscosité dynamique d'un liquide :

$$\nu = \frac{k_1 \times T_1 + k_2 \times T_2}{2}$$

k_1, k_2 : les constantes de bulbe 1 et 2 du viscosimètre.

T_1 : le temps d'écoulement du liquide dans le premier bulbe en seconde.

T_2 : le temps d'écoulement du liquide dans le deuxième bulbe en seconde.

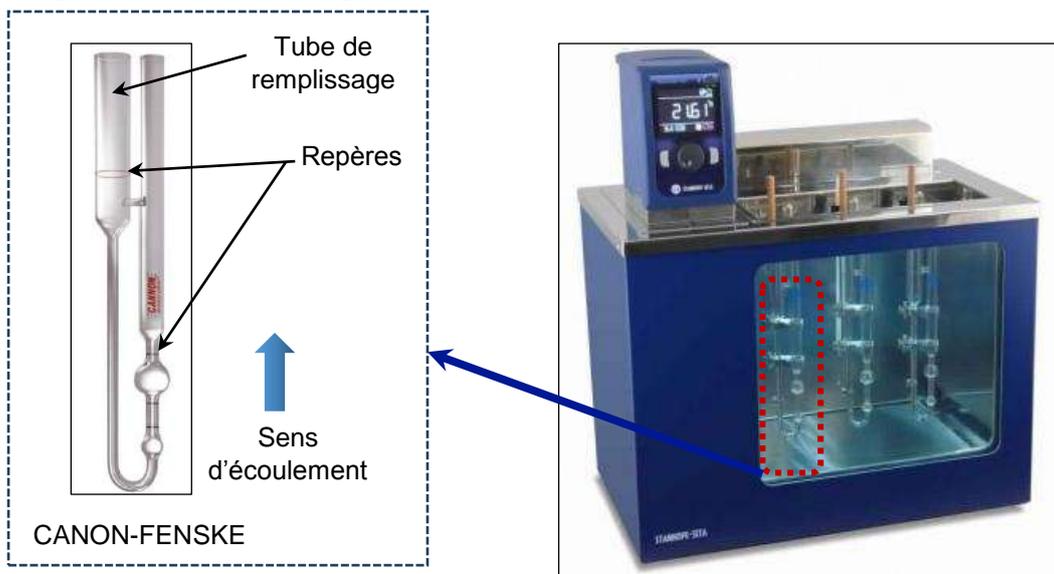


Figure I.2 : Méthode de détermination la viscosité.

I.3.3 Méthode de détermination du point d'éclair

Les tests de point d'éclair peuvent être effectués à l'aide de différents appareils normalisés, tels que des vases ouverts ou des vases clos. Elle est influencée par la composition chimique du pétrole brut. Elle est utilisée pour classer les produits pétroliers en différentes catégories en fonction de leur point d'éclair qui doit toujours être respecté pour éviter tout risque d'incendie ou d'explosion. Cette analyse se fait pour des raisons de sécurité du stockage et du transport du pétrole brut, et des produits pétroliers [17] [18].

I.3.3.1 Méthode de la coupelle fermée

La méthode la plus courante, cette méthode consiste à verser le produit dans un creuset jusqu'à atteindre le niveau indiqué par un trait de jauge. Ensuite, il faut placer un couvercle sur le creuset [25], l'exposer à une source de chaleur et allumer une veilleuse permanente. Il est important de noter la température au moment où la veilleuse s'éteint, c'est-à-dire lorsque les vapeurs qui s'échappent par la cheminée deviennent suffisamment riches en hydrocarbures pour s'enflammer en présence de la veilleuse (Figures I.3, I.4).

Il est important de noter que la méthode de la coupelle fermée ne convient pas à tous les types de liquides. Certains liquides peuvent réagir avec la coupelle ou les conditions de l'essai, ce qui peut affecter la précision des résultats. Par conséquent, il est important de suivre les procédures appropriées pour s'assurer que les résultats sont fiables et précis.

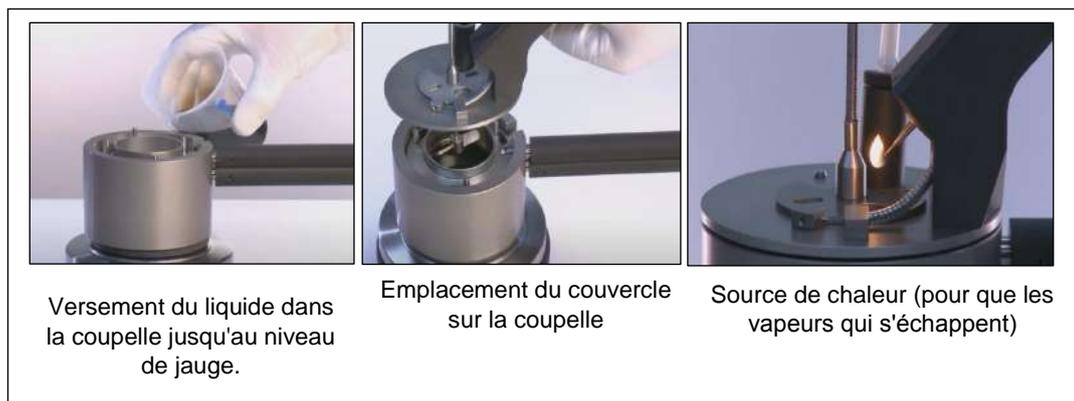


Figure I.3 : Étapes de détermination de point d'éclair.

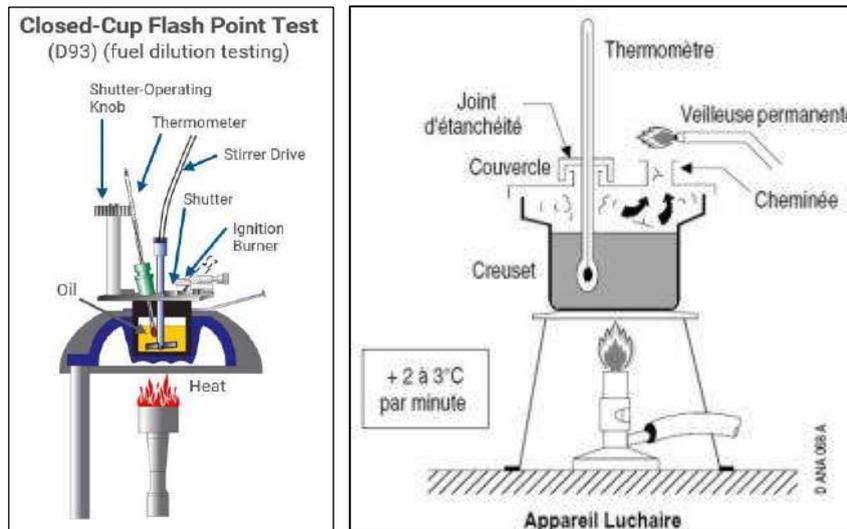


Figure I.4: Détermination du point d'éclair par la méthode de coupelle fermé.

I.3.3.2 Méthode de la coupelle ouverte

Cette méthode est utilisée pour mesurer le point d'éclair des huiles et graisses industrielles. Bien que son principe soit similaire à celui de l'essai précédent, il existe quelques différences notables, notamment l'absence de couvercle sur le creuset utilisé, une montée en température plus rapide, et une présentation de la veilleuse à intervalles réguliers seulement (Figure I.5) [11].

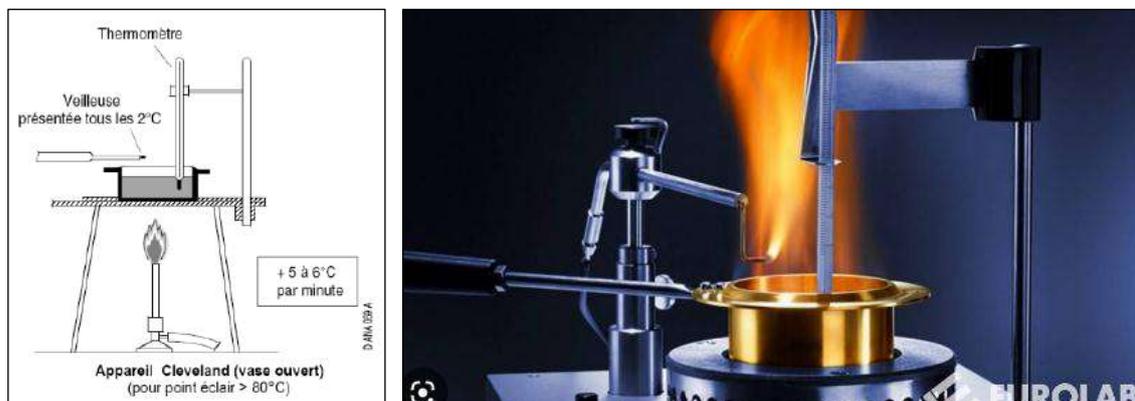


Figure I.5: Détermination du point d'éclair par la méthode de coupelle ouverte.

I.3.4. Méthode de détermination de tension de vapeur REID

La tension de vapeur (T.V.R.) REID est une mesure de la pression des vapeurs d'un liquide pétrolier [28], dépendant de la quantité de composants volatils présents. Cette mesure est essentielle pour évaluer la qualité des essences automobiles et contribue à la préservation de l'environnement, la sécurité du transport et la protection des équipements. Le test est réalisé à 37,8°C en remplissant un appareil immergé dans un bain thermostatique avec l'échantillon préalablement refroidi [25]. Après une agitation vigoureuse, l'appareil est laissé dans le bain jusqu'à atteindre l'équilibre de pression, et la valeur de la tension de vapeur est relevée sur le manomètre (Figure I.6). Ce test fournit des informations essentielles pour contrôler les caractéristiques volatiles des produits pétroliers.

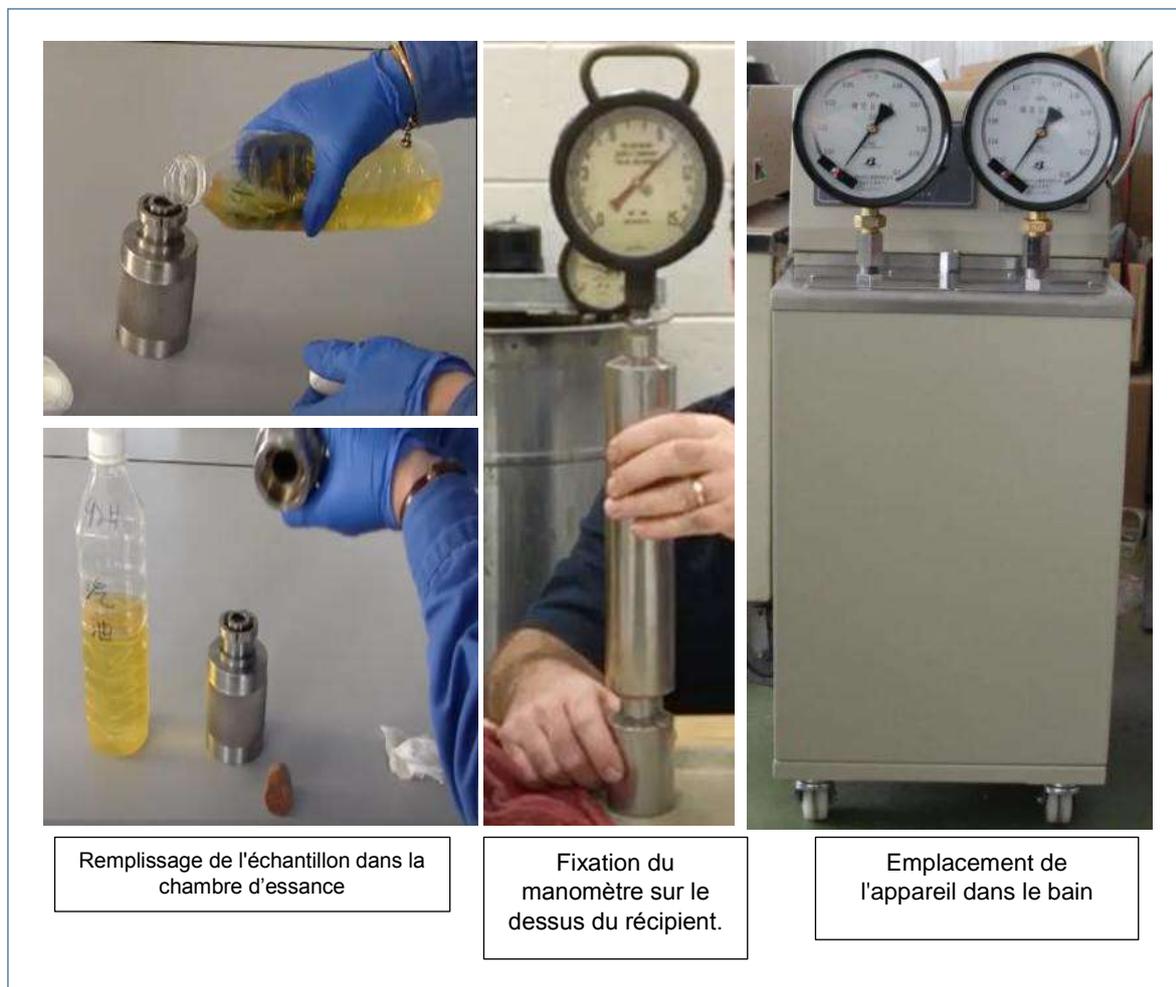


Figure I.7: Procédure de la mesure de la tension de vapeur d'un échantillon pétrolier.

I.3.5 Méthode de détermination du point de congélation

La méthode OptiFZP est couramment utilisée dans l'industrie pétrolière pour déterminer le point de congélation des échantillons de carburants, de lubrifiants et d'autres produits pétroliers (Figure I.7). Pour ce faire, l'échantillon est tout d'abord préparé en filtrant toutes les impuretés. Avant chaque utilisation, l'appareil OptiFZP est calibré en utilisant une solution d'étalonnage dont le point de congélation est connu, ce qui permet de vérifier sa précision. Une fois l'échantillon introduit dans l'appareil, celui-ci est refroidi à une vitesse constante. Lorsque l'échantillon commence à cristalliser, la température est enregistrée automatiquement. Le point de congélation est déterminé comme étant la température à laquelle la cristallisation est complète [25]. Enfin, l'appareil doit être nettoyé après chaque mesure pour éviter toute contamination croisée entre les échantillons. Grâce à la méthode OptiFZP, il est possible d'obtenir rapidement, précisément et de manière fiable le point de congélation des échantillons pétroliers, ce qui est essentiel pour garantir la qualité et l'utilisation des produits pétroliers.

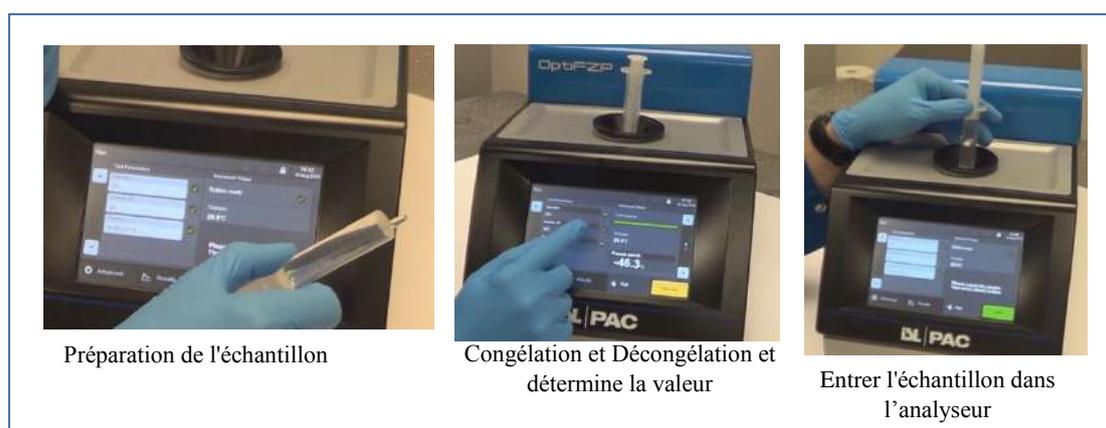
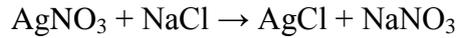


Figure I.8: Étapes de mesure de point de congélation par un pointeur de congélation.

I.3.6 Méthode de détermination de la salinité

Pour connaître la quantité de sel (NaCl) dans le pétrole, il convient de mélanger 100 ml d'eau distillée contenant quelques gouttes de désémulsifiant avec 100 ml de brut dans une bouteille. L'ensemble doit être agité pendant 10 minutes à l'aide d'un agitateur [29]. Le mélange obtenu doit ensuite être versé dans une ampoule et laissé décanter. Pour effectuer le dosage, prélever 50 ml de l'eau à analyser et y ajouter quelques gouttes de chromate de potassium comme un indicateur coloré. La solution obtenue doit être dosée avec de l' AgNO_3 jusqu'à ce qu'un virage de couleur apparaisse, passant du jaune au rouge brique (Figure I.8).



Concentration de NaCl (en g/L) = Volume de AgNO₃ (L) x Concentration de AgNO₃ (mol/L) x 58,44 (g/mol) / volume d'eau analysé (L).

$$\text{Concentration de NaCl (en g/L)} = \frac{V_{\text{AgNO}_3} \text{ (L)} \times C_{\text{AgNO}_3} \text{ (mol/L)} \times M_{\text{NaCl}} \text{ (g/mol)}}{\text{volume d'eau analysé(L)}}$$

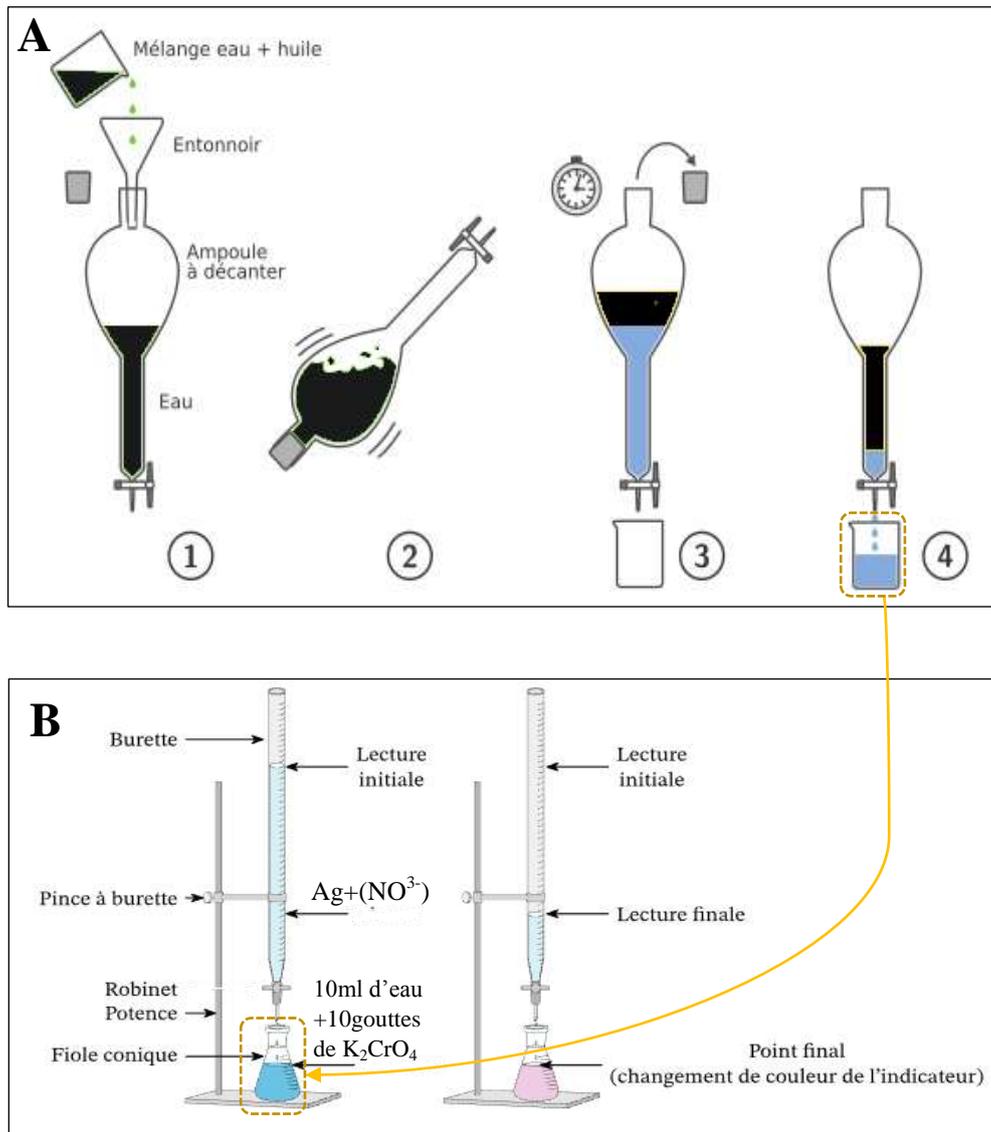


Figure 1.9: (A) Procédure de mélange et de décanter d'échantillons de brut et d'eau distillée avant l'analyse. (B). Procédure de dosage de la quantité de sel (NaCl) dans le pétrole par titrage argentométrique.

I.3.7 Méthode de détermination l'indice d'octane

Cette méthode fournit des conditions précises et reproductibles en préparant soigneusement le moteur et le carburant d'essai. Le test consiste à comparer les pressions et températures du carburant d'essai. Le moteur CFR est équipé d'une bougie standardisée et la chambre de combustion est ajustée. Le carburant est mélangé avec de l'air à un débit précis, puis un essai de référence est effectué avec un mélange de référence d'isooctane et de n-heptane pour enregistrer les valeurs de pression et de température. Ensuite, l'essai est réalisé avec le carburant d'essai et les valeurs sont enregistrées [30]. L'indice d'octane est calculé en utilisant une formule prenant en compte les pressions des deux tests. Un indice d'octane élevé



indique une meilleure résistance à l'auto-allumage (Figure I.9) [31].

Figure I.10: Moteur Cooperative Fuel Research "CFR".

I.3.8 Méthode de détermination la conductivité

La mesure directe de la conductivité électrique d'une solution à l'aide d'un conductimètre implique plusieurs étapes simples. Le matériau ou la solution à mesurer est préparé et maintenu à température ambiante. Ensuite, la sonde du conductimètre est plongée dans la solution, en évitant tout contact avec les parois du récipient. La conductivité électrique est lue sur l'affichage de l'appareil, et la mesure peut être répétée pour plus de précision (Figure I.11) [32]. Il est important de prendre les précautions de sécurité appropriées lors de la manipulation de substances toxiques ou corrosives. La mesure directe est rapide et précise.



Figure I.12: Mesure directe de la conductivité électrique à l'aide d'un conductimètre.

I.3.9 Méthode de détermination du teneur en soufre

La méthode couramment utilisée pour mesurer la teneur en soufre dans les échantillons de produits pétroliers est la fluorescence des rayons X (XRF). Cette méthode nécessite l'utilisation d'un analyseur XRF calibré [33]. L'échantillon de produit pétrolier est préparé selon les spécifications de l'analyseur, ce qui peut inclure le broyage et la compression dans une matrice de support. Ensuite, l'échantillon est placé dans le porte-échantillon de l'analyseur XRF. La teneur en soufre est mesurée et comparée à un échantillon de référence. Cette procédure est répétée pour chaque échantillon à tester (Figure I.11) [10]. Il est important de suivre les procédures normalisées pour obtenir des résultats précis et reproductibles, en tenant compte des variations possibles dans l'équipement de préparation des échantillons.



Figure I.13: Appareil de détermination de la teneur en soufre par fluorescence rayon X. Type : HORIBA, Référence : SULFUR-in-OIL ANALYSER SLFA-2800.

I.3.10 Méthode de détermination de Couleur

La coloration d'un produit est un indicateur important pour surveiller deux aspects du processus de raffinage. Tout d'abord, elle permet de contrôler la sélectivité du fractionnement, et en second lieu, elle permet de mesurer l'efficacité du processus de raffinage visant à éliminer les composés indésirables, qui sont souvent colorés. Il y a deux types de colorimètres sont utilisés pour cette méthode. Le Colorimètre Saybolt (ASTM D156-38) est utilisé pour les essences spéciales, les solvants et le kérosène, tandis que le Colorimètre Union (ASTM D155-45 T) est utilisé pour le gasoil et les huiles (Figure I.12) [34].

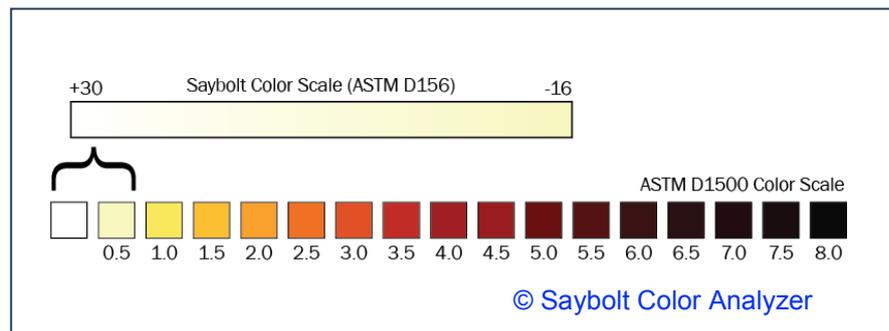


Figure I.14: Échelle de couleurs saybolt pour l'analyse de la couleur des échantillons pétroliers.

Pour mesurer la couleur du gasoil à l'aide d'un colorimètre, il faut remplir le tube à essai du colorimètre avec du gasoil, puis allumer la lampe du colorimètre, ensuite tourner le disque relié au verre coloré pour faire une comparaison en transparence de la couleur du gasoil avec celle du verre jusqu'à obtenir une ressemblance. Enfin, il suffit de lire la valeur affichée pour obtenir la mesure de la couleur du gasoil (Figure I.13).

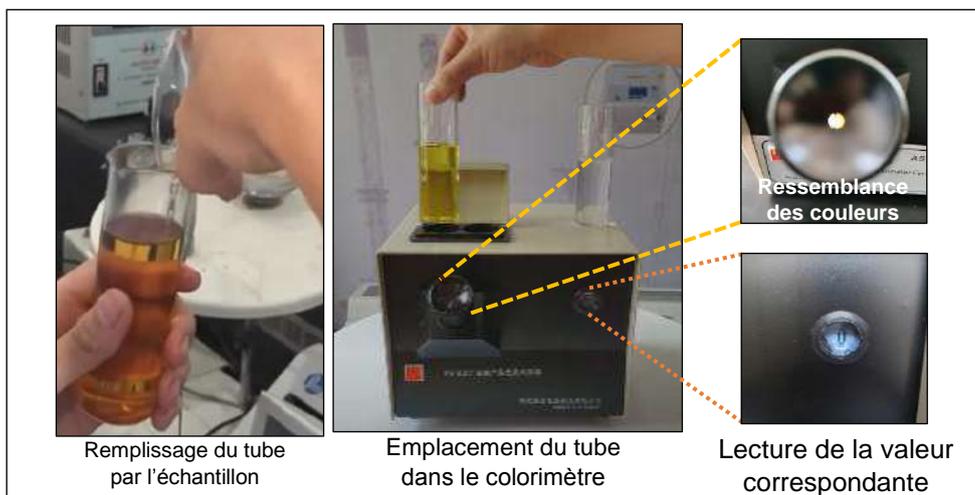


Figure I.15: Mesure de la couleur du gasoil à l'aide d'un colorimètre union.

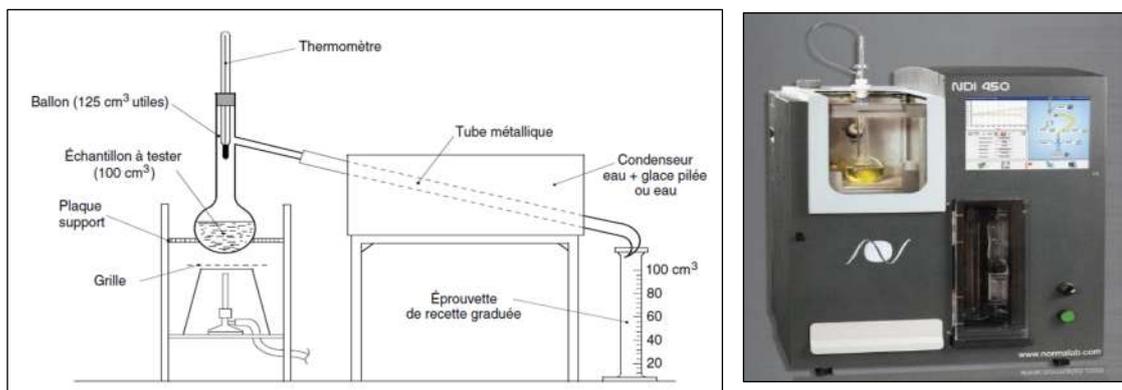
Pour mesurer la couleur du kérosène, le processus est un peu différent. Il faut remplir la colonne du colorimètre avec du kérosène, puis tourner les disques pour faire une comparaison avec des solutions de référence et suivre la lecture sur le tableau pour trouver les valeurs qui correspondent à la couleur. Ces valeurs sont ensuite utilisées pour mesurer la couleur du kérosène (Figure I.14).



Figure I.16: Mesure de la couleur du gasoil à l'aide d'un colorimètre union.

I.3.11 Distillation ASTM D86

L'analyse de distillation ASTM D86 est une méthode couramment utilisée pour mesurer la gamme de températures d'ébullition des composés pétroliers [35]. La procédure consiste à peser environ 100 ml de l'échantillon dans un ballon de distillation, puis à le chauffer jusqu'à ce qu'il commence à s'évaporer. Les vapeurs sont refroidies et condensées dans un tube de distillation, où elles sont collectées dans des flacons gradués en fonction de leur température d'ébullition. La température de chaque fraction distillée est mesurée à l'aide d'un thermomètre et la quantité de liquide collectée est mesurée avec une éprouvette graduée. Cette procédure est effectuée à un taux de chauffage constant jusqu'à ce que la dernière goutte de liquide s'écoule du tube de distillation (Figure I.15). Les volumes de chaque fraction distillée sont ensuite calculés à l'aide de l'éprouvette graduée et les résultats sont représentés graphiquement sous forme de courbe de distillation [10]. Il est important de suivre les procédures normalisées pour obtenir des résultats précis et reproductibles. Les résultats obtenus peuvent être utilisés pour déterminer la composition du produit pétrolier et pour



prédire ses propriétés de performance.

Figure I.17: (A) Schéma de principe de distillation ASTM (B) Appareil de Distillation ASTM D86.

I.3.12 Méthode de détermination du BSW (Bottom Sediment and Water)

En effet, la centrifugation de l'échantillon est réalisée en présence d'une quantité équivalente de pétrole brut et du toluène saturé versée dans un tube cylindrique conique gradué. En ajoutant deux gouttes de désémulsifions, le mélange est placé dans la centrifugeuse pendant 15 minutes. Le volume d'eau et de sédiment qui se trouve au fond du tube est mesure par lecture directe (Figure I.16). La présence de l'eau, sédiments et les sels dans les pétroles bruts causent des problèmes qu'ils Peuvent endommager les équipements (corrosion, érosion, dépôts, bouchages, empoisonnement de catalyseur, etc...). Les sédiments Causent des perturbations de fonctionnement des équipements [36].

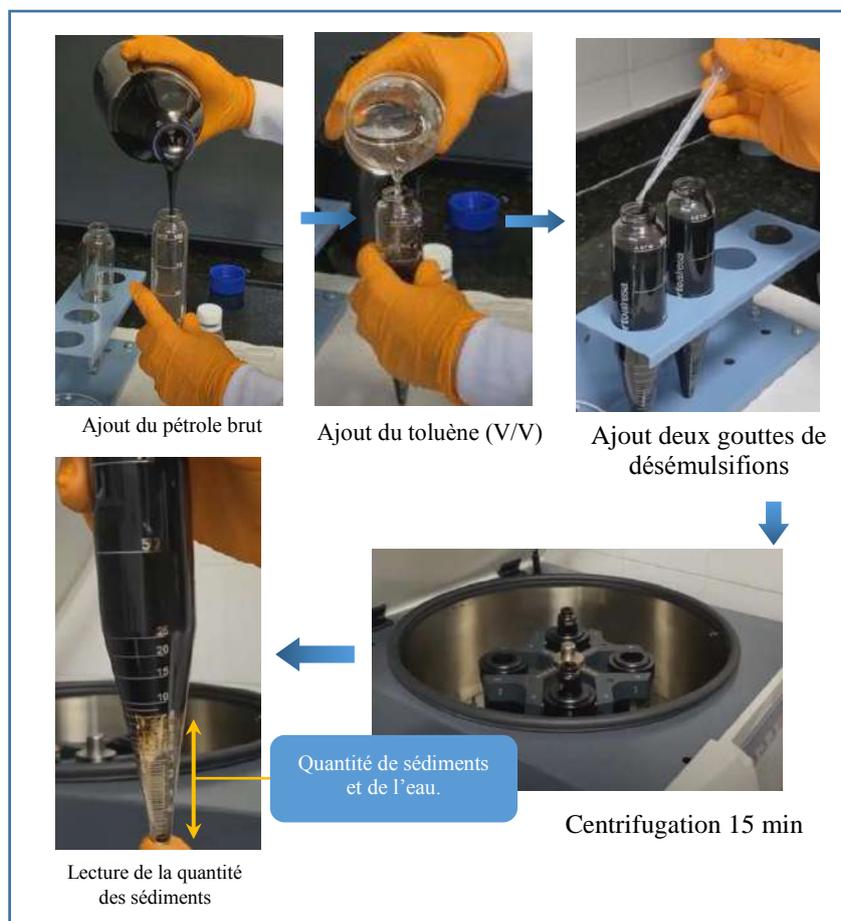


Figure I.18: Méthode de détermination du BSW.

I.3.13 Méthode de mesure l'indice d'acidité

La méthode de mesure de l'indice d'acidité du pétrole brut implique l'ajout progressif d'une solution de KOH jusqu'à neutraliser tous les acides présents. Le volume de KOH utilisé est ensuite mesuré pour déterminer l'indice d'acidité exprimé en mg de KOH par gramme d'échantillon (Figure I.17) [25]. Les pétroles bruts avec des niveaux élevés d'acides organiques ont un indice d'acidité plus élevé, ce qui peut entraîner des problèmes de corrosion dans les équipements [37]. La procédure comprend la dissolution de l'échantillon dans un solvant de titrage, l'ajout d'un indicateur coloré (la phénolphtaléine), et le titrage avec la solution de KOH jusqu'à un changement de couleur persistant (orange à vert/vert-brun). Le volume de KOH utilisé est enregistré. Un titrage à blanc est également effectué avec les mêmes quantités de solvant et d'indicateur pour référence. La formule suivante calcule l'indice d'acidité de l'huile :

$$\text{Indice d'acidité} = \frac{(V_1 - V_0) \times F \times 56,1}{m}$$

« V_1 » est le volume de KOH titré pour la prise d'essai.

« V_0 » est le volume de KOH titré pour le blanc.

F est la normalité de la solution de KOH.

« m » est la masse de la prise d'essai en grammes.

56,1 est la masse molaire de l'acide oléique.

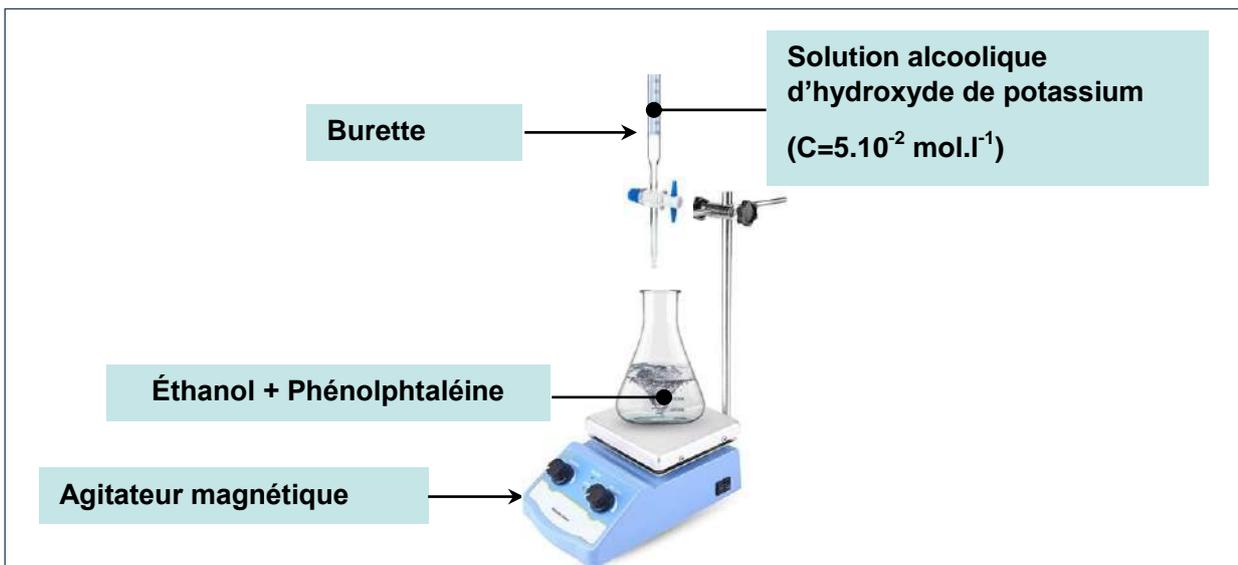


Figure I.19: Évaluation de l'indice d'acidité des échantillons de pétrole brut par titrage avec KOH.

I.4 Normes utilisées pour la détermination des caractéristiques du pétrole brut

Une norme industrielle est un document de référence publié par un organisme de normalisation tel que l'AFNOR, le CEN ou l'ASTM [38]. Selon la définition de l'ISO, une norme est un document élaboré par consensus et adopté par un organisme reconnu, fournissant des règles, des lignes directrices ou des caractéristiques pour des activités ou leurs résultats, assurant le niveau optimal de réglementation dans un contexte donné [39]. Les normes décrivent l'état de la science, de la technologie et des connaissances au moment de la rédaction. Pour être considéré comme une norme, le document doit permettre la possibilité de reproductibilité des moyens et méthodes décrits en utilisant et en respectant les conditions indiquées. Le tableau suivant représente les normes utilisées pour mesurer les propriétés du pétrole (Tableau 1).

Tableau I.1 : Normes utilisées pour la mesure des caractéristiques du pétrole.

Caractéristiques	Normes	Principe de la méthode d'analyse selon la norme
Point d'éclair	ASTM D93, ISO 2719	Chauffage progressif avec test d'inflammabilité.
Tension de vapeur REID	ASTM D323, EN 13016	Évaporation sous vide et mesure de la pression de vapeur.
Densité	ASTM D4052, ISO 12185	Pesée de volume d'échantillon et calcul de densité.
Salinité	ASTM D3230, ISO 5661	Mesure de la conductivité électrique ou de la réfraction optique.
Viscosité	ASTM D445, ISO 3104	Mesure du temps d'écoulement ou de la force nécessaire pour déplacer un piston dans l'échantillon.
Distillation ASTM D86	ASTM D86, EN 12312-1	Fractionnement de l'échantillon en fonction de la température.
Teneur en sédiments et d'eau	ASTM D1796	Mesure de la quantité de sédiments et d'eau dans un produit pétrolier.
Couleur	ASTM D1500	Mesure de la couleur d'un produit pétrolier à l'aide d'un comparateur.
Indice d'octane	ASTM D2699, D2700	Mesure de la résistance à la combustion spontanée d'un carburant.
Distillation ASTM	ASTM D86	Fractionnement de l'échantillon en fonction de la température.
Teneur en soufre	ASTM D2622, ISO 20846	Analyse par fluorescence X ou infrarouge.
Point de congélation	ASTM D97, ISO 3016	Refroidissement progressif de l'échantillon.
Acidité	ASTM D664, ISO 6618	Mesure de la quantité d'acide présent dans un échantillon.
Indice d'octane	ASTM D2699, D2700	Mesure de la résistance à la combustion spontanée d'un carburant.

I.5 Conclusion

Ce chapitre présente une étude bien détaillée sur les caractéristiques thermodynamiques et les propriétés physico-chimiques du pétrole brut. L'approche suivie dans ce présent chapitre consiste à définir les paramètres influençant sur la qualité du pétrole brut. Ensuite, la méthode expérimentale de détermination de chaque paramètre étudié est décrite en détail. Les informations présentées dans ce chapitre offrent aux lecteurs une compréhension sur le protocole expérimentale suivi au sein des unités de raffinage au cours de la production pétrolière. En plus, une définition des principaux normes utilisées pour la détermination des caractéristiques du pétrole brut est donnée à la fin de ce chapitre.

CHAPITRE II : ÉTUDE EXPERIMENTALE

II.1 Introduction

L'industrie pétrolière joue un rôle important dans l'économie mondiale en fournissant des carburants et des produits pétroliers essentiels à de nombreux secteurs. Au cœur de cette industrie se trouvent les raffineries, des installations spécialisées chargées de transformer le pétrole brut en produits raffinés utilisables. Dans cette étude, nous examinerons de près trois raffineries importantes : la raffinerie de Hassi Messaoud, la raffinerie de BERAKI et la raffinerie de SBAA. De plus, nous nous intéresserons à l'analyse des échantillons de produits pétroliers prélevés de chaque raffinerie par la chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (GC-MS) et la spectrométrie d'absorption atomique (SAA). Cette analyse approfondie nous permettra de mieux comprendre la composition et les propriétés des produits raffinés, et d'évaluer la qualité des processus de raffinage au sein de ces installations.

II.2 Présentation des raffineries

Les raffineries de BERAKI à Alger, de SEBAA à ADRAR et de HASSI MESSAOUD à Ouargla sont toutes des installations de traitement du pétrole brut. Ces raffineries sont équipées de différentes unités de raffinage, telles que la distillation, la désulfuration, l'hydrotraitement et l'isomérisation, qui permettent de produire différents types de produits pétroliers tels que l'essence, le diesel et le kérosène.

II.2.1 Raffinerie de Hassi Messaoud

Cette unité de distillation atmosphérique reçoit du pétrole brut provenant du bac de stockage et le préchauffe à une température élevée de 170°C à l'aide d'échangeurs de chaleur. Ensuite, le pétrole brut est chauffé à 330°C dans un four. Ces étapes de préchauffage et de chauffage permettent de réduire la viscosité du pétrole brut et de faciliter sa manipulation dans les étapes suivantes ([Schéma II.1](#)).

Le pétrole préchauffé est ensuite envoyé dans une tour de distillation atmosphérique, également appelée colonne de distillation. Cette tour est équipée de 29 plateaux à clapets répartis en deux zones. La première zone d'expansion compte trois plateaux, tandis que la deuxième zone de fractionnement comprend 26 plateaux. Dans la tour de distillation, le pétrole brut est vaporisé puis séparé en différentes fractions en fonction de leurs températures d'ébullition. Le Naphta est soutiré à une température d'environ 160°C à partir du 6^{ème} plateau de la colonne, tandis que les vapeurs en tête de la colonne sont récupérées à une température de 90°C.

Les fractions légères, telles que le naphtha et le gaz de pétrole liquéfié (GPL), qui ont des températures d'ébullition plus basses, sont collectées dans les parties supérieures de la colonne, où la température est plus basse. Ces fractions légères sont ensuite acheminées vers les unités de traitement et de stockage appropriées.

Le reformage est une étape clé du processus de raffinage du pétrole qui a pour objectif de convertir les hydrocarbures à chaîne droite, tels que le naphtha, en hydrocarbures aromatiques de valeur supérieure, tels que le Benzène, le Toluène et le Xylène (BTX). Ce processus catalytique, réalisé en présence du catalyseur PROCATALYSE HR (Type RG : 451, Forme : bille, Densité de remplissage : $0,7 \pm 0,05$, Teneur en platine : 0,35% pds, Métaux lourds : 125 ppm). Ce catalyseur favorise différentes réactions chimiques telles que l'isomérisation, la cyclisation, la déshydrocyclisation, la déshydrogénation et l'hydrocraquage des hydrocarbures.

Les conditions de réaction de reformage comprennent des températures élevées d'environ 500°C et une pression inférieure à 45 bars. Les produits obtenus à partir du reformage incluent un mélange de BTX, qui est utilisé comme matière première dans la fabrication de plastiques, de solvants et d'autres produits chimiques. L'essence produite après le reformage présente un indice d'octane supérieur, ce qui améliore sa qualité et ses performances dans les moteurs à combustion interne.

Les fractions plus lourdes, telles que le Kérosène, le Diesel et le Fioul lourd, sont collectées à des températures spécifiques. Le résidu est soutiré à environ 325°C depuis le fond de la colonne, le gas-oil à environ 325°C, le reflux circulant à environ 230°C depuis le 16^{ème} plateau de la colonne et le kérosène à environ 200°C depuis le 12^{ème} plateau de la colonne.

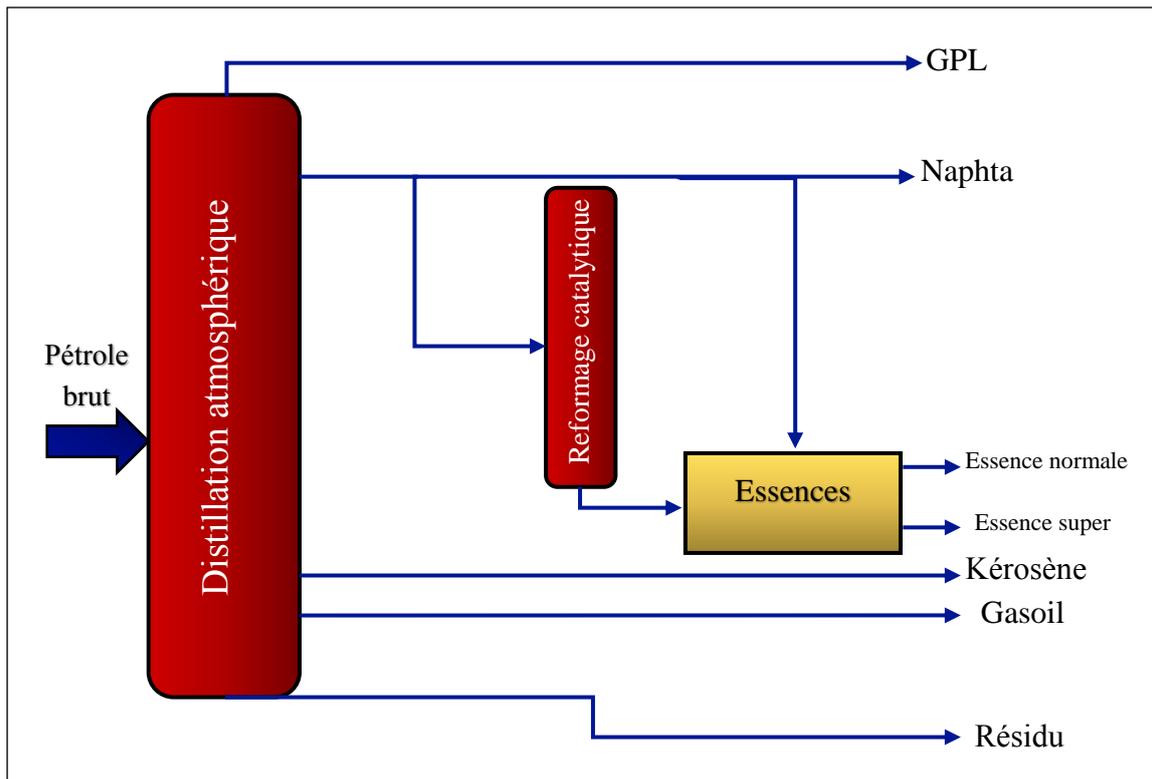


Schéma II.1: Unité de distillation atmosphérique de raffinerie HASSI MESSAOUD 2.

II.2.2 Raffinerie de BERAKI (ALGER)

L'unité de raffinerie de BERAKI collecte le pétrole brut de Hassi Messaoud et le condensât HASSI R'MEL par pompage à partir des bacs de stockage à l'aide des pompes verticales. Il est ensuite refoulé en deux courants identiques dans les échangeurs, où le brut est chauffé par échange thermique avec le reflux circulant de tête (Schéma II.2).

Ensuite, le brut passe par un dessaleur électrostatique pour éliminer l'eau et les impuretés chargées électriquement. Le brut réchauffé entre dans un autre circuit d'échangeurs chauffé par le reflux circulant intermédiaire. Le pétrole brut à 160 °C entre dans le ballon de flash. Dans le ballon de flash, les fractions légères et l'eau sont entraînées vers la tête, tandis que le brut flashé plus lourd coule au fond du ballon. Les produits de tête, récupérés à partir de la tête du ballon de flash, sont réinjectés dans le brut flashé à la sortie du four.

La colonne atmosphérique comprend 49 plateaux, dont 6 plateaux se trouvent dans la section d'épuisement et sont séparés par la zone d'expansion où vient se détendre le brut partiellement vaporisé, à une température de 345°C. Elle fonctionne à une pression de 2,2 bars et ensuite munie de soupapes de sécurité. À cet endroit, la coupe d'hydrocarbures lourds descend vers le fond de la colonne, connu sous le nom de résidu. Les fractions légères, telles

que le gasoil et les composants plus légers, montent et se condensent à différents plateaux de soutirage, en fonction de leurs points d'ébullition initiaux et finaux, respectivement. La raffinerie délivre une gamme variée de produits pétroliers qui répondent aux normes nationales et internationales qui sont :

- Butane et propane commerciaux ;
- Naphta ;
- Essences normale et super ;
- Jet (Kérosène) qui est récupéré aux plateaux N°25 et N°27.
- Gas-oil : Le diesel a une température d'ébullition de 305°C. Il est généralement récupéré à des plateaux situés plus bas que l'essence.
- Fuel lourd.

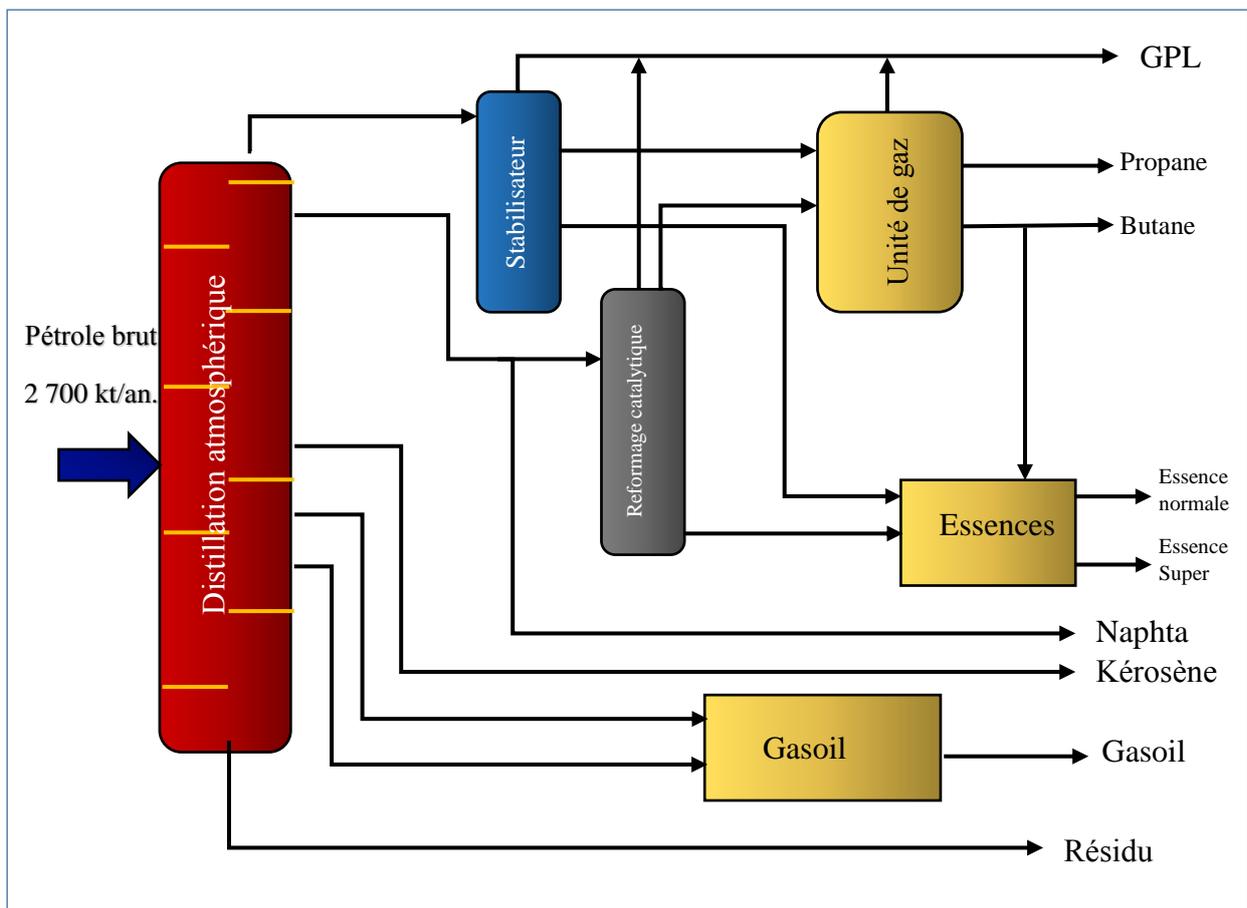


Schéma II.2: Schéma de l'unité de distillation atmosphérique de BERAKI ALGER.

II.2.3 Raffinerie de SBAA(ADRAR)

Pour cette unité de raffinerie, le brut est prélevé du bac de stockage puis pompé à travers des échangeurs de chaleur vers la colonne de distillation (Schéma II.3). Après l'échange thermique, le brut rejoint la ligne principale à une température de 91 °C. Le préchauffage se poursuit à travers d'autres échangeurs spécifiques à chaque fraction, tels que le brut-kérosène, le brut gazole (1^{er} soutirage), et le brut-1^{er} reflux atmosphérique. À ce stade, le brut subit un processus de dessalement électrique dans trois dessaleurs placés en série. Après, le brut est soumis à une série d'échangeurs de chaleur pour atteindre une température de 242 °C. À cette température, le brut entre dans la colonne de préflash au 21^{ème} plateau. Le mélange liquide et gazeux résultant est collecté dans un ballon de reflux avec une pression de 0.25 Mpa et une température de 40 °C. Un système de régulation de pression évacue les gaz incondensables vers un ballon de séparation, puis vers un four pour être utilisés comme combustible. Une partie du liquide du ballon de reflux est renvoyée comme reflux de tête vers la colonne, tandis que l'autre partie est utilisée comme charge pour une colonne stabilisatrice. Le brut provenant du fond de la colonne est aspiré par une pompe et refoulé à travers des échangeurs spécifiques pour le traitement des différentes fractions. La capacité de traitement de pétrole de l'installation atteint 600 000 tonnes par an, avec plus de 40 puits déjà forés pour évaluer les structures du brut et du gaz. Les puits affichent une productivité variante entre 50 et 150 m³/jour, avec des pressions initiales comprises entre 60 et 150 kg/cm² et une densité de brut allant de 0,8061 à 0,830.

Le brut est chauffé dans un four atmosphérique avant de passer à travers des échangeurs de chaleur. Une fois les échanges thermiques effectués, le brut rejoint la ligne principale avec une température de 262 °C. Il entre ensuite dans le four, où sa température atteint 360 °C. Puis, il est introduit dans la colonne atmosphérique à une température de 400 °C et à une pression de 0,3 Mpa, par la zone de flash située au niveau du 47^{ème} plateau. Les composés les plus légers migrent vers la zone de rectification tandis que le brut résiduel tombe au niveau de la zone d'épuisement, située en bas de la colonne.

Les conditions thermodynamiques en tête de colonne sont fixées à (P= 0,05 Mpa, de T=130 °C). Le kérosène est prélevé entre le 12^{ème} et le 14^{ème} plateau de la colonne, à des températures comprises entre 165 °C et 240 °C, tandis que le gasoil léger est soutiré du 28^{ème} plateau de la colonne atmosphérique, à une température située entre 240 °C et 300 °C. Le

gasoil plus lourd est extrait du 40^{ème} plateau (T= 300 °C et 360 °C). Le résidu est récupéré du fond de la colonne à une température supérieure à 360 °C.

En plus du reflux en tête de colonne, la stabilisation thermique de la colonne est assurée par deux autres reflux : le premier reflux moyen atmosphérique est prélevé par une pompe à partir du 18^{ème} plateau, tandis que le deuxième reflux moyen atmosphérique est recueilli à partir du 32^{ème} plateau. Après la stabilisation, le GPL est maintenu à une température de 40 °C, tandis que le naphta est extrait à une température de 215,4 °C puis dirigé vers l'unité de reformage catalytique. Le naphta léger provenant de l'unité de gaz est soutiré à une température de 83,3 °C puis acheminé vers l'unité de reformage catalytique.

L'unité de reformage catalytique est spécifiquement conçue pour traiter le naphta produit par l'unité de distillation atmosphérique. Les principaux produits obtenus dans cette unité incluent du carburant sans plomb à haut indice d'octane, également connu sous le nom de "super sans plomb", des gaz de pétrole liquéfiés (GPL), du naphta léger (light naphta), du naphta raffiné (fond de colonne d'évaporation), des gaz incondensables utilisés comme combustible pour les fours de l'unité, ainsi que de l'hydrogène utilisé dans les réactions du procédé .

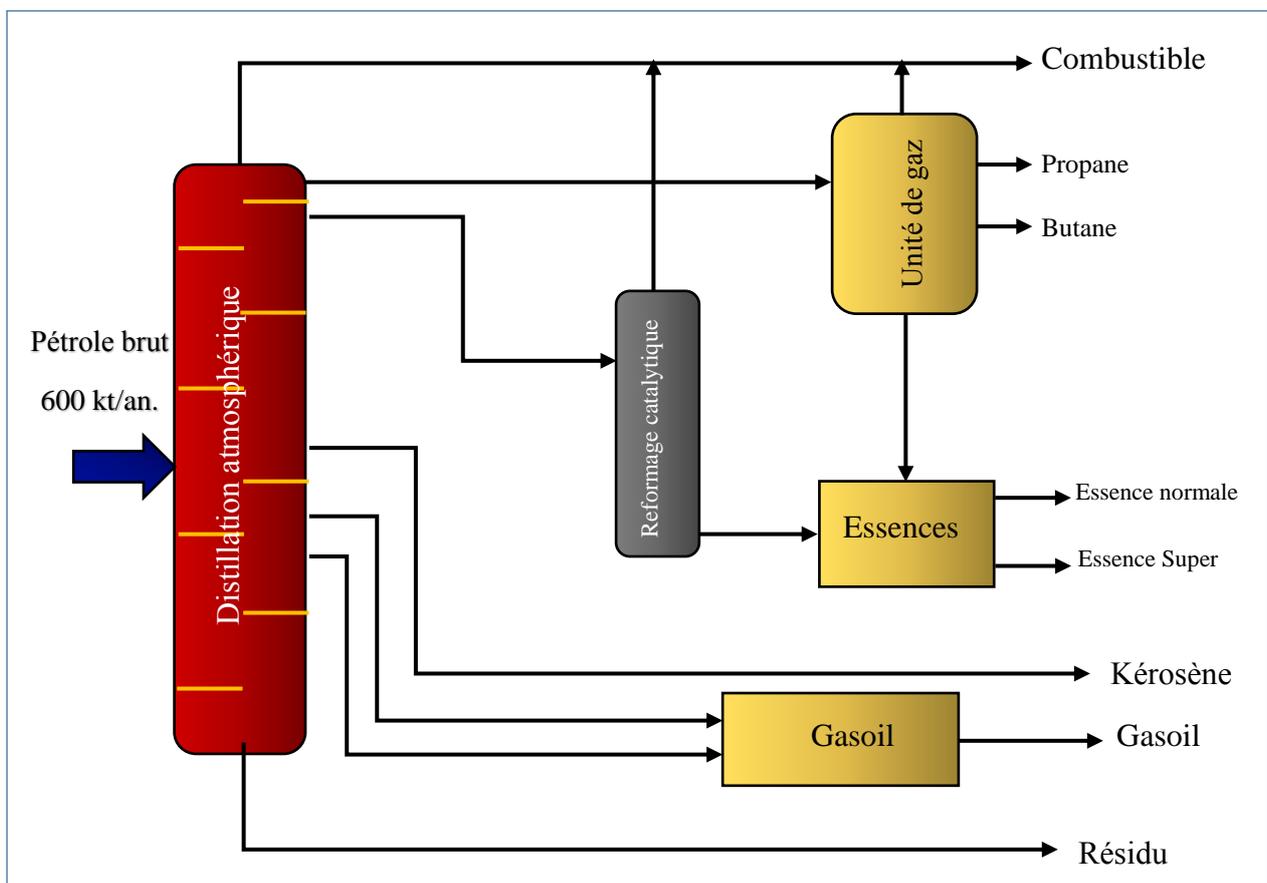


Schéma II.3: Schéma de l'unité de distillation atmosphérique de la raffinerie SBAA (ADRAR).

II.3 Étude des échantillons des produits pétroliers

Les échantillons étudiés provenant de ces raffineries sont l'essence, le diesel, le kérosène et le naphta (Figure II.1). Ces échantillons sont prélevés à différents stades du processus de raffinage, tels que la production, la purification et la distribution. Les échantillons peuvent également varier en termes de qualité, de composition chimique et de propriétés physiques, en fonction du type de pétrole brut utilisé et du processus de raffinage. Rappelant que l'objectif principale de ce travail est de mener une étude comparative de ces échantillons qui seront analysés par les différentes techniques analytiques. Pour caractériser la composition chimique et les propriétés physiques des produits pétroliers, les méthodes d'analyses utilisées sont la chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (GC-



MS), la spectrométrie d'absorption atomique (SAA).

Figure II.1: Images des échantillons pétroliers préparés pour l'analyse physico-chimique : (1) naphta BERAKI, (2) essence BERAKI, (3) kérosène BERAKI, (4) gasoil BERAKI, (5) naphta RHM2 (9) naphta léger SBAA, (11) kérosène SBAA, (12) gasoil léger SBAA.

II.4 Méthode d'analyses physico-chimiques des produits raffinés

II.4.1 Chromatographie en phase gazeuse - spectrométrie de masse (GC-MS)

La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) est une technique d'analyse chimique utilisée pour séparer, identifier et quantifier les composés organiques volatils présents dans un échantillon (Schéma II.4). La GC-MS combine deux techniques différentes : la chromatographie en phase gazeuse (GC) et la spectrométrie de masse (MS) [40].

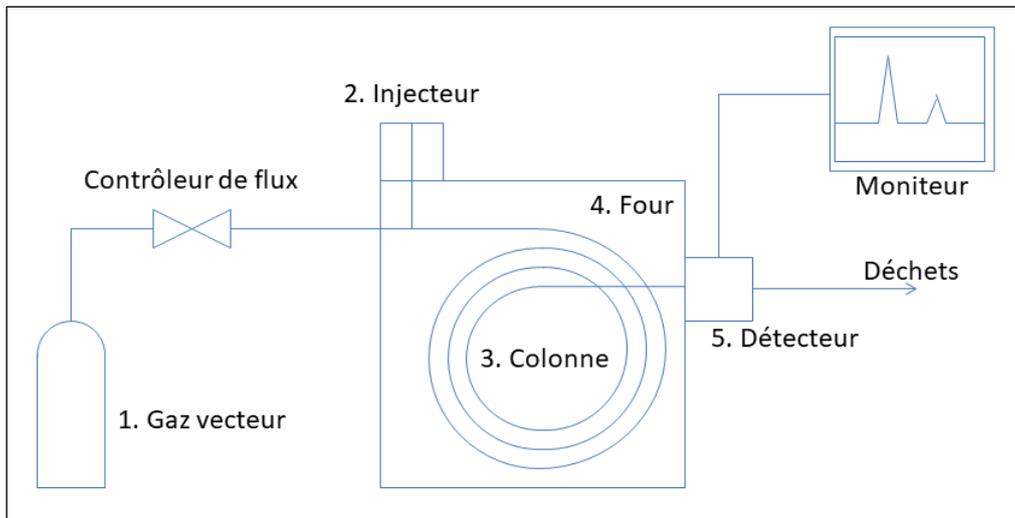


Schéma II.4: Principe de l'analyse par la méthode chromatographie en phase gazeuse - spectrométrie de masse (GC-MS).

Matériel

La chromatographie en phase gazeuse sépare les composants de l'échantillon en les faisant passer à travers une colonne remplie d'un matériau stationnaire, qui peut être une substance poreuse ou une phase liquide immobilisée sur un support solide (Figure II.2). La phase gazeuse est utilisée comme solvant mobile pour transporter les composants à travers la colonne [41].

La spectrométrie de masse détecte et mesure la masse des composants séparés par la chromatographie en phase gazeuse en ionisant chaque composant et en mesurant le rapport de sa masse sur charge. Les composants sont ionisés en passant à travers une source d'ionisation, telle qu'une source d'ionisation électronique (EI) ou une source d'ionisation chimique (CI), et en produisant des ions caractéristiques de chaque composant. Les ions sont ensuite séparés et analysés en fonction de leur masse sur charge dans un spectromètre de masse [42].



Figure II.2: Appareil de chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse Référence de l'appareil (Nexis GC-2030).

Préparation des échantillons pétroliers

La préparation commence par la déshydratation des échantillons pétroliers pour éliminer toutes les molécules de l'eau. Pour cela, une quantité appropriée de sulfate de magnésium anhydre ($MgSO_4$) est ajoutée aux échantillons sous agitation [43]. Ainsi, nous favorisons l'absorption de l'eau par le sulfate de magnésium, qui agit comme un déshydratant efficace. Ensuite, une quantité d'échantillon nécessaire est prélevée pour l'analyse par GC-MS. Nous veillons à respecter les volumes recommandés en fonction des exigences de notre appareil et de notre méthode analytique. Afin de faciliter l'injection des échantillons dans notre appareil GC-MS, nous procédons à une dilution en ajoutant de l'éthanol. Nous mélangeons soigneusement l'échantillon avec une quantité appropriée d'éthanol jusqu'à obtenir une dilution homogène. Cette dilution réduit la viscosité de l'échantillon, ce qui facilite son injection dans notre système de GC-MS [44]. Une fois nos échantillons préparés et dilués, nous les injectons dans notre appareil GC-MS en suivant les procédures et les paramètres spécifiques du système que nous utilisons. Nous nous référons aux directives du fabricant de l'appareil GC-MS pour déterminer la méthode d'injection, les volumes d'injection et les paramètres d'analyse appropriés.

II.4.2 Spectrométrie d'absorption atomique (SAA)

II.4.2.1 SAA par flamme

La méthode d'absorption atomique de flamme est utilisée pour doser les métaux en solution [45]. L'échantillon est chauffé à une température élevée pour transformer les analytes en atomes libres [46]. La spectrométrie d'absorption atomique mesure l'énergie absorbée par les atomes lorsqu'un électron change d'orbite électronique [47]. Les photons absorbés sont caractéristiques des éléments présents, permettant de mesurer leurs concentrations. La loi de Beer-Lambert est utilisée pour analyser les concentrations en fonction de l'absorption de la lumière. Chaque élément est analysé individuellement avec une longueur d'onde spécifique [48] [49] (Schéma II.5).

La lampe à cathode creuse est un composant clé de l'absorption atomique de flamme (AAS). Elle est constituée d'une enveloppe en verre scellée contenant une cathode creuse cylindrique et une anode. Lorsque la cathode est bombardée par une décharge ionisante, les atomes de l'élément à doser présents dans la cathode émettent un rayonnement atomique avec des raies caractéristiques. Le gaz rare présent dans l'ampoule, tel que l'argon ou le néon, facilite la décharge ionisante.

Le nébuliseur est utilisé pour analyser des échantillons sous forme de solution. Il transforme l'échantillon en aérosol de fines gouttelettes en utilisant un effet Venturi. Les gouttelettes sont ensuite éclatées dans la chambre de nébulisation pour former un brouillard homogène. Ce brouillard est introduit dans le brûleur, où le solvant s'évapore, laissant derrière lui les particules solides de l'échantillon. La flamme, généralement une flamme air-acétylène, vaporise les particules solides, les transformant en atomes libres.

La lumière émise par les atomes libres contient un spectre de raies caractéristiques de l'élément à doser, ainsi que des raies provenant du gaz de remplissage, des impuretés et de l'atomiseur lui-même. Un monochromateur est utilisé pour sélectionner une longueur d'onde spécifique correspondant à l'absorption de l'élément à doser, éliminant ainsi la lumière non désirée. Le faisceau lumineux passe ensuite par un détecteur qui mesure les intensités lumineuses nécessaires au calcul des absorbances. L'absorbance spécifique, causée par l'élément à doser, est déterminée en soustrayant l'absorbance non spécifique due à l'absorption continue de la matrice. Des mesures sont effectuées pour corriger les absorptions non spécifiques, afin d'obtenir des mesures précises de l'absorbance spécifique liée à l'élément à doser.

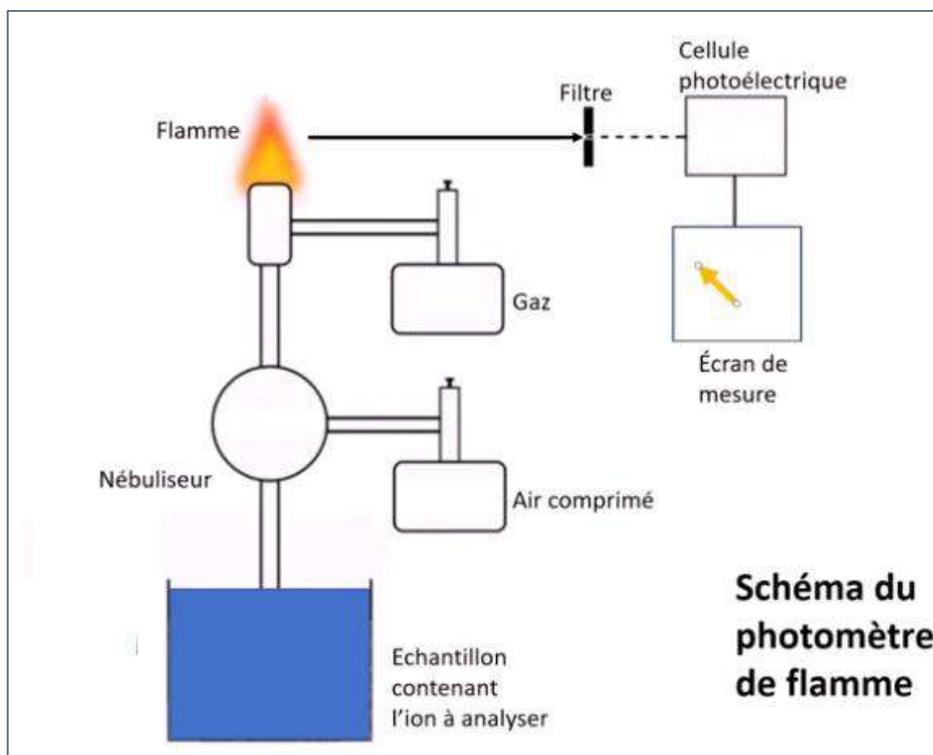


Schéma II.5 : La méthode d'absorption atomique de flamme.

II.4.2.2 SAA par four graphite

La spectrométrie d'absorption atomique avec génération de vapeur (GFAAS) utilise un tube en graphite chauffé électriquement pour vaporiser et atomiser l'échantillon jusqu'à 3000°C avant la détection (Schéma II.6). Les spectromètres GFAAS offrent une limite de détection très basse et nécessitent un faible volume de produit de digestion (environ 20 µl) [50]. Cependant, lors des dosages par GFAAS, des interférences dues à la diffusion de la lumière et à l'absorption par les molécules constituant la matrice peuvent se produire. Ces interférences peuvent être résolues de manière satisfaisante en utilisant différents procédés, tels que l'utilisation de modificateurs de matrice. Bien que ces spectromètres soient largement disponibles, il est recommandé de les équiper d'un échantillonneur automatique pour améliorer la précision et le débit. Le débit de ces spectromètres est généralement d'environ un échantillon toutes les 2 à 3 minutes.

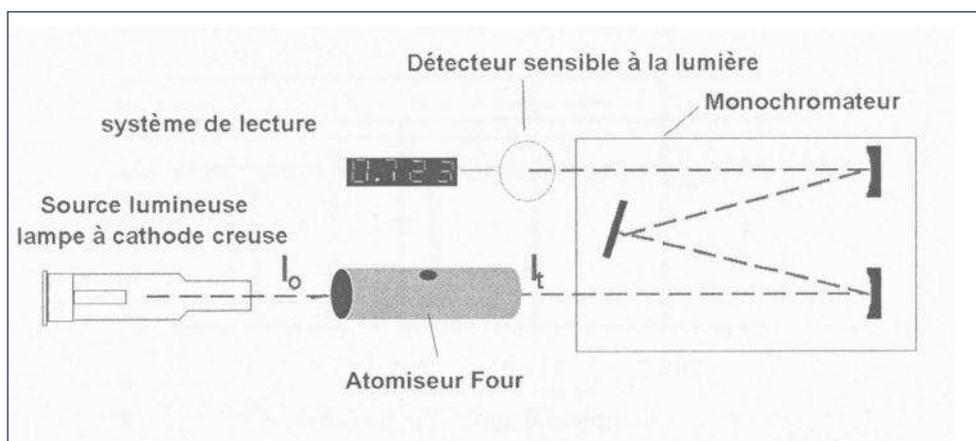


Schéma II.6: Four en graphite dans un spectromètre d'absorption atomique.

Matériels utilisés

L'appareil de spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est très sensible et peut détecter des concentrations de l'ordre de parts par milliard (ppb) pour de nombreux éléments métalliques (Figure II.3). Elle est également sélective, car la longueur d'onde de la source lumineuse peut être ajustée pour cibler un élément spécifique. Cette technique est couramment utilisée dans des applications telles que l'analyse de l'eau, de la nourriture, des sols, des roches et des échantillons biologiques pour déterminer la présence et la concentration des métaux tels que le cuivre, le zinc, le plomb, le mercure et le cadmium [46].



Figure II.3 : Appareil de spectrométrie d'adsorption atomique REF de l'appareil contrAA® 800 D.

II.4.2.3 Analyseur de mercure à fluorescence atomique

L'analyseur de mercure à fluorescence atomique repose sur la technique de la vapeur froide, offrant une détection extrêmement sensible. Cette méthode permet une capacité de détection étendue grâce à l'utilisation de techniques d'enrichissement simples ou en cascade (Figure II.4).

Il présente une limite de détection inférieure à 1 ppt (parts par trillion) sans avoir recours à l'enrichissement, et inférieure ou égale à 0,1 ppt avec l'utilisation de techniques d'enrichissement. Sa plage de mesure s'étend de l'ordre de ng/L (nanogrammes par litre) à 100 µg/L (microgrammes par litre). Il offre un haut degré d'automatisation, en particulier lorsqu'il est combiné avec un échantillonneur automatique. L'échantillonneur automatique permet un transfert efficace des échantillons vers l'analyseur de mercure.

Cet analyseur de mercure présente une sensibilité élevée pour la détection, avec des limites de détection très faibles. Il est capable de mesurer une large gamme de concentrations de mercure [34], et son automatisation facilite le traitement des échantillons en améliorant l'efficacité et la précision des mesures. De plus, grâce au système de minéralisation sous pression induite par micro-ondes, la préparation des échantillons est rapide.



Figure II.4 : Analyseur de mercure à fluorescence atomique REF de l'appareil ANALYTIK JENA

Préparation des échantillons pétroliers

La minéralisation est une étape initiale pour la préparation des échantillons qui implique la destruction des matières organiques et la conversion des éléments à détecter en formes solubles qui peuvent être facilement mesurées par SAA [51]. L'ajout d'acides forts tels que HCl pour un volume de 15 ml, HNO₃ pour un volume de 6ml et H₂O₂ pour un

volume de 4 ml peut aider à dissoudre les matières organiques, ce qui libère les éléments sous forme soluble. Après la minéralisation, l'échantillon est généralement filtré pour éliminer les impuretés et les particules en suspension. L'échantillon minéralisé peut ensuite être analysé par SAA pour quantifier les éléments d'intérêt tels que les métaux (Schéma II.7).

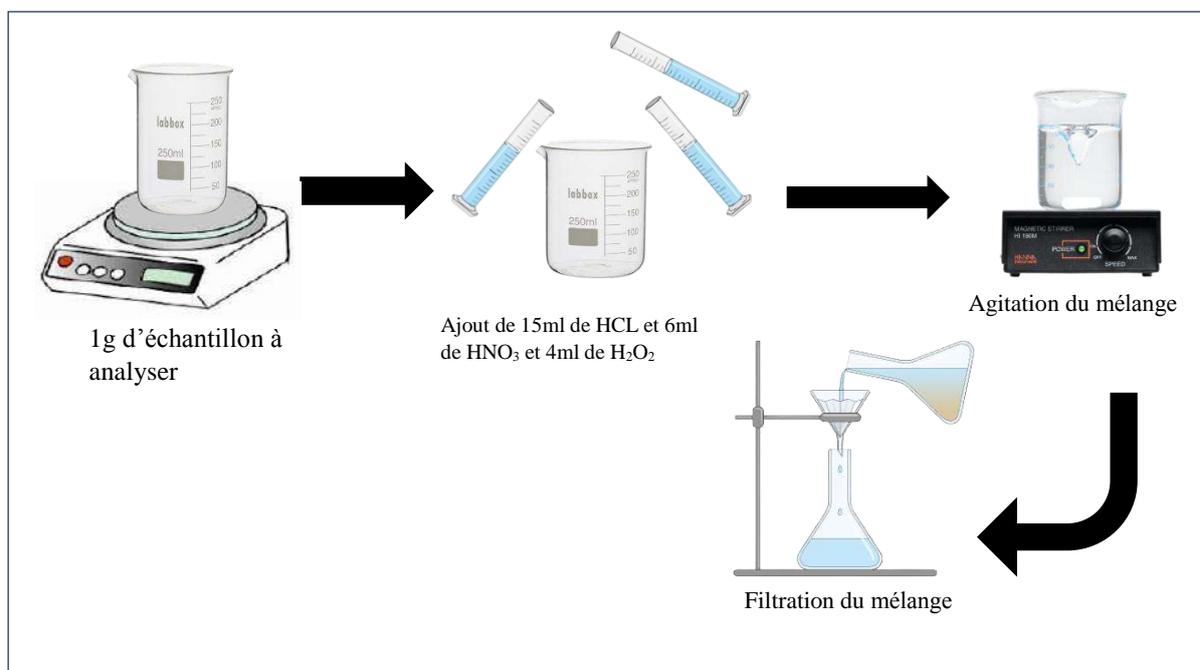


Schéma II.7 : Minéralisation des échantillons pétroliers pour l'analyse spectrométrie d'absorption atomique.

II.5 Conclusion

L'étude présentée dans ce chapitre a mis en évidence l'importance des raffineries dans le processus de transformation du pétrole brut en produits raffinés. Nous avons présenté le principe de fonctionnement de trois raffineries clés : la raffinerie de HASSI MESSAOUD, la raffinerie de BERAKI et la raffinerie de SBAA, en soulignant leurs caractéristiques distinctives et leurs contributions à l'industrie pétrolière. De plus, nous avons décrit le principe des méthodes analytiques telles que la chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (GC-MS) et la spectrométrie d'absorption atomique (SAA) qui sont utilisées pour étudier les échantillons de produits pétroliers prélevés dans ces raffineries. Cela permet d'obtenir des informations précieuses sur leur composition et leurs propriétés afin de mener une étude comparative de ces échantillons pétroliers. Aussi, la méthode de préparation des échantillons (ionisation) et les différentes techniques utilisées sont présentées dans ce chapitre en détail.

CHAPITRE III : Résultats et discussions

III.1 Introduction

La détection des métaux lourds dans les produits pétroliers est un enjeu majeur dans le domaine de la sécurité et de la conformité réglementaire. Parmi les méthodes d'analyse les plus couramment utilisées on trouve la spectroscopie d'absorption atomique (SAA) et la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS), ces deux techniques se distinguent par leurs sensibilité, sélectivité et rapidité.

La SAA repose sur le principe de l'absorption de la lumière par les atomes des métaux présents dans l'échantillon, à des longueurs d'onde spécifiques. En utilisant un spectromètre d'absorption atomique, il est possible d'identifier et de quantifier précisément les concentrations de métaux lourds tels que le plomb, le mercure, le cadmium, le nickel, le fer et d'autres éléments traces dans les produits pétroliers. Cette information est essentielle pour garantir la conformité aux normes environnementales, éviter les impacts néfastes sur la santé humaine et prévenir les dégradations des équipements industriels.

La technique de (GC-MS) combine la séparation des composés par chromatographie en phase gazeuse avec l'identification précise des composés par spectrométrie de masse, elle offre une méthode puissante et fiable qui permet d'analyser les échantillons de produits pétroliers en vue de détecter et quantifier les métaux lourds présents.

Dans cette section, nous présenterons les résultats et les discussions des analyses de SAA (spectrométrie d'absorption atomique), ainsi que des analyses GC-MS (chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse) pour déterminer les métaux lourds tels que le plomb, le fer et le mercure dans différents types de produits pétroliers provenant de trois raffineries différentes. Ces analyses ont été effectuées afin de déterminer la présence et les niveaux de ces composés dans les échantillons de produits pétroliers étudiés.

III.2 Identification du plomb par spectrométrie SAA dans les produits pétroliers

Comme nous avons déjà fait, nous avons nommé les trois échantillons des produits pétroliers selon l'unité de raffinage comme suit :

- Raffinerie BERAKI → Produit A.
- Raffinerie HASSI MESSAOUD → Produit B.
- Raffinerie SBAA → Produit C.

Exemple :

- Essence A, c'est-à-dire l'essence raffiné par l'unité de raffinage de BERAKI.
- Kérosène B, c'est-à-dire le kérosène raffiné par l'unité de raffinage de HASSI MESSAOUD et ainsi de suite.

III.2.1 Identification du plomb

III.2.1.1 Naphta

La [figure III.1](#) montre la variation des concentrations du plomb en fonction de l'absorbance. On remarque que les concentrations de plomb varient entre les échantillons de naphta. Naphta B présente une concentration du plomb beaucoup plus élevée que Naphta A et Naphta C, avec une valeur de 211,2 µg/L. Naphta A présente une concentration de 3,271 µg/L, tandis que Naphta C présente une concentration moins élevée de 2,526 µg/L. En termes de conformité réglementaire applicables, les concentrations de plomb dans Naphta A et Naphta C sont considérées très acceptables. Cependant, la concentration de plomb dans Naphta B montre une légère augmentation par rapport aux valeurs de référence.

D'après les résultats précédant, la comparaison des concentrations du plomb dans les trois échantillons a montré que le Naphta B présente la concentration la plus élevée. Selon le ([Tableau III.1](#)), on remarque aussi que les valeurs d'absorbance suivent une tendance similaire, tel que le Naphta B ayant la plus grande valeur d'absorbance par rapport aux celles de Naphta A et Naphta C. En conclusion, Naphta B a une concentration plus élevée de plomb, tandis que Naphta A et Naphta C se situent dans des plages typiques de concentration, bien que Naphta C puisse atteindre la limite supérieure des seuils réglementaires.

Tableau III.1: Résultats de la concentration du plomb en fonction de l'absorbance dans les trois échantillons de Naphta.

Type de produit pétrolier	Absorbance mesurée	Concentration de plomb (µg /L)
Naphta A	0.02199	3.271
Naphta B	1.2564	211.2
Naphta C	0.01757	2.526

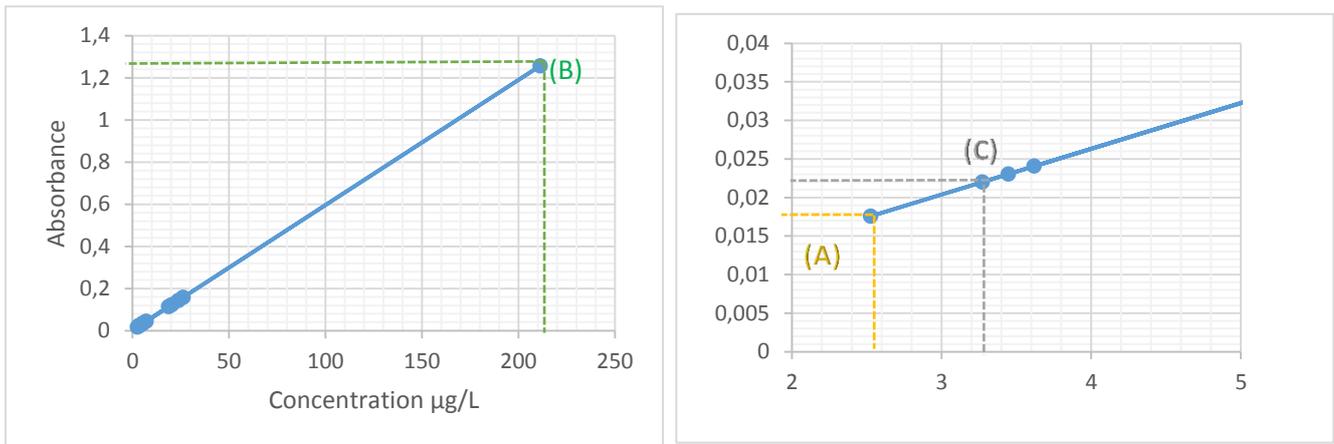


Figure III.1 : Courbes de calibration d'absorption atomique du plomb pour le naphtha de trois unités de raffinage (A,B,C).

III.2.1.2 Essence

Le tableau (III.2) résume les résultats d'analyse SAA des échantillons d'essence provenant des deux raffineries, on remarque que les concentrations de plomb varient entre les échantillons d'essence avec une plus grande concentration d'Essence B de 26,25 µg/L, suivie d'Essence A avec 23,65 µg/L.

Effectivement, selon la figure (III.2) les valeurs d'absorbance suivent une tendance similaire à la concentration de plomb dans les échantillons d'essence. Tel que, Essence B présente la plus grande absorbance avec une valeur de 0,15840, suivie d'Essence A avec 0,14295. Cette corrélation entre la concentration de plomb et l'absorbance est cohérente, car l'absorbance est directement liée à la quantité de plomb présent dans l'échantillon. Ainsi, plus la concentration de plomb est élevée, plus l'absorbance mesurée sera élevée.

Tableau III.2: Résultats de la concentration du plomb en fonction de l'absorbance dans les trois échantillons d'essence.

Type de produit pétrolier	Absorbance mesurée	Concentration de plomb (µg /L)
Essence A	0.14295	23.65
Essence B	0.15840	26.25

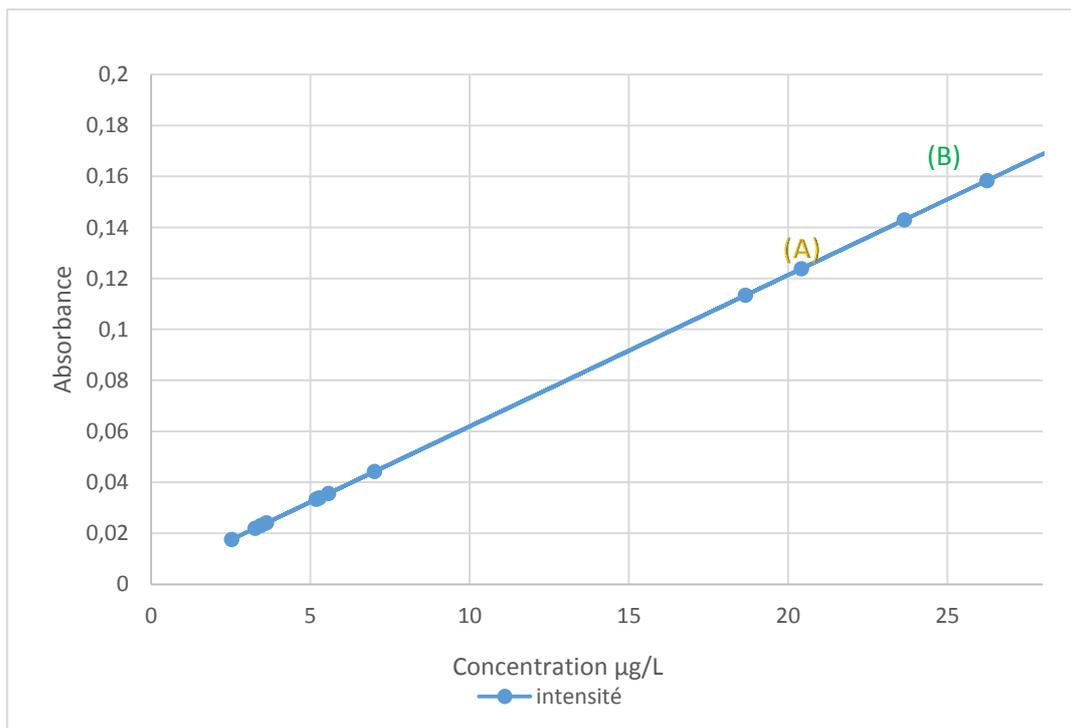


Figure III.2: Courbes de calibration d'absorption atomique du plomb pour l'essence de deux unités de raffinage (A,B).

III.2.1.3 Kérosène

D'après la [figure \(III.3\)](#) on observe que, les concentrations de plomb varient de manière diverse entre les échantillons de kérosène. On peut voir que, Kérosène B présente la concentration la plus élevée avec 20,42 µg/L, suivie de Kérosène C avec 5,568 µg/L, et enfin Kérosène A avec 3,618 µg/L.

Absorbance mesurée :

Les valeurs d'absorbance mesurées dans les échantillons de kérosène montrées dans le [tableau \(III.3\)](#) varient conformément avec les valeurs des concentrations. Le kérosène B présente la plus grande absorbance avec une valeur de 0.12380, tandis que le kérosène A présente la plus faible absorbance avec 0.02405. Le kérosène C se situe entre les deux avec une absorbance de 0.03563.

Ces différences d'absorbance indiquent des variations significatives dans la quantité de lumière absorbée par les échantillons, c'est-à-dire elle est directement liée à la quantité de substance absorbante dans l'échantillon, dans ce cas précis, le plomb.

Tableau III.3: Résultats de la concentration du plomb en fonction de l'absorbance dans les trois échantillons de kérosène.

Type de produit pétrolier	Absorbance mesurée	Concentration de plomb (µg /L)
Kérosène A	0.02405	3.618
Kérosène B	0.12380	20.42
Kérosène C	0.03563	5.568

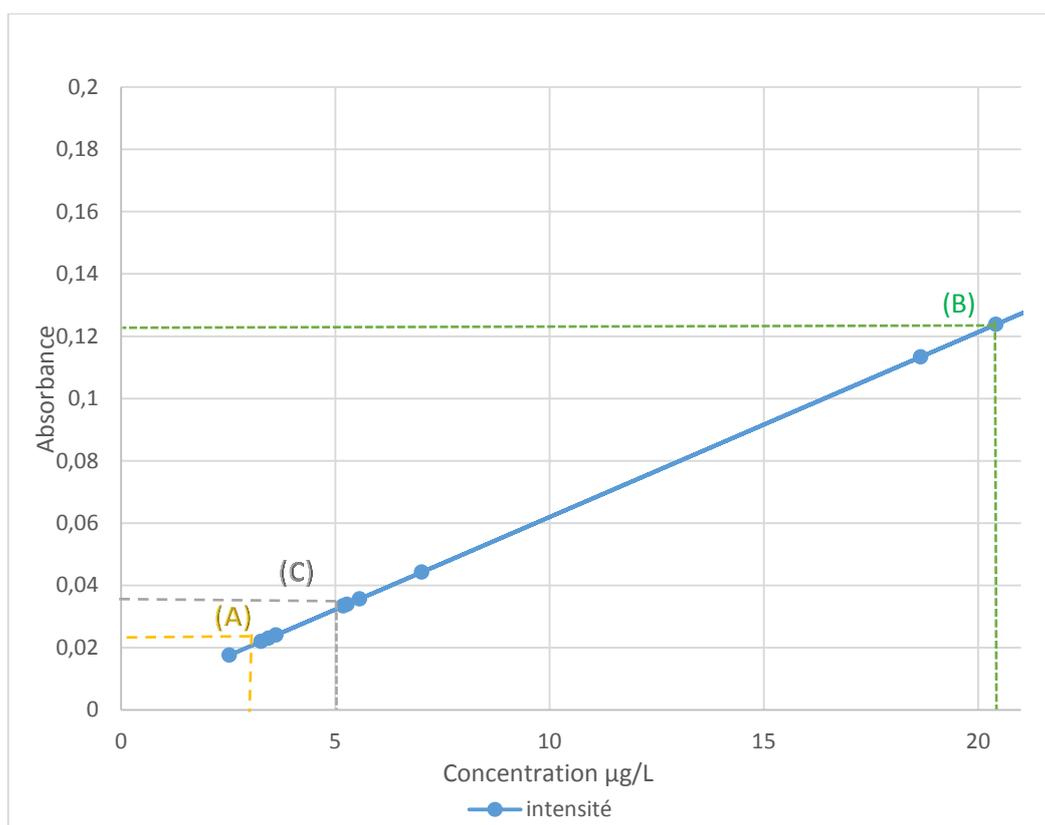


Figure III.3: Courbes de calibration d'absorption atomique du plomb pour le kérosène de trois unités de raffinage (A,B,C).

III.2.1.4 Gazoil

Les concentrations de plomb varient entre les échantillons de gazole. Le gazole lourd C présente la concentration la plus élevée avec 18,66 µg/L, suivi du gazole léger C avec 7,018 µg/L. Le gazole A présente une concentration de 5,280 µg/L, tandis que le gazole B a la concentration la plus faible avec 3,446 µg/L (figure III.4).

Absorbance mesurée :

La dépendance entre la quantité de lumière absorbée et la concentration du plomb a confirmé comme précédemment que les valeurs d'absorbance mesurées dans les échantillons de gazole montrent des différences significatives (tableau III.4). Le gazole lourd C présente la plus grande absorbance avec une valeur de 0.11338, indiquant une plus grande quantité de lumière absorbée. Le gazole léger C affiche également une absorbance élevée avec 0.04423, suivi par la valeur 0.03392 pour le gazole A. En revanche, le gazole B présente la plus faible absorbance avec 0.02303. Ces différences d'absorbance indiquent des variations dans la quantité de plomb présente dans les échantillons de gazole. L'absorbance est directement liée à la quantité de plomb.

Tableau III.4: résultats de la concentration du plomb en fonction de l'absorbance dans les différents échantillons de Gazole.

Type de produit pétrolier		Absorbance mesurée	Concentration de plomb ($\mu\text{g/L}$)
Gasoil A		0.03392	5.280
Gasoil B		0.02303	3.446
Gasoil C	Léger	0.04423	7.018
	Lourd	0.11338	18.66

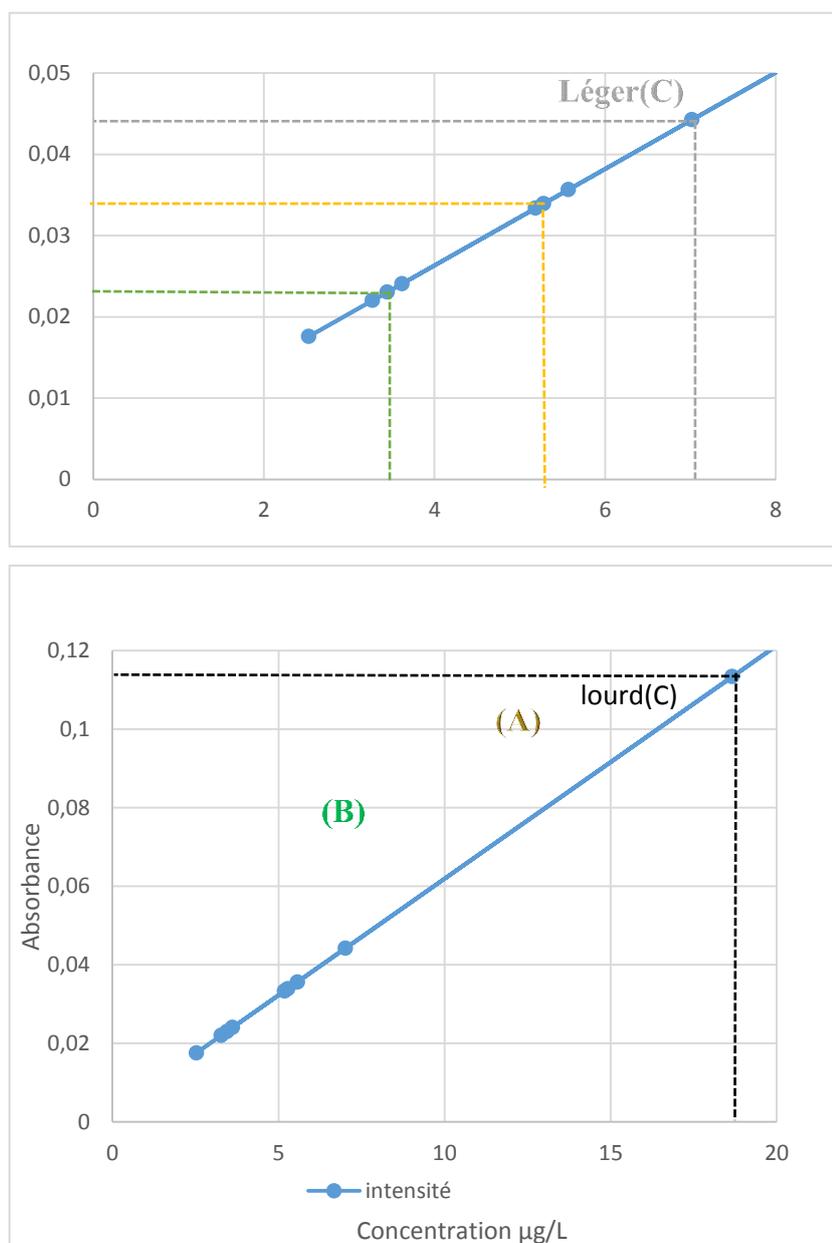


Figure III.4 : Courbes de calibration d'absorption atomique du plomb pour le gasoil de trois unités de raffinage (A, B,C).

III.2.2 Identification du Fer

III.2.2.1 Naphta

Selon la [figure \(III.5\)](#) les concentrations de fer varient d'une façon décroissante entre les échantillons de naphta selon l'ordre suivant : le naphta B présente la concentration la plus élevée avec 0.2124 mg/L, suivi du naphta A avec 0.0762 mg/L. Le naphta C a une concentration de fer inférieure à 0.0084 mg/L, respectivement.

Absorbance mesurée :

Les valeurs d'absorbance présentées dans le [tableau \(III.5\)](#) montrent également des différences significatives entre les échantillons de naphta. Le naphta B affiche la plus grande absorbance avec une valeur de 0.04052, indiquant une plus grande quantité de lumière absorbée. Le naphta A a une absorbance légèrement inférieure avec 0.03448, tandis que le naphta C présente la plus faible absorbance avec 0.02919.

Et comme nous avons déjà dit, ces variations dans les valeurs d'absorbance suggèrent des différences dans la quantité de fer ou d'autres substances absorbant la lumière présentes dans les échantillons de naphta.

Tableau III.5: les mesures d'absorbance et de concentration de fer pour différents types de naphta.

Type de produit pétrolier	Absorbance mesurée	Concentration de fer (mg/L)
Naphta A	0.03448	0.0762
Naphta B	0.04052	0.2124
Naphta C	0.02919	<0.0084

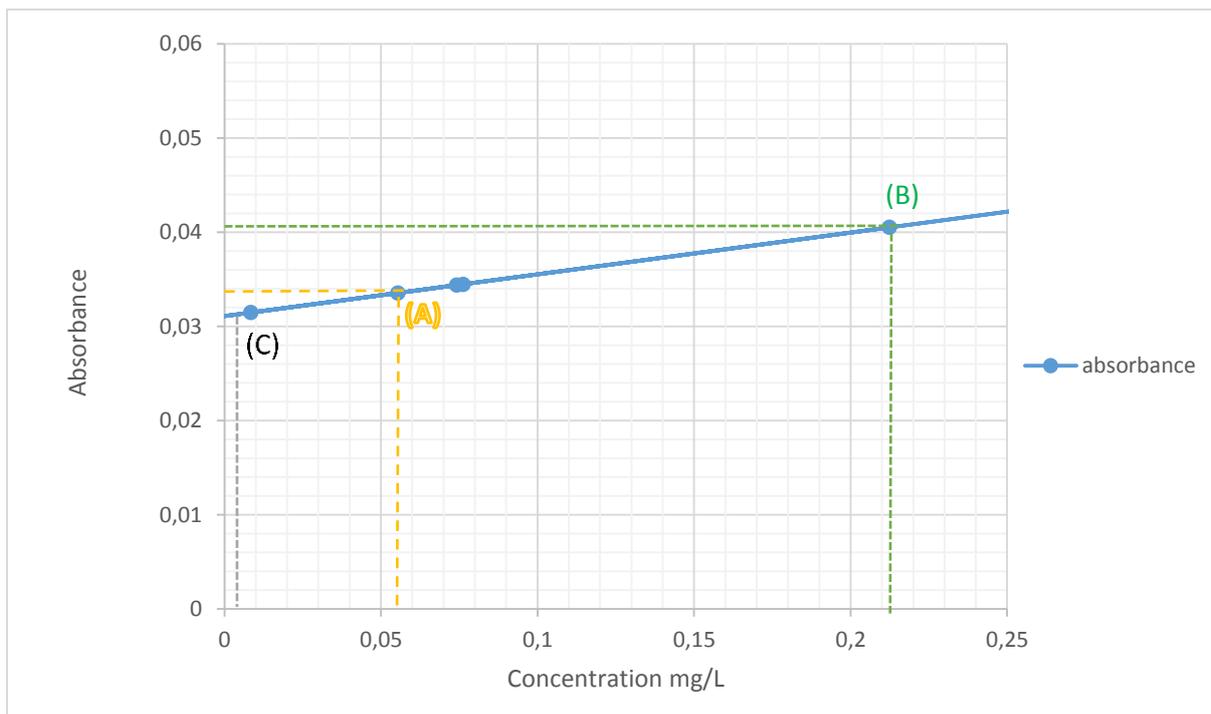


Figure III.5 : Courbes de calibration d'absorption atomique du fer pour le naphtha de trois unités de raffinage (A, B, C).

III.2.2.2 Essence

Les concentrations de fer dans les échantillons d'essence affichées dans le tableau (III.6) sont toutes inférieures à 0.0084 mg/L. Cela indique une faible quantité de fer présente dans ces échantillons.

Tableau III.6: les résultats d'absorbance et de concentration de fer pour différents types d'essence.

Type de produit pétrolier	Absorbance mesurée	Concentration de fer (mg/L)
Essence A	0.02855	<0.0084
Essence B	0.03148	0.0084

Selon les résultats obtenus de la figure (III.6) les valeurs d'absorbance mesurées des trois échantillons d'essence sont remarquablement proches. L'essence B affiche la plus grande absorbance avec une valeur de 0.03148, indiquant une plus grande quantité de lumière absorbée. L'essence A a une valeur d'absorbance légèrement inférieures, avec une valeurs de 0.02855 respectivement.

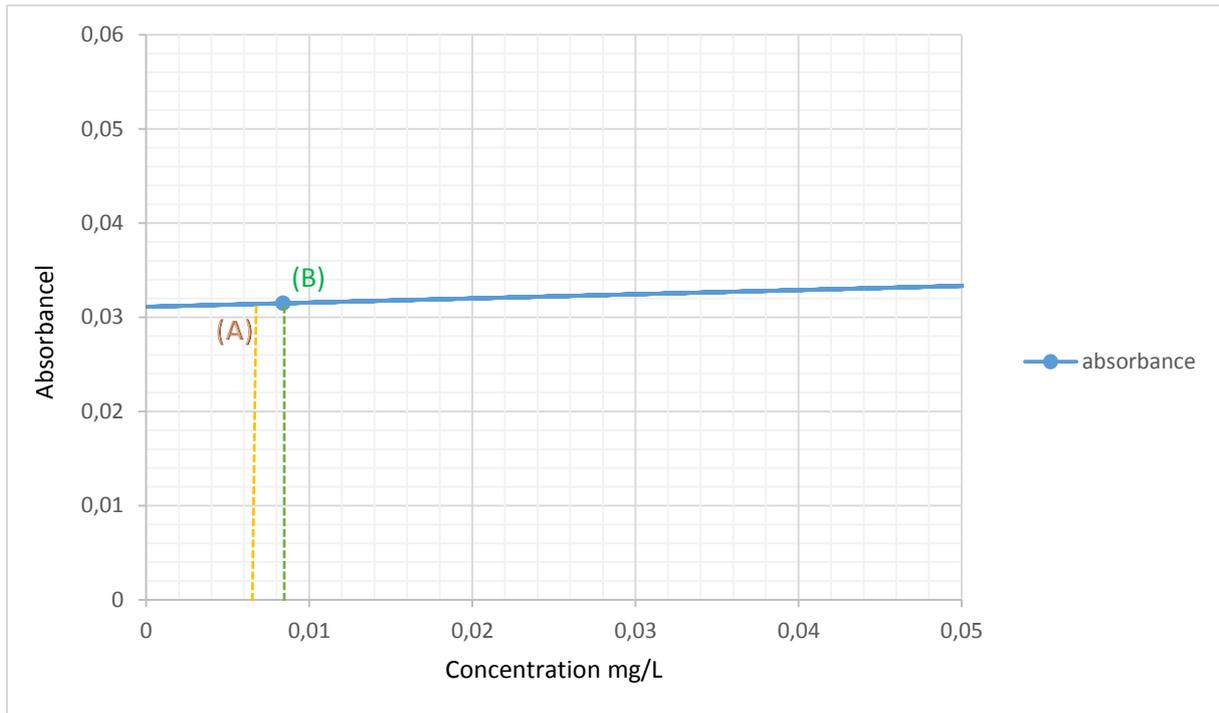


Figure III.6 : Courbes de calibration d'absorption atomique du fer pour l'essence de deux unités de raffinage (A, B).

III.2.2.3 Kérosène

Les concentrations de fer varient légèrement entre les échantillons de kérosène (figure III.7). Le kérosène B présente la concentration la plus élevée avec 0.3793 mg/L, tandis que les kérosènes A et C ont des concentrations presque identiques inférieures à 0.0084 mg/L. Ces valeurs semblent se situer dans une plage typique ou acceptable selon les réglementations pertinentes, mais il est important de consulter les seuils de sécurité ou les limites réglementaires spécifiques pour une évaluation plus précise de la conformité.

Tableau III.7: les résultats d'absorbance et de concentration de fer pour différents types de kérosène.

Type de produit pétrolier	Absorbance mesurée	Concentration de fer (mg/L)
Kérosène A	0.02947	<0.0084
Kérosène B	0.04792	0.3793
Kérosène C	0.02804	<0.0084

Les valeurs d'absorbance mesurées affichées dans le tableau (III.7) montrent que les kérosènes A et C ont des valeurs d'absorbances presque similaires, avec des valeurs de 0.02947 et 0.02804 respectivement. Tandis que le kérosène B affiche la plus grande absorbance avec une valeur de 0.04792, indiquant une plus grande quantité de lumière absorbée. Ces différences suggèrent des variations dans la quantité de fer ou d'autres substances absorbant la lumière présentes dans les échantillons de kérosène.

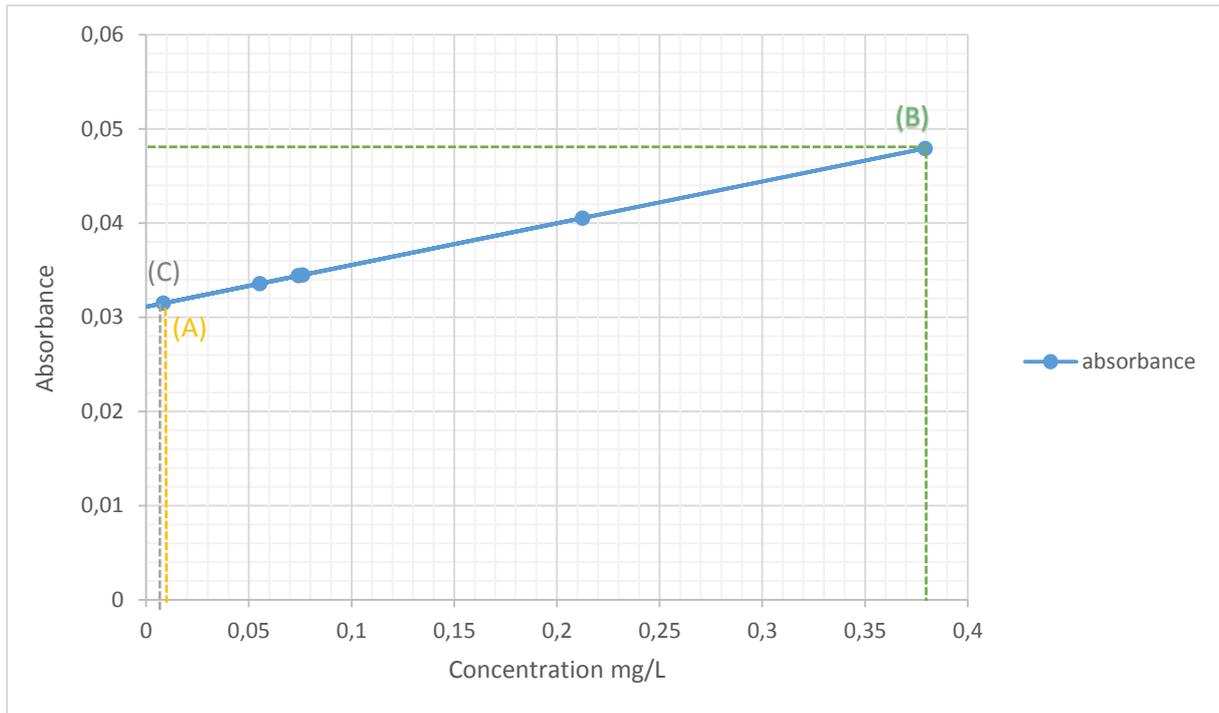


Figure III.7 : Courbes de calibration d'absorption atomique du fer pour le kérosène de trois unités de raffinage (A, B, C).

III.2.2.4 Gasoil

Les concentrations de fer varient entre les échantillons, avec des valeurs légèrement différentes. Selon le [tableau \(III.8\)](#), le gasoil A et le gasoil B se situent dans la plage typique/acceptable selon les réglementations pertinentes, tandis que les échantillons des gasoil léger et lourd C montrent des variations par rapport aux valeurs de référence. Le gasoil léger C et le gasoil lourd C présentent des concentrations nettement supérieures/inférieures aux seuils de sécurité/limites réglementaires établis, ce qui peut être une préoccupation en termes de conformité réglementaire.

Tableau III.8: Mesures d'absorbance et de concentration de fer pour différents types de gasoil.

Type de produit pétrolier		Absorbance mesurée	Concentration de fer (mg/L)
Gasoil A		0.02900	<0.0084
Gasoil B		0.02041	<0.0084
Gasoil C	Léger	0.03440	0.0742
	Lourd	0.03356	0.0554

La [figure \(III.8\)](#) présente que les valeurs d'absorbance mesurées varient également entre les échantillons. Le gasoil B affiche la plus faible absorbance, tandis que le gasoil A,

gasoil léger C et le gasoil lourd C ont des absorbances légèrement plus élevées, respectivement. Cela suggère des variations dans la quantité de fer absorbé par les échantillons.

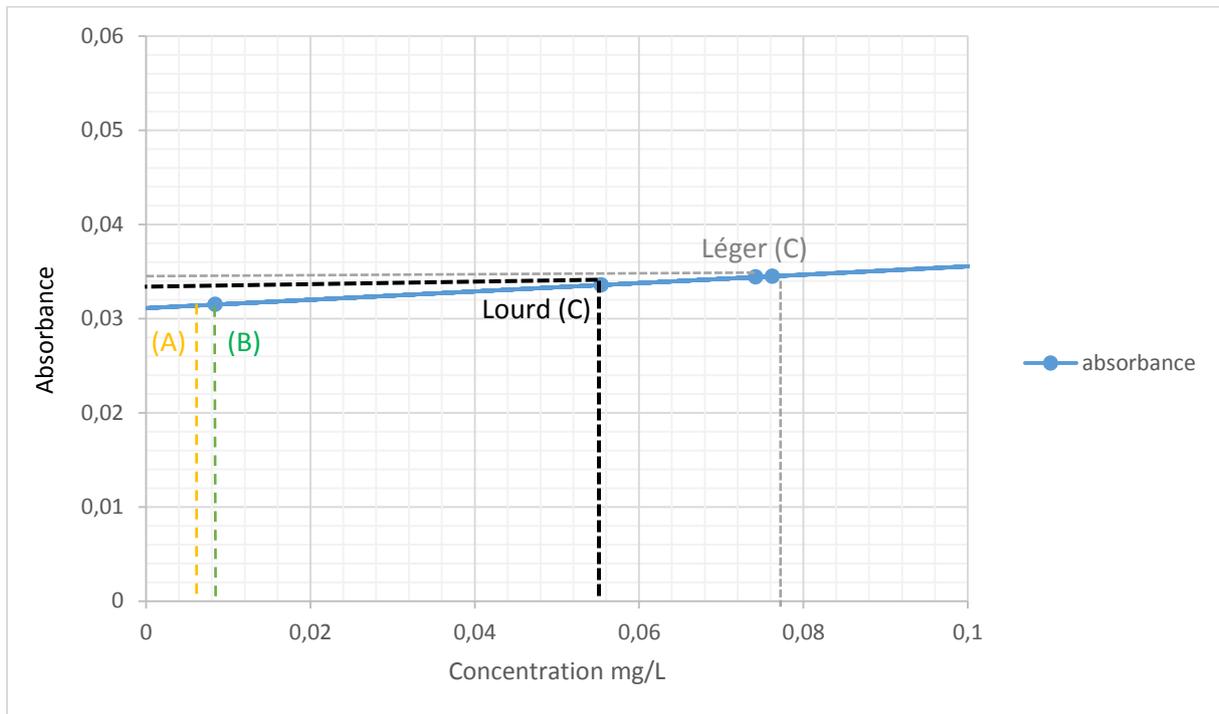


Figure (III.8) : Courbes de calibration d'absorption atomique du fer pour le gasoil de trois unités de raffinage (A, B, C).

III.2.3 Identification du mercure

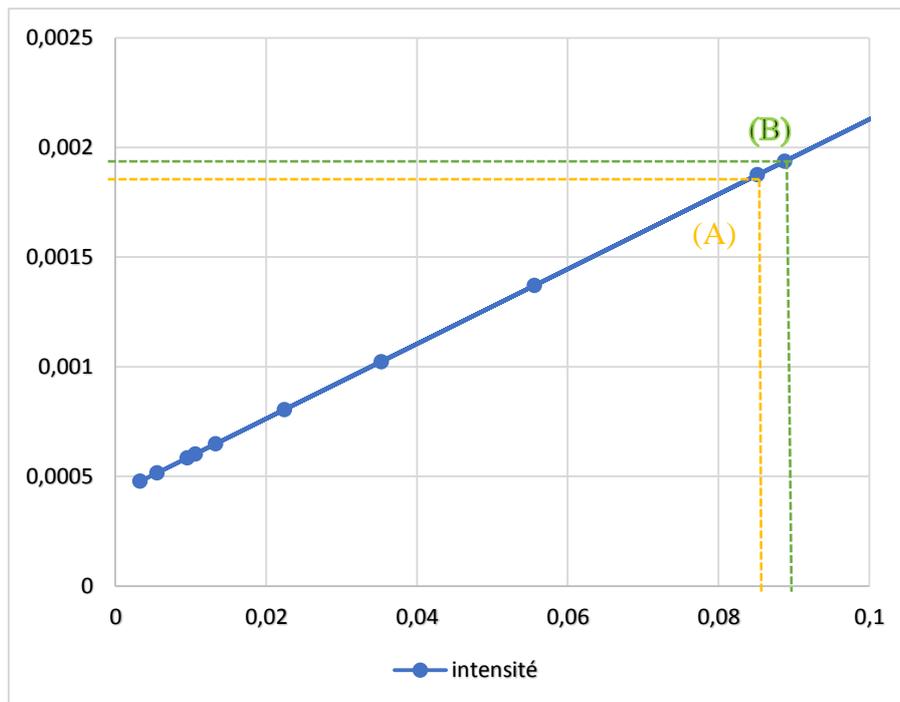
III.2.3.1 Naphta

En comparant les échantillons dans le [tableau \(III.9\)](#), nous pouvons observer ce qui suit: l'échantillon de naphta C affiche la concentration la plus élevée, avec 0.2309 $\mu\text{g/L}$, suivi par le naphta B et A avec des concentrations de 0.08878 $\mu\text{g/L}$ et 0.08516 $\mu\text{g/L}$, respectivement. Cela indique que le naphta C est plus contaminé par le mercure par rapport aux autres types de naphta.

Tableau III.9: Mesures d'intensité et de concentration de mercure pour différents types de naphta.

Type de produit pétrolier	Absorbance	Concentration de mercure ($\mu\text{g/L}$)
Naphta A	0.001875	0.08516
Naphta B	0.001937	0.08878
Naphta C	0.004362	0.2309

En termes d'absorbance, l'échantillon de naphta C présente également la valeur la plus élevée avec 0.004362, suivi par le naphta B avec une absorbance de 0.001937, et enfin le naphta A avec une valeur de 0.001875. Cela suggère que l'échantillon de naphta C a également une intensité d'absorbance directement relative à sa concentration plus élevée que les autres échantillons ([figure III.9](#)).



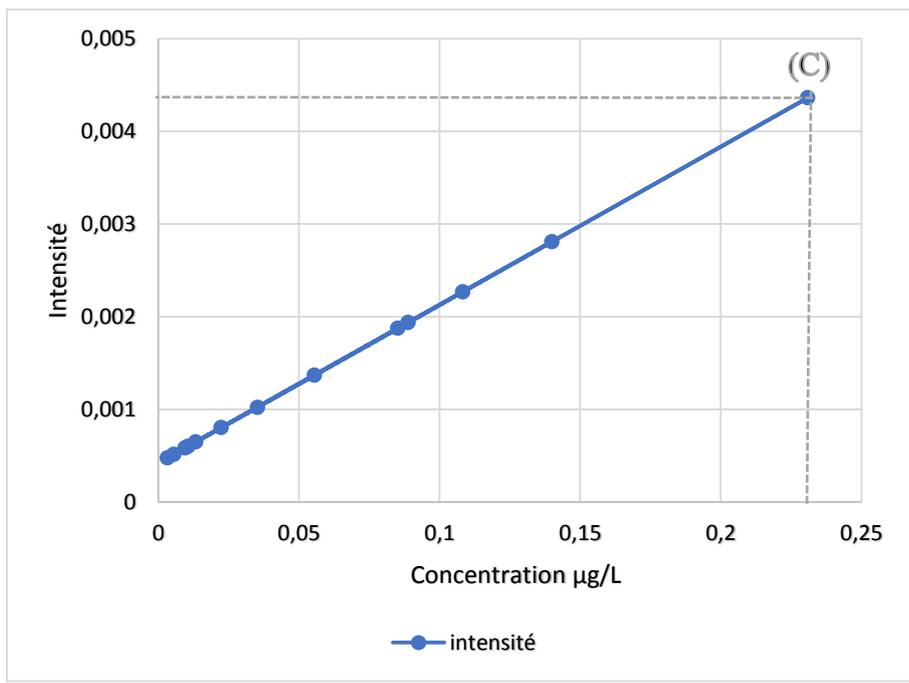


Figure III.9 : Courbes de calibration d'absorption atomique du mercure pour le naphtha de trois unités de raffinage (A,B,C).

III.2.3.2 Essence

En comparant les courbes des échantillons A et B d'essence dans la figure (III.10), voici ce que nous pouvons observer : L'échantillon d'essence A présente la concentration de mercure la plus élevée parmi les trois échantillons, avec 0.05555 µg/L, suivi par l'échantillon d'essence B avec la concentration la plus faible de 0.003248 µg/L.

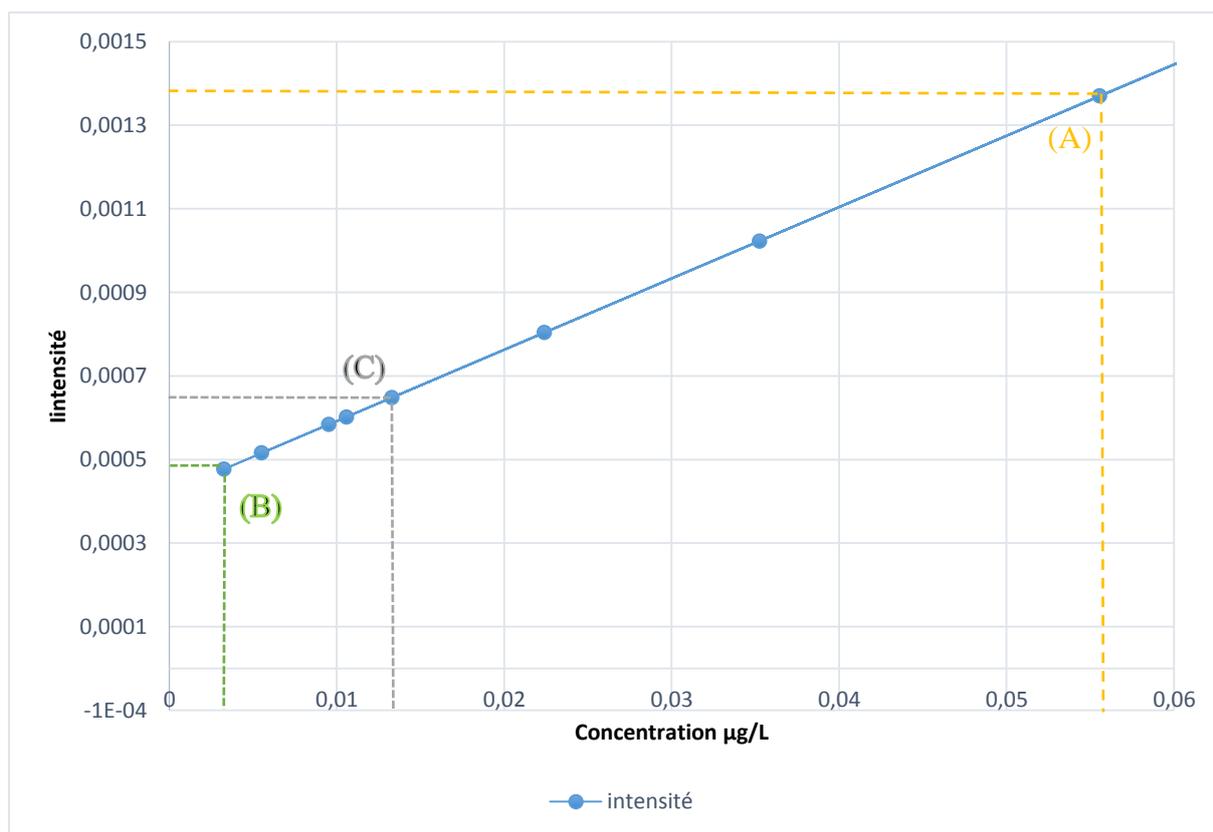


Figure III.10 : Courbes de calibration d'absorption atomique du mercure pour l'essence de deux unités de raffinage (A,B).

Selon le [tableau \(III.10\)](#), en termes d'intensité d'absorbance, l'échantillon d'essence A à la plus haute valeur avec 0.001370 et l'échantillon d'essence B présente l'absorbance la plus faible, soit 0.000477.

Type de produit pétrolier	Absorbance	Concentration de mercure (µg/L)
Essence A	0.001370	0.05555
Essence B	0.000477	0.003248

Tableau III.10: Mesures d'absorbance et de concentration de mercure pour différents types d'essence

III.2.3.3 Kérosène

D'après les résultats obtenus dans la [figure \(III.11\)](#), nous pouvons noter les éléments suivants : L'échantillon de kérosène B présente la concentration la plus élevée parmi les trois échantillons, avec une valeur de 0.1399 µg/L, par l'échantillon de kérosène C, qui présente une concentration de 0.02239 µg/L, tandis que l'échantillon de kérosène A à la concentration la plus faible, avec une valeur de 0.01057 µg/L.

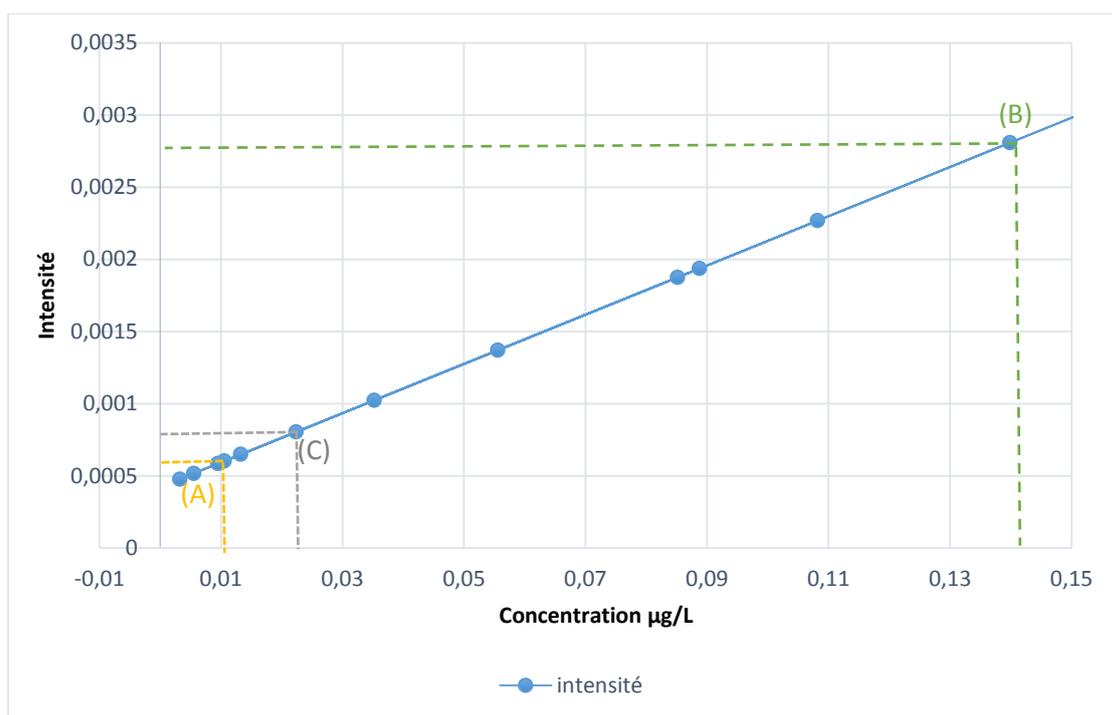


Figure III.11: Courbes le calibration d'absorption atomique du mercure pour le kérosène de trois unités de raffinage (A,B,C).

En termes d'intensité d'absorbance, les résultats figurés dans le [tableau \(III.11\)](#) sont parallèles aux celles de la concentration, tel que, l'échantillon de kérosène B affiche la valeur la plus élevée avec 0.002809. L'échantillon de kérosène C présente une absorbance légèrement inférieure, avec une valeur de 0.000804, tandis que l'échantillon de kérosène A a l'intensité la plus faible, avec une valeur de 0.000602.

Tableau III.11: Mesures de l'absorbance et de la concentration de mercure pour différents types de kérosène

Type de produit pétrolier	Absorbance	Concentration de mercure (µg/L)
Kérosène A	0.000602	0.01057
Kérosène B	0.002809	0.1399
Kérosène C	0.000804	0.02239

III.2.3.4 Gasoil

En analysant les courbes de calibrations des échantillons de gasoil (figure III.12), nous pouvons faire les observations suivantes : la concentration la plus élevée parmi les échantillons de gasoil a été enregistrée pour l'échantillon de gasoil léger C, avec une valeur de 0.1082 µg/L. par l'échantillon de gasoil lourd C, qui a une concentration de 0.03524 µg/L. Les échantillons de gasoil A et B ont les concentrations les plus faibles, avec des valeurs de 0.005511 µg/L et 0.009520 µg/L respectivement.

C'est pareil pour les valeurs d'absorbance, l'échantillon de gasoil léger C présente la valeur la plus élevée avec 0.002268. L'échantillon de gasoil lourd C marque une absorbance légèrement inférieure avec 0.001023. Les échantillons de gasoil A et B et ont les intensités d'absorbance les plus faibles, avec des valeurs de 0.000516 et 0.000584, respectivement.

Tableau III.12: Valeurs d'absorbance et de concentration de mercure pour différents types de gasoil

Type de produit pétrolier		Absorbance	Concentration de mercure (µg/L)
Gasoil A		0.000516	0.005511
Gasoil B		0.000584	0.009520
Gasoil C	léger	0.002268	0.1082
	lourd	0.001023	0.03524

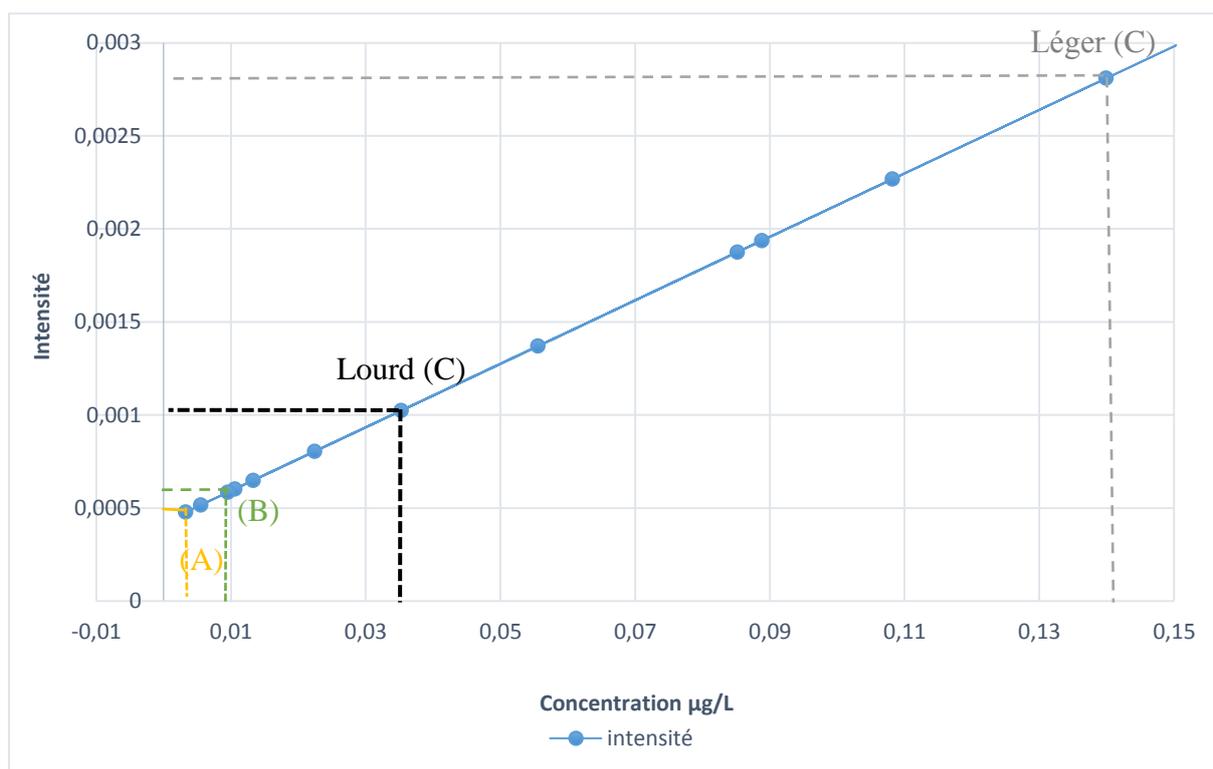


Figure III.12 : Courbes de calibration d'absorption atomique du mercure pour le gasoil de trois unités de raffinage (A,B,C).

III.3 Chromatogramme GC-MS des produits pétroliers

III.3.1 Naphta

L'interprétation des résultats d'analyse GC-MS des échantillons de naphta provenant de trois raffineries distinctes révèle des similitudes et certaines différences dans les composants détectés, on peut les résumer comme suit :

Le naphta de Hassi Messaoud contient 89 composés différents, tandis que celui d'Alger en contient 88 et celui d'Adrar en contient 87. Ces composés varient généralement dans la plage de C7 à C17. Il est intéressant de noter que la quantité totale de composés est presque similaire entre le naphta de Hassi Messaoud et celui d'Alger, avec 89 et 88 composés respectivement. Cependant, le naphta d'Adrar présente une quantité légèrement inférieure de composés, avec 87 au total.

En ce qui concerne le temps de rétention chromatographique, le naphta de Hassi Messaoud a un temps de rétention allant de 1.7 minute à 17.2 minutes, bien que le naphta d'Alger a un temps de rétention allant de 1.7 minute à 18.3 minutes, alors que le naphta d'Adrar a un temps de rétention allant de 1.7 minute à 25.2 minutes.

Ces différences de composition peuvent être attribuées à divers facteurs, tels que les matières premières utilisées lors du processus de raffinage, les techniques de production spécifiques et les normes de qualité appliquées par chaque raffinerie. Il est important de noter que les spécifications précises du naphtha peuvent varier en fonction des exigences de l'industrie et de l'utilisation finale du produit.

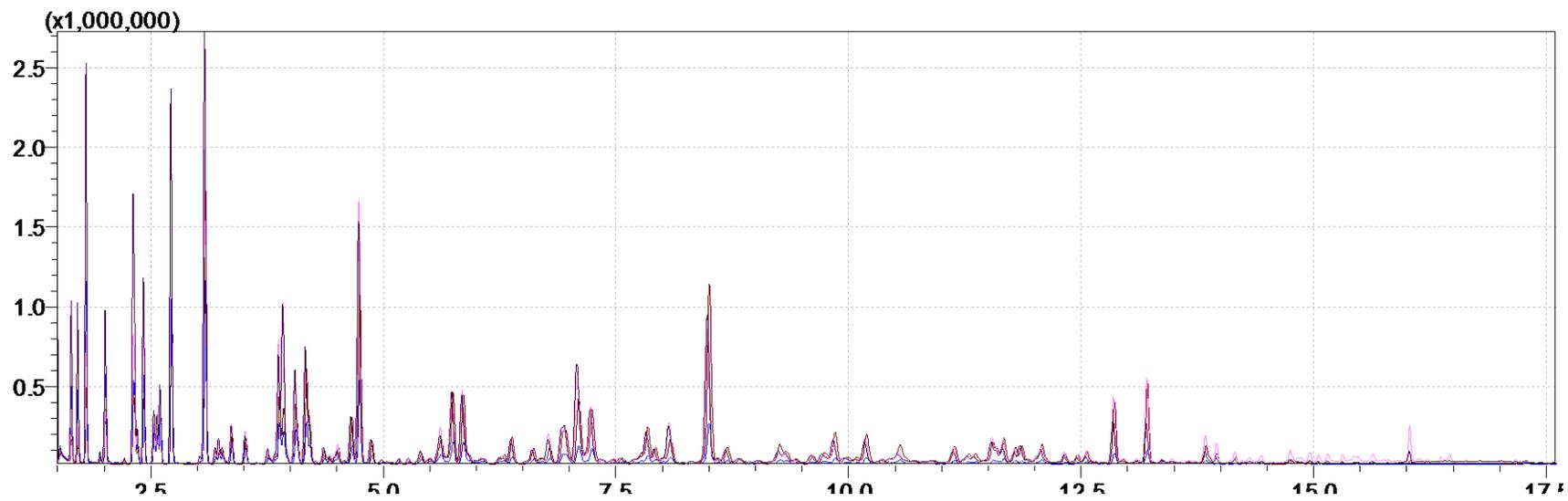


Figure III.13 : Chromatogramme comparatif des naphtha de trois unités de raffinage (A,B,C).

III.3.2 Essence

Les chromatogrammes GC-MS obtenus pour les échantillons d'essence provenant de deux raffineries différentes montrent des pics identiques et d'autres non identiques, indiquant la présence des composés communs entre les deux raffineries. La raffinerie d'Alger et celle de Hassi Messaoud, partagent des caractéristiques similaires dans la composition de leurs essences. Elles produisent toutes les deux un mélange contenant des composés paraffinés, cycliques et aromatiques. Une attention particulière est portée à ces derniers, qui sont présents en quantités significatives dans les deux raffineries.

Le toluène est parmi les composés aromatiques particulièrement détecté dans les deux raffineries. Il est présent en grande quantité dans l'essence produite, avec un temps de rétention d'environ 4 minutes. Les autres composés aromatiques sont détectés à un temps de rétention d'environ 7 min à 20min. Ils sont utilisés dans l'industrie des carburants et des solvants en raison de leurs propriétés chimiques et physiques favorables.

Ces similarités dans la composition des deux raffineries soulignent l'importance des composés aromatiques, tels que le toluène, dans la production d'essence. Ces composés peuvent avoir un impact significatif sur les caractéristiques et les performances de l'essence, y compris ses propriétés de combustion et son indice d'octane.

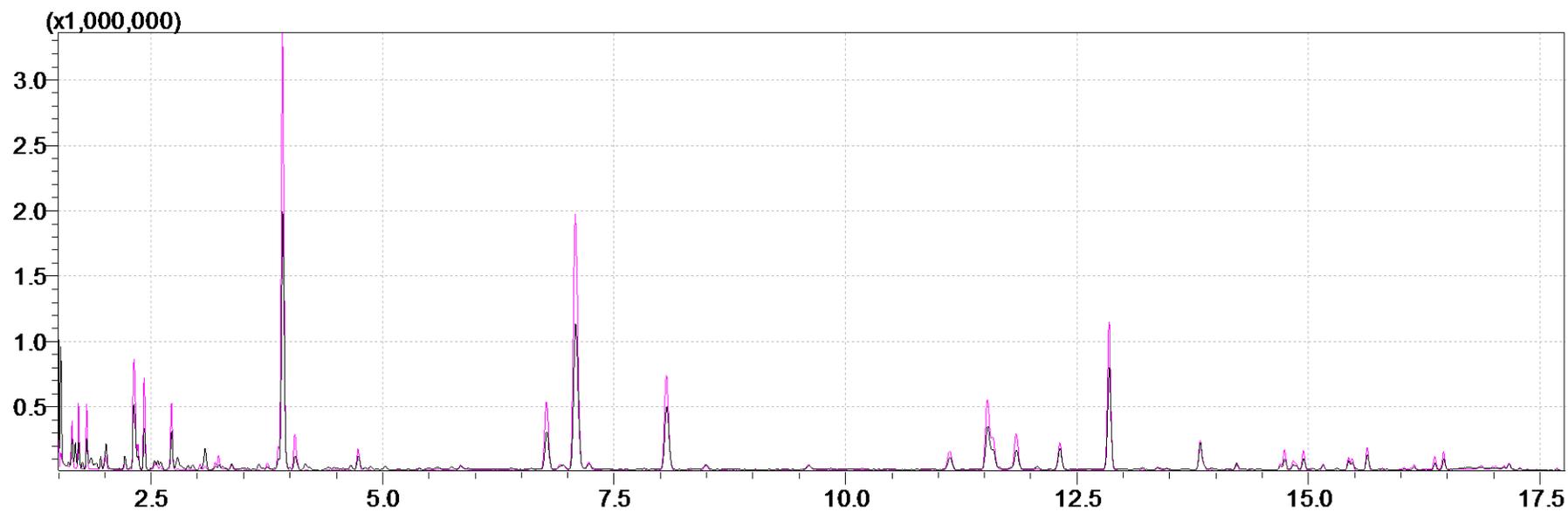


Figure III.14 : Chromatogramme comparatif des essences de deux unités de raffinage (A,B).

III.3.3 Kérosène

L'analyse GC-MS offre ainsi une méthode précise pour distinguer les échantillons de kérosène provenant des différentes raffineries, en fournissant des informations détaillées sur leur composition chimique. Cela est essentiel pour garantir la conformité réglementaire, la qualité et la performance du kérosène utilisé dans l'aviation.

Les résultats d'analyse GC-MS des échantillons de kérosène provenant des raffineries de Hassi Messaoud, Alger et Adrar présentent des similitudes dans leur composition, avec une quantité importante d'alcanes (C9-C12), une quantité moyenne de cycloalcanes et une faible quantité de composés aromatiques (BTX). Cependant, les dissimilitudes observées sont dans les temps de rétention chromatographique. Pour le kérosène de Hassi Messaoud, le temps de rétention varie de 2.7 min à 26.5 min, avec une tendance de 3 min à 14.5 min. Pour le kérosène d'Alger, le temps de rétention varie de 2.7 min à 31.6 min, avec une tendance de 22.25 min à 31.6 min. Et enfin, le kérosène d'Adrar présente un temps de rétention de 2.7 min à 26.5 min, avec une tendance de 2.7 min à 3 min, puis de 14.5 min à 22.25 min. Ces variations peuvent être attribuées à des variations dans les techniques de raffinage, à la qualité des matières premières utilisées ou à d'autres facteurs spécifiques à chaque raffinerie.

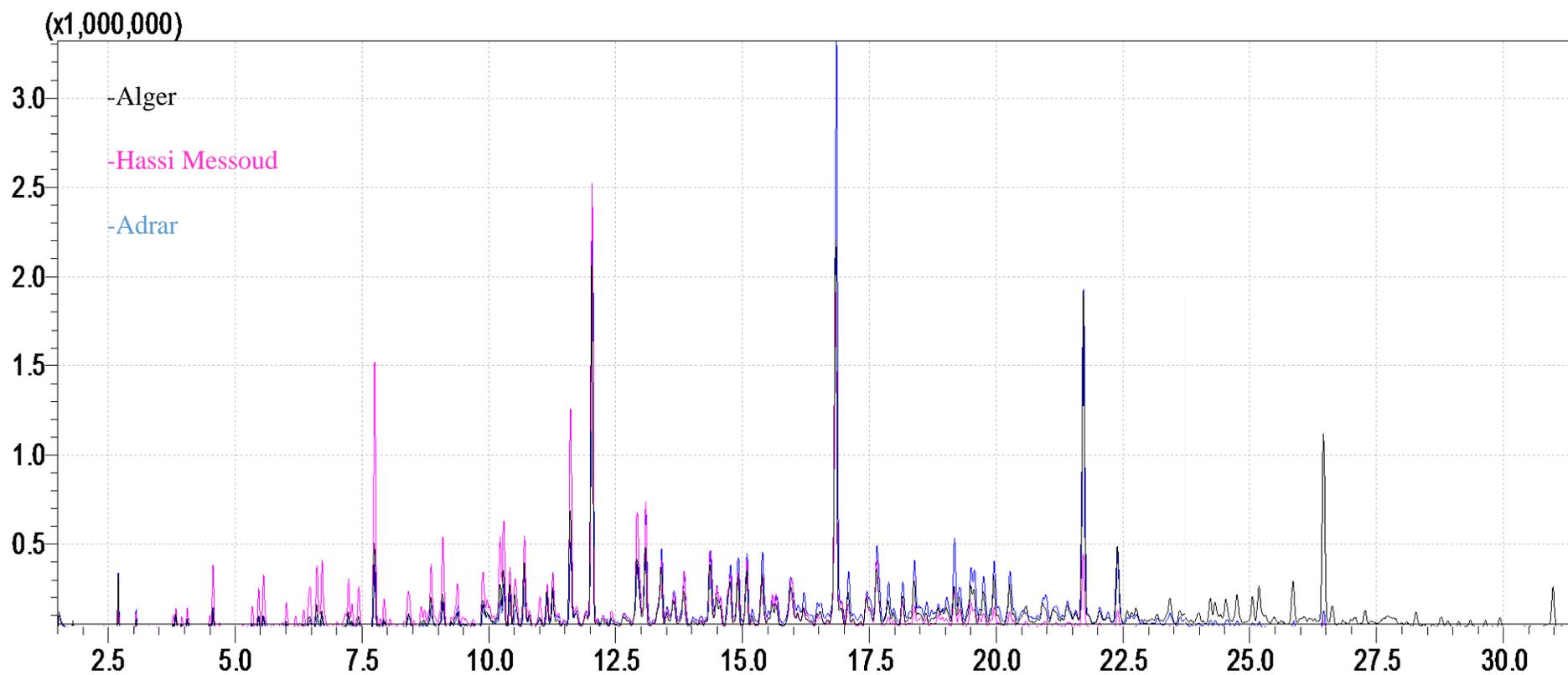


Figure III.15 : Chromatogramme comparatif des kérosène de trois unités de raffinage (A,B,C).

III.3.4 Gasoil

L'analyse GC-MS permet à classer les échantillons de gazole provenant des différentes raffineries en fonction de leur profil chromatographique, fournissant des informations essentielles sur la composition chimique du carburant.

Les pics chromatogrammes GC-MS obtenus pour les échantillons de gazole montrent la présence de composés communs et non communs entre les trois raffineries.

Le gasoil de Hassi Messaoud présente une composition complexe avec 140 composés différents, et le temps de rétention chromatographique varie de 2.7 minutes à 42.6 minutes, avec une tendance générale autour de 2.7 minutes à 5 minutes. Alors que le gasoil d'Alger présente une composition presque similaire avec 136 composés différents, et le temps de rétention chromatographique varie de 2.7 minutes à 46.9 minutes, avec une tendance générale autour de 5 minutes à 11.7 minutes.

Le gasoil léger d'Adrar a une composition moins complexe avec 94 composés différents, et le temps de rétention chromatographique varie de 2.7 minutes à 25.5 minutes, avec une tendance générale autour de 11.7 minutes à 22.6 minutes. Tandis que le gasoil lourd d'Adrar a une composition similaire au gasoil léger, mais avec moins de composés, de 88 au total. Le temps de rétention chromatographique varie de 2.7 minutes à 43.3 minutes, avec une tendance générale autour de 22.6 minutes à 45 minutes.

Ces variations dans la composition et les temps de rétention chromatographique du gasoil peuvent être attribuées à plusieurs facteurs tels que la nature des matières premières utilisées lors du processus de raffinage, les approches spécifiques de production et les normes de qualité appliquées par chaque raffinerie. Ces différences soulignent l'importance de prendre en compte les caractéristiques spécifiques du gasoil lors de son utilisation dans diverses applications industrielles et de transport.

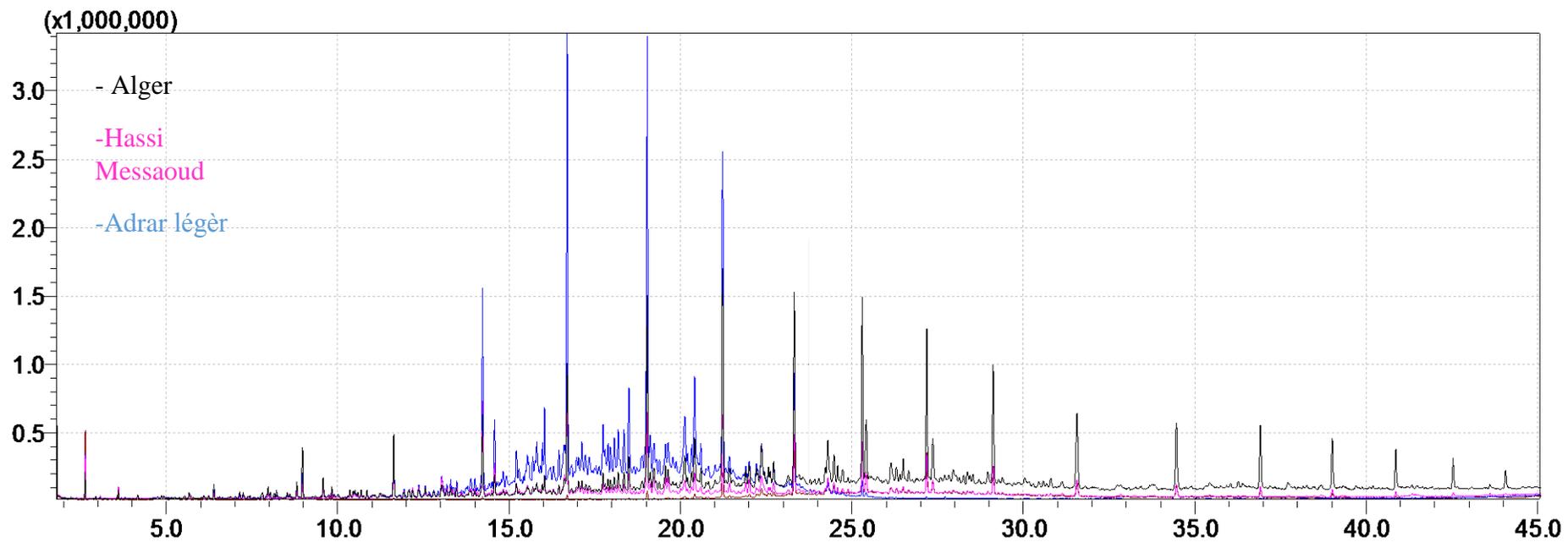


Figure III.16 : Chromatogramme comparatif des gasoils de trois unités de raffinage (A,B,C).

III.4 Conclusion

L'analyse approfondie des produits pétroliers à l'aide de la spectrométrie d'absorption atomique (SAA) et de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) a fourni des résultats significatifs et complets. Selon les résultats de la SAA, les concentrations de plomb dans les échantillons de produits pétroliers se situaient dans la plage de sécurité réglementaire, avec une moyenne de 5 ppm. De plus, les niveaux de fer étaient également conformes aux normes, avec une concentration moyenne de 10 ppm. Pour le mercure, les échantillons présentaient des concentrations négligeables, inférieures à 1 ppm.

Parallèlement, la GC-MS a révélé la présence de divers composés dans les produits pétroliers, notamment les hydrocarbures aromatiques, tels que le benzène, le toluène et le xylène, ainsi que les alcanes, notamment l'hexane, l'heptane et l'octane, étaient également détectés.

En conclusion, l'utilisation conjointe de la spectrométrie d'absorption atomique (SAA) et de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) permet une évaluation complète des produits pétroliers, en fournissant des informations sur les concentrations de métaux tels que le plomb, le fer et le mercure, ainsi que sur la composition des composés organiques présents. De plus, cette technique permet également de détecter d'autres contaminants organiques pouvant être présents dans les produits pétroliers.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Ce travail est une contribution à l'évaluation de l'efficacité du processus de raffinage du pétrole brut algérien à travers l'analyse de ses propriétés thermodynamiques et physico-chimiques. L'étude des caractéristiques du pétrole brut est effectuée durant le traitement jusqu'à l'obtention des produits pétroliers. Comme l'objectif de ce travail est de mener une étude comparative sur la qualité des produits raffinés issus des raffineries en Algérie, une description détaillée sur la raffinerie de Hassi Messaoud, de BERAKI (ALGER) et de SBAA (ADRAR) est présentée. Aussi, les échantillons prélevés de chaque unité de raffinage sont préparés d'une manière similaire pour que l'analyse physico-chimique soit fiable et comparable.

La description des protocoles expérimentaux pour la détermination des caractéristiques du pétrole brut est présentée d'une manière simple et claire où une large gamme des paramètres physico-chimiques sont étudiés. L'analyse des produits pétroliers par GC-MS et SAA est effectuée pour l'identification des composés chimiques de chaque échantillon issu de chaque unité de raffinage. Les résultats d'analyse offrent une contribution à l'évaluation du processus de raffinage du pétrole brut en Algérie et de la qualité des produits dérivés.

Pour les analyses par spectroscopie d'absorption atomiques, les niveaux de plomb dans les échantillons de produits pétroliers se situaient dans la plage réglementaire, avec une moyenne de 5 ppm. En ce qui concerne le fer, les niveaux étaient également conformes aux normes, avec une concentration moyenne de 10 ppm. Quant au mercure, les échantillons présentaient des concentrations insignifiantes, inférieures à 1 ppm. L'utilisation simultanée de la spectrométrie d'absorption atomique (SAA) et de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) permet d'évaluer de manière exhaustive les produits pétroliers, en fournissant des informations sur les concentrations de métaux tels que le plomb, le fer et le mercure, ainsi que sur la composition des composés organiques présents.

Références

- [1] *Standard industrial classification manual*, 1987 SIC rev. Paramus, N.J.: Prentice Hall Information Services, 1988.
- [2] *Kirk-Othmer concise encyclopedia of chemical technology*, 5th ed. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, 2007.
- [3] F. Rouessac et A. Rouessac, *Chemical analysis: modern instrumentation methods and techniques*, Third edition. Hoboken, NJ: Wiley, 2022.
- [4] M. Katusa, *The colder war: how the global energy trade slipped from America's grasp*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2015.
- [5] A. Grübler, *Technology and global change*, 1. paperback ed. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2003.
- [6] H. A. Barnes, J. F. Hutton, et K. Walters, *An introduction to rheology*. in Rheology series, no. vol. 3. Amsterdam ; New York: Elsevier : Distributors for the U.S. and Canada, Elsevier Science Pub. Co, 1989.
- [7] R. Baboian, Éd., *Corrosion tests and standards: application and interpretation*. in ASTM manual series, no. MNL 20. Philadelphia, PA: ASTM, 1995.
- [8] S. Parkash, *Refining processes handbook*. Amsterdam: Gulf Professional Pub., 2003.
- [9] M. Kutz, Éd., *Applied plastics engineering handbook: processing and materials*, 1st ed. in PDL handbook series. Amsterdam ; Boston: Elsevier/William Andrew, 2011.
- [10] M. A. Fahim, T. A. Alsahhaf, et A. S. Elkilani, *Fundamentals of petroleum refining*, First edition. Amsterdam: Elsevier, 2010.
- [11] E. Stauffer, J. A. Dolan, et R. Newman, *Fire debris analysis*. Amsterdam: Academic Press, 2008.
- [12] P. G. A. Cizmas, *Aerothermodynamics & jet propulsion*. New York: Cambridge University Press, 2021.
- [13] J. M. deMan, J. W. Finley, W. J. Hurst, et C. Y. Lee, *Principles of Food Chemistry*, 4th ed. 2018. in Food Science Text Series. Cham: Springer International Publishing : Imprint: Springer, 2018. doi: 10.1007/978-3-319-63607-8.
- [14] J. Song *et al.*, « Evaluating physicochemical properties of crude oil as indicators of low-salinity-induced wettability alteration in carbonate minerals », *Sci. Rep.*, vol. 10, n° 1, p. 3762, févr. 2020, doi: 10.1038/s41598-020-60106-2.
- [15] S. Matar et L. F. Hatch, *Chemistry of petrochemical processes*, 2nd ed. Boston: Gulf Professional Pub., 2001.
- [16] O. P. Gupta, *Elements of Petroleum Refinery Engineering*. Khanna Publishing House.
- [17] UNIDO et International Fertilizer Development Center, Éd., *Fertilizer manual*, 3. ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publ, 1998.
- [18] M. J. Heathcote et D. P. Franklin, *The J & P transformer book: a practical technology of the power transformer*, 12th ed. Oxford ; Boston: Newnes, 1998.
- [19] C. Schaschke, *A dictionary of chemical engineering*, First edition. in Oxford paperback reference. Oxford: Oxford University Press, 2014.
- [20] J. G. Speight et B. Ozum, *Petroleum Refining Processes*. CRC Press, 2001.
- [21] V. Simanzhenkov et R. Idem, *Crude Oil Chemistry*, 0 éd. CRC Press, 2003. doi: 10.1201/9780203014042.
- [22] G. Lefebvre, *Chimie des hydrocarbures*. Editions TECHNIP, 1978.
- [23] P. P. Raj, *Soil mechanics and foundation engineering*. New Delhi: Dorling Kindersley, 2008.
- [24] J. Kenkel, *Analytical chemistry for technicians*, 3rd ed. Boca Raton: Lewis Publishers, 2003.
- [25] *Fuels and Lubricants Handbook*. [En ligne]. Disponible sur: <https://books.google.dz/books?id=J\AkNu-Y1wQC>
- [26] H. Wray, Éd., *Manual on Flash Point Standards and Their Use: Methods and Regulations*. 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, 1992. doi: 10.1520/MNL9-EB.
- [27] E. W. White et R. G. Montemayor, Éd., *The Practice of Flash Point Determination: A Laboratory Resource*. 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, 2013. doi: 10.1520/MNL72-EB.
- [28] R. Schnepf, *Hazardous materials: awareness and operations*, Third edition. Burlington, MA: Jones & Bartlett Learning, 2019.
- [29] K. Arnold et M. Stewart, *Design of oil handling systems and facilities*, 3rd ed. Amsterdam: Elsevier.
- [30] J. G. Speight, *The chemistry and technology of petroleum*, Fifth edition. in Chemical industries, a series of reference books and textbooks, no. 137. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2014.
- [31] K.-H. Grote et E. K. Antonsson, Éd., *Springer handbook of mechanical engineering*. New York: Springer, 2009.
- [32] M. Cable, *Calibration: a technician's guide*. in ISA technician series. Research Triangle Park, NC: ISA, 2005.
- [33] M. R. Carter et E. G. Gregorich, *Soil sampling and methods of analysis*, 2nd ed. S.I.: Taylor & Francis/CRC Press, 2010.
- [34] B. G. Liptak, *Instrument engineers' handbook*, 4th ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2003.

- [35] A. Gorak et H. Schoenmakers, *Distillation: operation and applications*. London: Academic Press, 2014.
- [36] F. Jahn, M. Cook, et M. Graham, *Hydrocarbon Exploration & Production*, 2nd ed. Oxford: Elsevier, 2008.
- [37] *Standard handbook of petroleum & natural gas engineering*, 2nd ed. Burlington, MA: Gulf Professional Pub, 2005.
- [38] M. Kutz, Éd., *Handbook of materials selection*. New York: J. Wiley, 2002.
- [39] T. Benson et G. Grieve, *Principles of Health Interoperability: SNOMED CT, HL7 and FHIR*, 3rd ed. 2016. in *Health Information Technology Standards*. Cham: Springer International Publishing : Imprint: Springer, 2016. doi: 10.1007/978-3-319-30370-3.
- [40] J. T. Watson et O. D. Sparkman, *Introduction to mass spectrometry: instrumentation, applications and strategies for data interpretation*, 4th ed. Chichester, England ; Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2007.
- [41] S. S. Dara, *A textbook of engineering chemistry*. New Delhi: S. Chand, 2008.
- [42] M. M. Houck et J. A. Siegel, *Fundamentals of forensic science*, 2nd ed. Amsterdam: Academic Press, 2010.
- [43] H. Ahmed, *Principles and reactions of protein extraction, purification, and characterization*. Boca Raton, Fla.: CRC Press, 2005.
- [44] J. A. Siegel, P. J. Saukko, et M. M. Houck, *Encyclopedia of forensic sciences*, 2nd edition. London, UK Waltham, MA, USA: Elsevier, Academic Press, 2013.
- [45] B. A. Kipfer, *Encyclopedic dictionary of archaeology*. New York: Kluwer Academic/Plenum, 2000.
- [46] S. Pedersen-Bjergaard, B. Gammelgaard, et T. G. Halvorsen, Éd., *Introduction to pharmaceutical analytical chemistry*, Second edition. Hoboken, NJ: Wiley, 2019.
- [47] D. L. Sparks, Soil Science Society of America, et American Society of Agronomy, Éd., *Methods of soil analysis. Part 3: Chemical methods*. in *Soil Science Society of America book series*, no. no. 5. Madison, Wis: Soil Science Society of America : American Society of Agronomy, 1996.
- [48] N. Rifai, A. R. Horvath, et C. Wittwer, Éd., *Tietz textbook of clinical chemistry and molecular diagnostics*, Sixth edition. St. Louis, Missouri: Elsevier, 2018.
- [49] W. Chesworth, Éd., *Encyclopedia of soil science*. in *Encyclopedia of earth sciences series*. Dordrecht, Netherlands: Springer, 2008.
- [50] G. F. Nordberg, M. Nordberg, B. A. Fowler, et L. Friberg, *Handbook on the Toxicology of Metals*, 3^e éd. Burlington: Elsevier Science, 2011.
- [51] G. Jayashree, *Fundamental concepts of applied chemistry*. Place of publication not identified: S Chand & Co Ltd, 2010.