الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Université Abou Bekr Belkaid
Tlemcen Algérie
جامعة أبي بكر بلقايد
تلمسان الجزائر

Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique
Université Abou Bekr Belkaïd -TLEMCEN
Faculté des Sciences
Département de Chimie

MEMOIRE DU MASTER ACADEMIQUE
EN CHIMIE

Option : Chimie Physique et Analytique

Sujet :

Conformité des produits pétroliers en se basant sur la distillation ASTM et la chromatographie en phase gazeuse au niveau de la raffinerie d'Adrar

Soutenu par BELHADJ Djazia le 21/06/2017 devant le Jury composé de :

Président: Dr SELLES Chaouki
Examinatrice : Pr NEGADI Amina
Encadreur: Dr BELHACHEMI Boucif

Année universitaire : 2016/2017

Dédicaces

Je dédie ce travail à mes ***parents****, qui m'ont beaucoup soutenu moralement et qui m'ont fourni l'aide nécessaire et la motivation pour achever ce mémoire .Ils m'ont inculqué des principes qui ont été nécessaires pour suivre la quête du succès dans ma vie à chaque tache que j'entreprends.*
Je les remercie également pour leur patience et intérêt pour ma personne.
Je dédie ce travail à :
La mémoire de mon arrière-grand-mère qui a souhaité vivre longtemps pour voir ma réussite.
Mes très chères sœurs, frères, tantes et oncles.
A tous ceux qui ont contribué à ma formation depuis mon jeune âge.
A tous qui sont près de mon cœur
Je dédie ce travail.

Remerciements

Avant tout, je tiens à remercier Dieu le Tout Puissant pour m'avoir donné la bonne santé, la volonté et les moyens d'accomplir ce travail.

Au terme de ce travail, je tiens à remercier vivement toutes les personnes qui, de près ou de loin, m'ont apporté leurs aides. Je citerai tout particulièrement :

- *Mon promoteur, Monsieur BELHACHEMI Boucif pour avoir accepté d'encadrer ce travail et pour son aide inestimable.*
- *Les membres du Jury, Pr NEGADI Amina et Dr SELLES Chaouki qui m'ont fait l'honneur d'avoir accepté de juger ce travail.*
- *Mon Co-encadreur, Monsieur CHAMI.*
- *Mes chèrs collègues, Hamdi, Youcef, Hamza, Mohamed, Miada, Aida.*
- *Je remercie enfin, toutes les personnes qui m'ont fait profiter de leur savoir durant tout mon parcours de formation.*

Sommaire

Résumé……..……..……..…….1

Introduction…….……..……..……2

Chapitre 1 : Généralités sur le pétrole brut

1.1. Description et composition du pétrole…….……....3
1.2. Principales familles d'hydrocarbures constituant le pétrole brut……..……...4
1.3. Classification des pétroles bruts ……..……....5
1.4. Secteurs d'utilisation du pétrole brut …….……....6

Chapitre 2 : Présentation de la raffinerie

2.1. Situation géographique……..…….....8
2.2. Description du procédé ……...……..……...….....9
2.2.1. Unité de distillation atmosphérique (CDU)……...…….....9
2.2.2. Unité reformage catalytique (CRU)….……..……..11
2.2.3. Unité de craquage catalytique (RFCC)…..……..…..……...12

Chapitre 3 : Méthodes d'analyse et de contrôle de qualité

3.1. Distillation ASTM D-86 (American Society for Testing and Materials)……...……..14
3.2. Chromatographie en phase gazeuse (CPG).…….……...…….....17

Chapitre 4 : Résultats expérimentaux et interprétation

4.1. Distillation ASTM D-86…….....24
4.1.1. Mode opératoire…….……....24
4.1.2. Résultats et interprétation (Essence/Gasoil)……..……...25
4.1.3. Origine de la non-conformité des échantillons (Essence/Gasoil)……..…….....30
4.1.4. Conséquences d'utilisation d'un produit non conforme (Essence/Gasoil)…….30
4.2. Chromatographie en phase gazeuse (CPG)…….……..32
4.2.1. Mode opératoire…….……...32
4.2.2. Résultats et interprétation (Propane/Butane)…….……..33
4.2.3. Origine de la non-conformité des échantillons (Propane/Butane)…….…….37
4.2.4. Conséquences d'utilisation d'un produit non conforme (Propane/Butane)…….37

Conclusion……..38

Bibliographie…..…….……...39

Liste des tableaux

Tableau I : Résultats distillation ASTM D-86 de l'essence…….....26
Tableau II : Résultats distillation ASTM D-86 du gasoil……..29
Tableau III : Résultats de la CPG du propane……...34
Tableau IV : Résultats de la CPG du butane……..36

Liste des figures

Figure I : Appareillage de la distillation ASTM D-86……...15
Figure II : Courbe de distillation ASTM D-86……...15
Figure III : Schéma de principe d'un chromatographe à gaz…….….17
Figure IV : Représentation à la même échelle des trois types de colonnes de CPG…..….19
Figure V : Détecteur à ionisation de flamme……..20
Figure VI : Chromatogramme…….....21
Figure VII : courbe de Gauss……...22
Figure VIII : Modélisation du pic chromatographique sous forme d'une courbe de Gauss…….....22
Figure IX : Variation des températures de distillation ASTM D-86 de l'essence en fonction du temps……..…26
Figure X : Variation des températures de distillation ASTM D-86 du gasoil en fonction du temps…….29
Figure XI : Variation de la pureté du propane en fonction du temps…….34
Figure XII : Variation de la pureté du butane en fonction du temps……...36

Résumé

Dans le cadre de l'amélioration de la qualité des produits pétroliers, j'étais chargé d'étudier la faisabilité de l'élimination des échantillons non conformes (essence, gasoil, propane, butane) qui sont produits et commercialisés au niveau de la raffinerie d'Adrar.

Pour la valorisation de mon travail, j'ai abordé les problèmes majeurs qui influent la conformité des produits ainsi que les conséquences d'utilisation d'un échantillon non conforme en se basant sur les analyses qui s'effectuent au niveau du laboratoire de la raffinerie (distillation ASTM D-85, chromatographie en phase gazeuse).Les résultats ont révélé qu'il existe fréquemment des échantillons qui sont classés hors les normes et les spécifications ; ce qui nécessite des remèdes immédiats.

Introduction

L'énergie occupe une place prépondérante dans la vie de l'être humain. Les sciences et les progrès techniques ont permis à l'homme de découvrir de nouvelles ressources énergétiques, à savoir tous les produits à vocation énergétique dont nous citons : le pétrole et le gaz naturel, qui sont les seulscapables de répondre à l'accroissement des besoins en énergie.

Le **raffinage** du pétrole est une industrie lourde qui transforme un mélange d'hydrocarbures, appelé pétrole brut, en produits énergétiques, tels que lescarburants et les combustibles, et en produits non énergétiques, tels que matières premières pétrochimiques, lubrifiants, paraffines et bitumes. Les produits sont ensuite acheminés vers le consommateur final, soit directement, soit à travers un réseau de distribution comprenant notamment des dépôts et des stations-service. La transformation des pétroles bruts s'effectue dans les raffineries, usines à feux continus et très automatisés, qui sont plus ou moins complexes selon la gamme des produits fabriqués et selon la qualité des pétroles bruts comparée aux exigences du marché. La complexité d'une raffinerie se traduit par le nombre d'unités de fabrication. Ces unités utilisent des procédés physiques ou chimiques que l'on peut classer en trois catégories : les procédés de séparation, les procédés de conversion et les procédés d'épuration [1].

Ainsi, le processus continu d'une raffinerie simple comporte d'abord une épuration du pétrole brut, puis une séparation par distillation en produits blancs (distillats légers et moyens) et en produits noirs (résidus lourds).

Le traitement final que devra subir ces produits pour répondre aux exigences du marché ne peut se définir par leurs aspects, leurs odeurs et leurs fluidités, qui sont cependant des indications précieuses mais il est nécessaire d'effectuer au laboratoire une analyse des fractions obtenues afin de maitriser leurs caractéristiques.

Chapitre 1 : Généralités sur le pétrole brut

1.1. Description et composition du pétrole

Le pétrole brut est un liquide huileux, plus ou moins visqueux, à forte odeur et inflammable. Il varie considérablement d'aspect en fonction de sa composition. Il est généralement de couleur noire ou brune foncée (elle peut être aussi jaunâtre, rougeâtre ou verdâtre).D'un point de vue chimique, le pétrole brut consiste en un mélange complexe d'hydrocarbures de différentes familles (paraffinique, naphténique, aromatique) associé à de faibles quantités de composés oxygénés, azotés et sulfurés ainsi qu'à des traces de métaux particuliers (vanadium, molybdène, nickel). Le pétrole brut peut contenir aussi d'autres constituants, notamment de l'eau et des gaz acides : dioxyde de carbone et hydrogène sulfuré, ainsi que de l'azote [2].

Le pétrole brut est donc un cocktail de plusieurs milliers de molécules d'hydrocarbures différentes, qu'on peut caractériser grossièrement par leur nombre d'atomes de carbone. Ce nombre peut varier de un atome jusqu'à plusieurs centaines d'atomes. Cette composition est propre à chaque gisement de pétrole, elle est donc une sorte de signature permettant à partir d'un échantillon de pétrole d'identifier son gisement d'origine. A noter que les composants contenus dans le pétrole peuvent être gazeux, liquides ou solides [3].

A part quelques exceptions, les proportions des éléments : carbone, hydrogène, azote, oxygène, soufre et métaux, dans le pétrole (quelque soit sa source) ; varient approximativement dans les limites suivantes :

Carbone : de 83 % à 87 %.
Hydrogène : de 10 % à 14 %.
Azote : de 0,1 % à 2 %.
Oxygène : de 0,05 % à 1,5 %.
Soufre : de 0,05% à 6%.
Métaux : (Ni et V) < 1000 ppm.

La consistance du pétrole va d'un liquide aussi léger que l'essence à un liquide si lourd que son écoulement est presque impossible.

1.2. Principales familles d'hydrocarbures constituant le pétrole brut

Les hydrocarbures constituent les éléments essentiels des pétroles, leurs molécules sont constituées essentiellement de carbone et d'hydrogène. Elles se divisent en plusieurs familles chimiques selon leur structure. Les plus importantes de ces familles [4] sont :

1.2.1. Les paraffines (alcanes) ou hydrocarbures aliphatiques

Les paraffines sont des hydrocarbures saturés qui peuvent avoir une chaîne linéaire (normale paraffine) ou ramifiée (iso-paraffine). La proportion des paraffines dans le pétrole brut varie selon son type.

La formule générale des paraffines est : $\mathbf{C_nH_{2n+2}}$.

1.2.2. Les naphtènes (cyclanes)

Les naphtènes sont des hydrocarbures saturés contenant un ou plusieurs cycles. Chaque cycle peut avoir une ou plusieurs chaînes latérales paraffiniques linéaires ou ramifiées. Dans les pétroles bruts, les cycles les plus fréquemment rencontrés sont ceux à 5 et 6 atomes de carbone.

La formule générale des cyclanes comprenant un seul cycle est : $\mathbf{C_nH_{2n}}$.

Ceux à plusieurs cycles accolés: $\mathbf{C_nH_{2n-2}}$.

1.2.3. Les hydrocarbures aromatiques

Ce sont des hydrocarbures polyinsaturés présents en forte concentration dans les pétroles bruts. La présence dans leur structure d'au moins un cycle à trois doubles liaisons leur confère des propriétés remarquables. En effet, les premiers termes (benzène, toluène,…) sont des matières premières fondamentales pour la pétrochimie. Le motif élémentaire commun à ces hydrocarbures aromatiques est le cycle benzénique.

Leur formule générale est : $\mathbf{C_nH_{2n-6}}$.

1.3. Classification des pétroles bruts

La classification des pétroles bruts est cruciale, car elle permet de déterminer les méthodes de leurs traitements, le schéma synoptique de la raffinerie et l'assortiment des produits à obtenir. On distingue trois types [5] de classifications qui sont :

1.3.1. Classification industrielle

Selon la valeur de la densité, cette classification répartit les pétroles bruts en trois classes. Ainsi, le brut est dit :

- ***Léger si : $d_{15}^{15} \leq 0,828$.***
- ***Moyen si : $0,828 \leq d_{15}^{15} \leq 0.884$.***
- ***Lourd si : $d_{15}^{15} \geq 0,885$.***

d_{15}^{15} : est le rapport entre la masse d'un volume de produit pétrolier à 15°C et la masse du même volume d'eau distillée à 15°C.

1.3.2. Classification chimique

Cette classification tient compte de la prédominance d'une ou deux familles d'hydrocarbures. On distingue les types de pétroles bruts suivants :

- ***Pétrole paraffinique.***
- ***Pétrole naphténique.***
- ***Pétrole naphténo-parrafinique.***
- ***Pétrole aromatique.***
- ***Pétrole naphténo-aromatique.***

1.3.3. Classification technologique

Elle est basée sur un ensemble de critères qui sont :

a. La teneur en soufre : Selon ce critère, on distingue 3 classes :

- ***Classe A : pétrole peu sulfureux % S ≤ 0,5 %.***
- ***Classe B : pétrole sulfureux 0,5 < % S < 2 %.***
- ***Classe C : pétrole très sulfureux % S > 2%.***

b. La teneur potentielle en produits clairs : (PF (point final) ≤ 350 °C)

PF : Le maximum de température de distillation.

On distingue trois types :

- ***Type 1 : teneur élevée en fractions PI (point initial)-350°C, T> 45%.***

PI : température d'apparition de la première goutte de condensat.

T : teneur en produits clairs.

- ***Type 2 : teneur moyenne en fractions PI-350°C, 30%<T<45%.***
- ***Type 3 : teneur basse en fractions PI-350 °C, T≤ 30%.***

c. En fonction de la teneur en paraffines (T)

On distingue trois espèces :

- ***Pétrole peu paraffinique T ≤ 1, 5%.***
- ***Pétrole paraffinique 1, 5% ≤ T ≤ 6%.***
- ***Pétrole très paraffinique T > 6 %.***

1.4. Secteurs d'utilisation du pétrole brut [6]

L'utilisation du pétrole extrait du sol à l'état pur est limitée. En effet, le pétrole brut est fractionné en une gamme de produits très variés dont l'usage rentre dans un très grand nombre de secteurs d'utilisation différents, parmi lesquels on cite :

1.4.1. Utilisation domestique

Les GPL (gaz de pétrole liquéfié) issus du pétrole brut peuvent être utilisés pour le chauffage, la cuisine, la climatisation,…etc. Quant aux fiouls domestiques, ils sont utilisés pour le chauffage domestique et urbain.

1.4.2. Transports

Le pétrole sert dans tous les domaines énergétiques, mais c'est dans les transports que sa domination est la plus nette. En effet, les transports mondiaux qu'ils soient aériens, maritimes ou routiers (terrestres) dépendent du pétrole. Les raffineries du pétrole fournissent divers carburants moteurs à savoir : le GPL, les essences, le kérosène, les gasoils,…etc. Ajoutant à cela, les lubrifiants dérivants du pétrole qui servent au graissage des divers moyens de transport.

1.4.3. Agriculture [7, 8]

Malgré que l'agriculture ne représente qu'une fraction modeste de la consommation du pétrole, mais c'est peut-être ce secteur qui crée la dépendance la plus vitale, car sans les pesticides et les machines agricoles, qui s'appuient sur le pétrole, il ne serait pas possible d'avoir les rendements agricoles actuels, ni de nourrir une population mondiale aussi nombreuse.

1.4.4. Industrie pétrochimique, chimique et pharmaceutique

Le pétrole brut fournit différentes bases pétrochimiques [9] et des matières premières à partir desquelles on obtient des milliers de produits, qui sont en général, des matières plastiques[10]qu'on retrouve dans tous les outils de la vie quotidienne, des caoutchoucs, des produits cosmétiques (crèmes, parfums,…etc.) et chimiques (les solvants, les alcools,…etc.) ainsi que des médicaments [11].

1.4.5. Production d'électricité

Le pétrole a longtemps contribué à la production d'électricité [8], cependant durant ces dernières années, cette contribution est en baisse. Le pétrole se trouve substitué par d'autres énergies renouvelables ou par le gaz naturel, sauf pour des cas particuliers tels que les pays producteurs disposant de pétrole bon marché.

Chapitre 2 : Présentation de la raffinerie

2.1. Situation géographique

La raffinerie d'Adrar est située sur le territoire de la commune de Sbaa à 40 km au nord de la wilaya d'Adrar. Elle est limitée :

- Au Nord : par la daïra de Tsabit.
- Au Sud : par la commune de Gourara.
- A l'Ouest : par la commune de Sbaa.
- A l'Est : par un terrain non urbanisé.

La raffinerie est implantée sur une superficie totale de 84 hectares dont 37 hectares sont occupés par le process (soit un rectangle d'une longueur de 740m et une largeur 500m).Elle est mise en service en 2006 avec une capacité nominale de traitement est de douze mille cinq cent (12 500) barils jour soit six cent mille (600 000) Tonnes/an de pétrole brut provenant des gisements situés dans la cuvette de Sbaa, Hassi Ilatou, Dechiera, Otra. Elle se compose des unités [12] suivantes :

- Une unité de distillation atmosphérique (CDU).
- Une unité de reformage catalytique (CRU).
- Une unité de craquage catalytique (RFCC).
- Une unité de séparation des GPL.
- Une salle de contrôle principale.
- Des bacs de stockage des produits pétroliers.
- Unités des utilités avec ses auxiliaires.

2.2. Description du procédé [12]

2.2.1. Unité de distillation atmosphérique (CDU)

Cette unité est conçue pour traiter 600 000 tonnes de brut par an (sa capacité limite est de 700 000 tonnes⁄an tandis que sa capacité minimale est de 420 000 tonnes/an).

Principales spécifications du brut traité :

Densité : 0.834 g/L, teneur en NaCl : 8 mg/L, teneur en soufre : 0.14 %

Au vu de ces spécifications, le brut traité est classé comme étant un brut moyen à faible teneur en soufre.

Process de l'unité de distillation atmosphérique

a) Préchauffage du brut

Le brut est aspiré à partir du bac de stockage par la pompe de charge et refoulé à travers une batterie d'échangeurs constituant le train de préchauffe. À la sortie de ces échangeurs, le brut a une température de 126 ºC.

A cette température, le brut subit l'opération de dessalement électrique dans trois dessaleurs placés en série. Après le dessalement, le préchauffage du brut continue à travers une autre série d'échangeurs. À la sortie, le brut a une température de 242 ºC.

A cette température, le brut entre dans la colonne de préflash où il est partiellement vaporisé, les vapeurs migrent vers la tête de la colonne alors que la partie liquide tombe au fond. Les vapeurs de tête sont partiellement condensées dont la partie liquide est envoyé comme charge pour la colonne de stabilisation.

Le brut flashé du fond de la colonne est aspiré puis refoulé à travers deux échangeurs.

b) Chauffage du brut

Le chauffage du brut se fait au niveau d'un four cylindrique vertical.

A la sortie du dernier échangeur, le brut a une température de 262°C, il entre par deux passages au niveau du four où se fait l'essentiel du transfert thermique. À la sortie du four, le brut a une température de 360 °C.

c) Colonne atmosphérique

Le brut entre dans la colonne atmosphérique par la zone de flash, les fractions légères migrent vers la zone de rectification tandis que le brut réduit tombe au niveau de la zone d´épuisement au fond de la colonne.La pression de tête est de : 0.05 MPa, tandis que la température de tête est de 130 °C.

Les vapeurs de tête sont partiellement condensées oùles gaz sont envoyés vers le four atmosphérique comme combustible etl'autre partie est refoulée vers le bac de stockage et sera utilisée comme constituant principal de la charge de l'unité reforming catalytique.

d) Différents soutirages de la colonne atmosphérique

Coupe du kérosène : 165 - 240 °C

Coupe du Gasoil (1er soutirage) : 240 - 300 °C

Coupe du Gasoil (2ème soutirage) : 300 - 360 °C

Résidu : Coupe > 360 °C

e)La stabilisation de la charge de l'unité de gaz

Cette colonne est alimentée par la partie liquide des vapeurs condensées au niveau de la colonne de préflash. Les vapeurs de tête de la colonne sont condensées et recueillies dans un ballon. Les fractions condensées (GPL) subissent un traitement chimique avant l'alimentation de l'unité de gaz.

Les incondensables sont évacués vers le réseau fuel gaz. Le fond refroidi sera l'un des constituants de la charge de l'unité reformage.

Unité gaz plant

Alimentée par les GPL de l'unité distillation atmosphérique, les GPL des unités reformage catalytique et craquage catalytique.

a) Dépropaniseur

Le produit de tête condensé sert comme charge d'alimentation du dééthaniseur tandis que le fond constitue la coupe du butane, alimentera le dépentaniseur et servira de charge pour cette colonne.

b)Dééthaniseur

Les vapeurs de tête sont constituées essentiellement d'éthane. Le fond de la colonne constitue le propane commercial qui sera refroidi puis expédie vers les sphères de stockage.

c)Dépentaniseur

Le produit de tête est constitué du butane commercial. Le fond est refroidi et expédie vers le stock comme naphta léger qui sera un des constituants de la charge de l'unité reformage.

2.2.2. Unité reformage catalytique (CRU)

L'unité reformage catalytique est conçue pour traiter la charge naphta produite par l'unité distillation atmosphérique. Les produits de l'unité sont essentiellement du carburant sans plomb, des GPL, des gaz incondensables (combustible) et de l'hydrogène (pour les réactions du process).

Process de l'unité de reformage catalytique

a) Purification de la charge

Ce traitement chimique est effectué pour éliminer les impuretés et les éléments toxiques contenus dans la charge dans le but de préserver l'activité chimique du catalyseur et maintenir sa durée de vie. Cela est réalisé en faisant réagir la charge en présence d'hydrogène dans deux réacteurs à lits catalytiques.

b) Section Reforming

Après purification et refroidissement de la charge, celle-ci est admise dans la colonne d'évaporation où elle est séparée. Les fractions légères sont recueillies dans un ballon et le fond de la colonne est refoulé vers la section reforming.

Le catalyseur du reforming est un catalyseur bimétallique : Pt /Re (Platine/Rhénium)

Il existe quatre réacteurs à lits fixes dans la section reforming : deux réacteurs à écoulement axiales et deux réacteurs à écoulement radial. Le mode de régénération est discontinu.

Le produit du fond du dernier réacteur est refroidi, séparé puis stabilisé dans une colonne en carburant et GPL.

2.2.3. Unité de craquage catalytique (RFCC)

L'unité de craquage catalytique est la troisième unité de production de la raffinerie.
Elle traite le résidu atmosphérique, sa capacité est de : 300 000 tonnes par an, elle produit des essences, gasoil, des GPL, des gaz incondensables et du résidu (slurry).

Aperçu sur le procédé

Le procédé craquage catalytique dénommé : **RFCC** (**R**esidue **F**luid **C**atalytic **C**racking) est composé des sections suivantes :

a) Section réactionnelle

Cette section est le cœur de l'unité, elle est composée d'un réacteur et d'un régénérateur.

- **Réacteur**

Il est composé d'une tuyauterie verticale appelée : rizer surmontée d'une enceinte fermée comprenant à sa partie supérieure un desengager et à sa partie inférieure un stripper.

- **Rizer**

Le mélange réactionnel (charge finement pulvérisée par la vapeur et catalyseur) est introduit par la base, les réactions de craquage catalytique sont réalisées à l'intérieur tandis que les produits des réactions sont recueillis au sommet de celui-ci.

- **Desengager**

La séparation entre les produits des réactions et le catalyseur s'effectue dans l'enceinte du désengager. L'essentiel de la séparation (séparation primaire) s'effectue juste au sommet du rizer par de la vapeur d'eau.
Les produits gazeux passent ensuite dans des cyclones (se trouvant à l'intérieur de l'enceinte) où a lieu la séparation finale des fines particules de catalyseur entraînées. A la sortie des cyclones, les produits gazeux alimentent la colonne de fractionnement.

- **Stripper**

Le catalyseur provenant du système de récupération primaire et des cyclones s'écoule dans cet équipement. De la vapeur envoyée à contre-courant du catalyseur est utilisée pour éliminer le reste des hydrocarbures entrainés avec celui-ci.

- **Régénérateur**

C'est l'équipement dans lequel se réalise la régénération du catalyseur usé (désactivé) par combustion de son coke par de l'air chaud. En effet le catalyseur strippé quitte le réacteur par une tubulure inclinée pour alimenter le régénérateur par sa partie inférieure. De l'air chauffé provenant de la chambre de combustion entre en contact avec le catalyseur désactivé ce qui amorce la combustion progressive du coke, au sommet de l'équipement la combustion est quasi totale et le catalyseur est pratiquement régénéré. Le catalyseur activé quitte le régénérateur par une autre tubulure inclinée et rejoint le rizer.

b) **Section fractionnement primaire**

Les produits du réacteur constituent la charge alimentant la colonne de fractionnement. Celle-ci (la charge) étant vaporisée et surchauffée, des reflux sont réalisés à des niveaux différents de la colonne dans le but de faciliter la séparation entre les produits légers et lourds. Le fond de la colonne est constitué par une huile lourde appelé slurry. Celui-ci est utilisé comme combustible au niveau des chaudières de la centrale électrique.

Comme soutirage latéral de la colonne, on a le gasoil qui subit un stripping à la vapeur puis un traitement avant d'être refoulé vers le stockage.

Les vapeurs de tête constituées de produits légers sont refroidies et récupérées dans un ballon.

c) **Section d'absorption et de stabilisation**

Cette section assure la séparation des vapeurs du ballon de tête de la colonne de fractionnement en essence et GPL.

L'ensemble des produits de l'unité subissent un traitement soit chimique : élimination des mercaptans (carburant et GPL), soit physique : déshydratation (gasoil) ; cela dans le but de les rendre conformes aux spécifications exigées.

Chapitre 3: Méthodes d'analyse et de contrôle de qualité

3.1. Distillation ASTM D-86 (American Society for Testing and Materials)

C'est la distillation qui est la plus utilisée dans l'industrie, elle s'applique à tous les produits pétroliers sauf aux gaz de pétrole liquéfiés et aux bitumes**.**Ces distillations ASTM sont utilisées pour fournir les spécifications distillatoires des produits pétroliers [13].

L'appareillage comporte un ballon de distillation pouvant contenir 100 ou 200 cm^3 de produit que l'on chauffe et distille à une vitesse déterminée. Les vapeurs formées sont condensées dans un tube en cuivre baignant dans un mélange d'eau et de glace pilée, puis recueillies dans une éprouvette graduée**(figure I)**. L'opérateur note la température d'apparition de la première goutte de condensat à la sortie du tube ; c'est le point initial de la distillation**.** Ensuite, la température est relevée régulièrement lorsque 5, 10,20,……, 90 et 95 % du produit sont distillés et recueillis dans l'éprouvette. En fin de distillation, il suffit de suivre la température qui passe par un maximum, puis décroit par suite de l'altération thermique des dernières traces liquides dans le ballon. Le maximum de température est le point final de distillation, correspondant à une recette de distillat représentant **d %**. Après refroidissement du ballon, on mesure la quantité de liquide résiduel, soit un résidu **r %**. Le bilan volumique de l'opération fait apparaître un poste de pertes **p %**, tel que : **d + r + p = 100**. Compte tenu de la précision de ce bilan, ces pertes correspondent sensiblement aux fractions très légères qui ont distillé au début du chauffage et ne se sont pas condensées dans le tube. L'importance des pertes est étroitement liée à la volatilité de l'échantillon.Finalement ces résultats sont reportés sur un diagramme ayant comme coordonnées le pourcentage distillé et la température. Les pertes sont placées au début, de sorte que les abscisses de pourcentage distillé doivent être majorées de la valeur **p** des pertes. On retrouve ainsi après le point final, la valeur du résidu **r**.
Tous les points obtenus sont ensuite réunis par une courbe que l'on appelle courbe de distillation ASTM D-86 du produit**(figure II)** [14, 15].

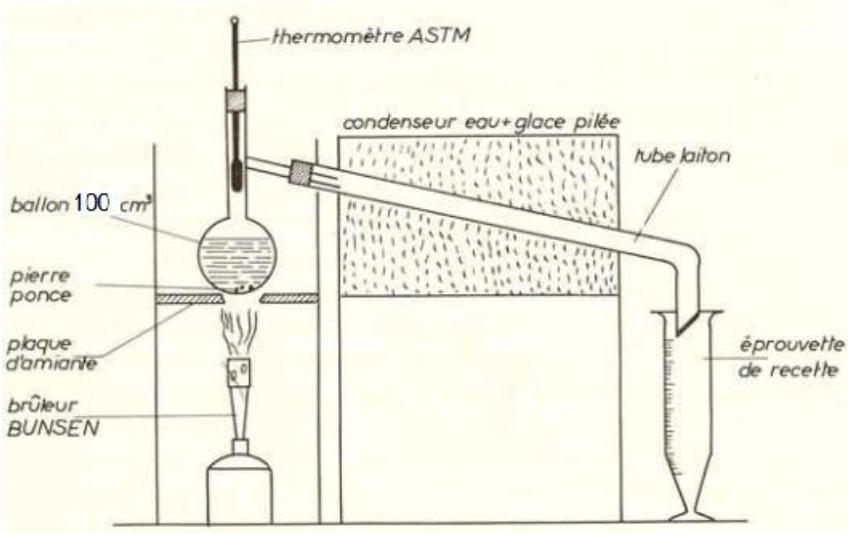


Figure I : Appareillage de la distillation ASTM D-86

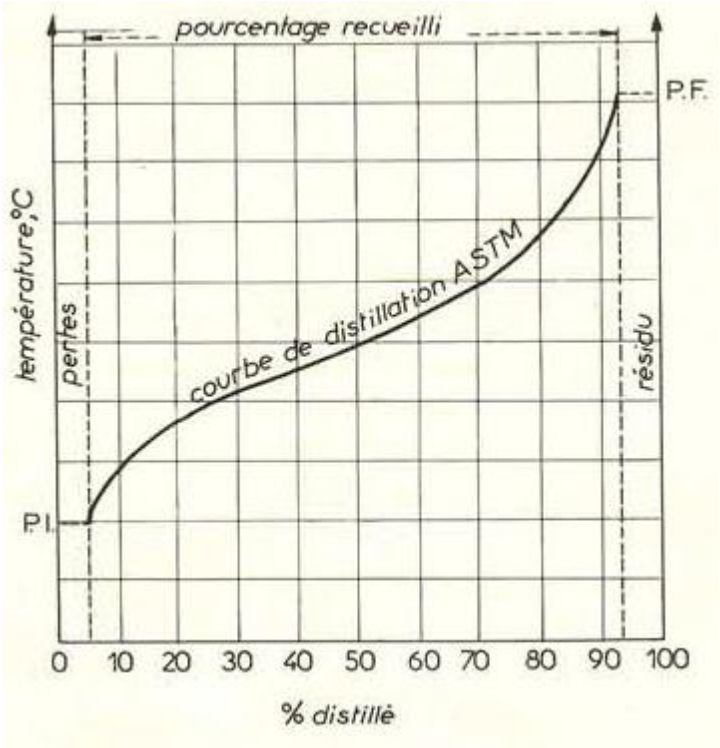


Figure II : Courbe de distillation ASTM D-86

Signification des résultats [14]

La distillation ASTM D-86 d'un produit pétrolier correspond à sa vaporisation sous la pression atmosphérique. Les températures obtenues dans l'essai sont donc en relation directe avec les températures d'ébullition compris entre 0 et 200°C par exemple, un point initial de 30°C et un point final de 185°C.

De ce fait, tout changement de la volatilité d'un produit se traduit par une modification de sa courbe de distillation ASTM D-86.

- Si le produit devient plus léger les températures de distillation ASTM baissent.
- Si le produit devient plus lourd les températures de distillation ASTM augmentent.

De la même façon à une température donnée de la distillation ASTM correspond un pourcentage volumique plus important si le produit « s'allège » et inversement.

Il faut signaler également l'importance particulière du point final qui situe les plus lourds du produit du résidu qui caractérise la quantité de constituant difficiles à vaporiser et susceptible de se composer. On peut donc dire que la courbe de distillation reflète en un certain sens la composition du produit et que la comparaison des courbes ASTM permet de tirer des conclusions sur la répartition des hydrocarbures dans les échantillons analysés.

En résumé :

- L'allure de la courbe de distillation ASTM situe la volatilité des constituants qui se trouvent dans le produit.
- Une exigence de volatilité est souvent traduite par un pourcentage distillé minimum à une température donnée.
- Une limitation en lourds peut être obtenue en fixant une température maximum pour le point final du produit. De même on peut exiger un résidu inférieur à une valeur limite.

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

3.2. Chromatographie en phase gazeuse (CPG)

3.2.1. Principe de la CPG

La chromatographie en phase gazeuseest un procédé de séparation pour les mélanges gazeux complexes ainsi que pour les liquides et les solides vaporisables sans décomposition. C'est sans doute la principale contrainte qu'il faut savoir apprécier avant de choisir cette technique, puisqu'elle limite son emploi. La CPG repose sur l'adsorption ou le partage d'un mélange en deux phases non miscibles. La phase mobile est un gaz qui balaie en permanence la colonne et qui est encore appelé gaz vecteur. La phase stationnaire est un solide (chromatographie d'adsorption) ou un liquide (chromatographie de partage). Les solutés à séparer doivent pouvoir être entraînés au sein de la phase mobile [16, 17].

3.2.2. Appareillage

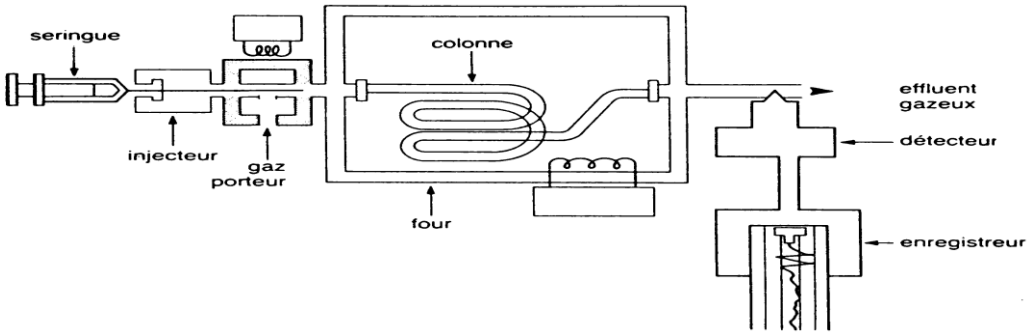


Figure III : Schéma de principe d'un chromatographe à gaz [18].

- **Gaz vecteur**

Le gaz vecteur doit être pur, inerte (il ne doit pas réagir avec les constituants du mélange à séparer) et le moins miscible possible avec la phase stationnaire. Le choix du gaz vecteur est en grande partie lié à la nature du détecteur utilisé : hydrogène ou azote avec un détecteur à conductibilité thermique, azote ou hélium avec un détecteur à ionisation de flamme, azote ou mélange argon-méthane avec un détecteur à capture d'électrons [19].

Le gaz vecteur utilisé au niveau de laboratoire de la raffinerie d'Adrar est de l'azote 6.0 (Pureté 99.9999%).

- **Injecteur**

Les caractéristiques des injecteurs, ainsi que les modes d'injection, diffèrent suivant le type de colonne auxquelles ils sont reliés [20] :

Colonnes remplies: injection de 0,1 à 0,5 µl de solution de l'échantillon, injecteur "classique", à vaporisation directe.

Colonnes capillaires (faibles débits) : quantités très faibles, difficiles à mesurer, injecteur avec ou sans division (split/splitless)

La colonne que nous avons utilisé dans notre travail est de type capillaire, l'injecteur est de type split. En ce mode, le gaz vecteur arrive avec un grand débit; une vanne de fuite sépare le courant gazeux en deux parties dont la plus petite est la seule à pénétrer dans la colonne.

- **Four**

Le four est une enceinte thermostatée dans lequel se trouve la colonne. La température du four est un facteur essentiel à l'obtention d'une bonne séparation avec une durée d'analyse acceptable [18].

- **Colonne**

On distingue trois types [21, 22] de colonnes :

a) ***Colonne à remplissage également appelée colonne classique ou colonne remplie***

Existant depuis les débuts de la CPG, les colonnes analytiques classiques sont le plus souvent en acier ou plus rarement en verre, de diamètre intérieur de 2 à 6 mm, ont une longueur comprise entre 1 et 3 m et sont enroulées sous forme hélicoïdale. Elles sont remplies d'un support poreux (dimension des particules : 100 à 200 µm) imprégné de 5 à 20% de phase stationnaire (chromatographie gaz-liquide) ou sont remplies d'un adsorbant (chromatographie gaz-solide).

b) ***Colonnes capillaires***

En acier à l'origine et maintenant en verre de silice, elles ont un diamètre interne variant entre 0,05 et 0,35 mm et une longueur comprise entre 10 et 50 m. Pour plus de robustesse, elles sont revêtues d'une couche de polymère ou d'un film d'aluminium et sont enroulées sur un support métallique cylindrique léger, en forme de cage. Il n'y a alors pas de remplissage : la phase stationnaire ou l'adsorbant est déposé sur la paroi interne de la colonne.La faible quantité

de phase stationnaire permet des analyses rapides mais impose l'injection d'une quantité très faible d'échantillon.

c) ***Colonne semi-capillaire***

Plus récentes que les colonnes capillaires, elles sont constituées d'un tube de silice de 0.53 mm de diamètre interne et ont une longueur variant de 5 à 50 m. Elle supporte l'injection d'une quantité plus grande d'échantillon qu'une colonne capillaire mais la résolution est moins bonne.

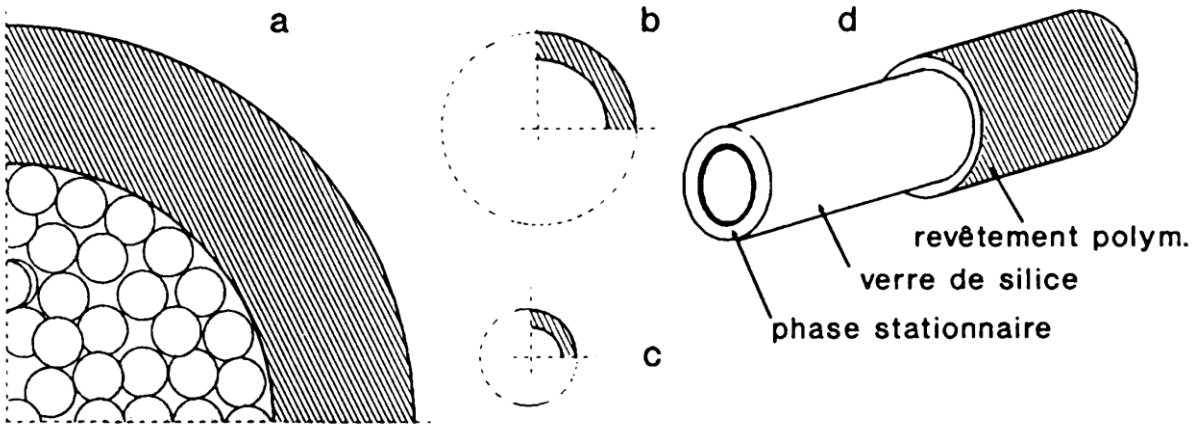


Figure IV : Représentation à la même échelle des trois types de colonnes de CPG.

Nomenclature :

a : colonne remplie.

b : colonne semi-capillaire.

c : colonne capillaire.

d : détail d'une colonne capillaire.

Principe de détecteur à ionisation de flamme FID [19, 20]

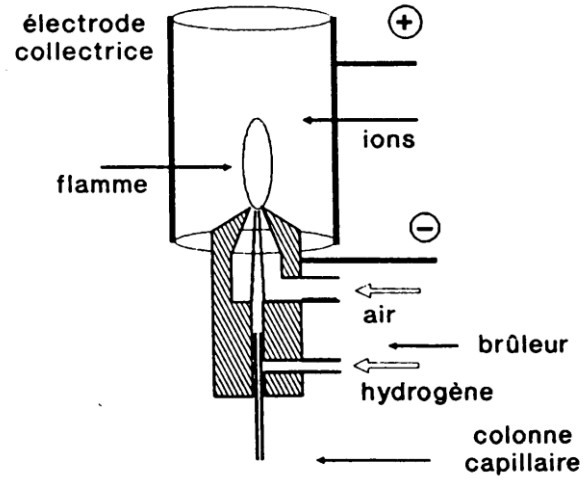


Figure V : Détecteurà ionisation de flamme.

Le courant gazeux issu de la colonne arrive dans une flamme d'hydrogène (brûlant dans l'air) placée entre deux électrodes auxquelles est imposée une certaine polarisation.

Lorsque les molécules organiques sont présentes dans le gaz, la température de la flamme sera suffisante pour brûler la plupart d'entre elles. Le courant d'ions, proportionnel à leur nombre, est recueilli par les électrodes et transmis après amplification à l'enregistreur.

C'est un détecteur non spécifique, car il peut déceler pratiquement tous les composés combustibles, c'est-à-dire les composés organiques. Il est cependant insensible aux molécules minérales : H_2O, CO, CO_2, N_2.

Sa sensibilité est approximativement trois fois supérieure à celle du catharomètre(10^{-9} g; 100 ppb). Elle varie cependant selon les molécules : elle est maximale pour les molécules possédant des atomes de carbone liés entre eux ou à des atomes d'hydrogène.La sensibilité diminue avec les groupements halogènes, aminés, hydroxylés ; elle est encore plus faible pour les groupements carboxyle ou carbonyle.

3.2.3. Chromatogramme

C'est un diagramme montrant l'évolution du signal du détecteur (proportionnel à la concentration en soluté) en fonction du temps de rétention [16].

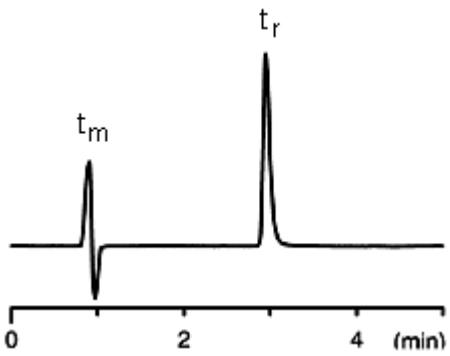


Figure VI : Chromatogramme

L'analyse du chromatogramme permet une analyse :

- Qualitative : identification et position du pic.
- Quantitative : aire des pics.

Grandeurs de rétention

Temps de rétention t_r : temps écoulé entre l'introduction du composé dans la colonne et le moment où il sort à sa concentration maximale.

Temps mort t_m : temps que met l'éluant (non retenu) pour arriver au bas de la colonne, ce qui correspond au temps mis pour parcourir les espaces interstitiels et les volumes dits morts.

Temps de rétention réduit t_r' :temps de séjour du composé dans la phase stationnaire.

$$t_r' = t_r - t_m$$

Volume de rétention V_r : volume de la phase mobile nécessaire pour amener la substance à sa concentration maximum au bas de la colonne.

$$V_r = t_r \cdot D$$

Volume de rétention réduit V_r' : $V_r' = V_r - V_m$

V_m : volume de la phase mobile contenue dans la colonne ou volume mort de la colonne.

Aire des pics

Plusieurs méthodes ont été développées pour le calcul de l'aire des pics dont les plus connus sont [23] comme suit :

- **Méthodes manuelles**

  - **Triangulation :** sa mise en œuvre nécessite l'obtention de pics à allure gaussienne.

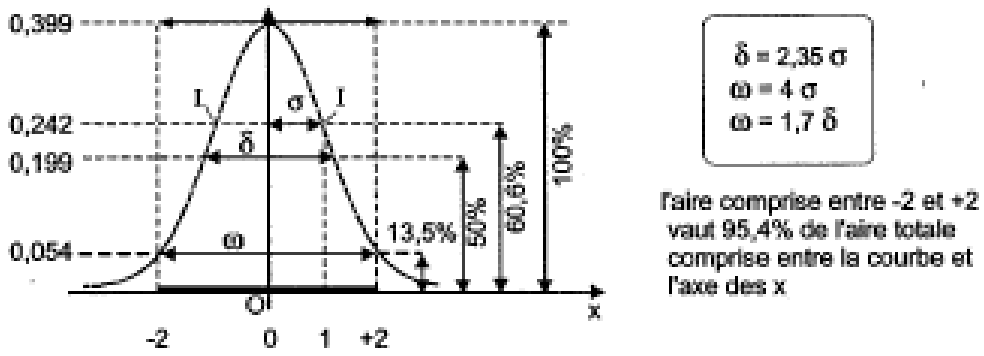


Figure VII : courbe de Gauss

δ : largeur du pic à mi-hauteur.
σ : écart-type.
ω: largeur du pic à la base.

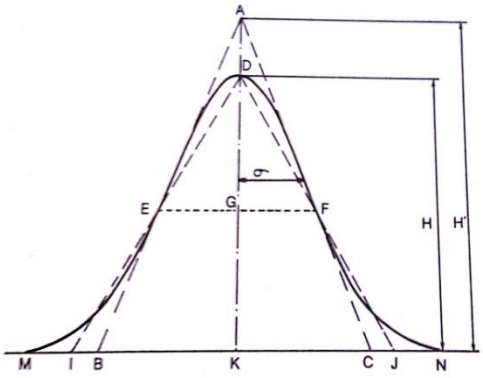


Figure VIII : Modélisation du pic chromatographique sous forme d'une courbe de Gauss

L'équation réduite de la courbe de Gauss s'exprime par la relation suivante :

$$\Phi x = 2 \prod^{-1/2} e^{-1/2x2}$$

Si on exprime x en unité d'écart type pour x = 0, la hauteur de la courbe correspond à **0.3989** unité, le point d'inflexion étant à une hauteur de **0.2420**.

Si AB et AC sont les tangentes au point d'inflexion, en prenant comme unité l'aire de la courbe de Gauss, l'aire du triangle **ABC** a pour valeur :

$$A_{ABC} = H'*BC/2 = 0.4840 *2 = 0.968$$

Le résultat d'une mesure de ce type correspondra à **96.8%** de l'aire réelle.

Il est également possible d'approcher l'aire théorique en évaluant celle du triangle **DIJ :**

$$A_{DIJ} = 2\ EG * H$$

La largeur EF = 2 EG de la courbe de Gauss à la moitié de la hauteur correspond à 2.35 unités d'écart, d'où :

$$\mathbf{A_{DIJ} = 2.35*0.3989 = 0.94}$$

Comme précédemment l'évaluation est faite par défaut puisque le résultat représente seulement **94%** de l'aire réelle.

Pour un pic Gaussien l'aire peut être aussi exprimée sous la forme :

$$\mathbf{A = 2.51 * H * \sigma}$$

- **Planimétrie :** dans cette méthode on suit l'enveloppe avec un planimètre qui donne directement la valeur convertie sur un cadran.
- **Intégration par pesée :** consiste à découper un pic dont l'aire est à mesurer et d'en déterminer le poids pour ensuite le comparer au poids d'une surface connue.

- **Méthodes automatiques**

  - **Intégration mécanique :** baséesur un système électromécanique monté sur l'enregistreur qui enregistre sous forme d'une ligne brisée, sur le chromatogramme, l'aire des pics.
  - **Intégration électronique :** c'est la méthodela plus compliquée et la plus utilisée vu qu'elle est menée d'un programme de traitement permettant l'obtention des concentrations des solutés en calculant l'aire globale de pic par sommation des aires correspondant à chaque tranche de scrutation, desquelles sont défalquées celles situées sous la ligne de base (cas de notre appareil).

Chapitre 4 : Résultats expérimentaux et interprétation

4.1. Distillation ASTM D-86

4.1.1. Mode opératoire

Elle est réalisée au niveau de laboratoire de la raffinerie d'Adrar pour les produits pétroliers liquides finis et semi-finis dans le but d'avoir des informations sur la volatilité ainsi que la teneur en fractions légères et lourdes.

Si l'échantillon à analyser est une essence, il doit être refroidi jusqu'à une température comprise entre 13 et 18 °C, tandis que le gasoil est utilisé à une température ambiante.

La distillation ASTM D-86 se réalise selon les étapes suivantes :

- Fixer le ballon (contenant 100 ml de produit à analyser) muni d'un thermomètre dans le distillateur.
- Régler la température du bain de condensation à 0°C pour l'analyse d'une essence et à 30°C pour l'analyse d'un gasoil.
- Régler le chauffage de telle façon à ce que la première goutte du distillat tombe entre 5 à 10 minutes pour l'essence et entre 5 à 15 minutes pour le gasoil.
- Régler la vitesse de distillation entre 4 et 5 ml/min.
- Noter successivement les températures qui correspondent au point initial (PI), 10%, 50%, 65% (pour le gasoil), 95% du volume distillé ainsi que le point final (PF).
- A la fin de la distillation, on laisse le ballon se refroidir puis on mesure la quantité du liquide résiduel (c'est le résidu), tandis que les pertes correspondent aux fractions légères qui ont été distillé au début de chauffage et ne sont pas condensées dans le tube.
- Faire les corrections nécessaires de la températureà l'aide des tables : cette correction se fait à l'aide d'un appareil mesurant la pression, on peut lire la valeur de la pression atmosphérique en **hPa (hectopascal)** puis on doit chercher cette pression sur les tables pour avoir les corrections de la température.

  Exemple : pour une valeur de pression de 98.4 hPa les corrections sont comme suit :

98.4 hPa	
Température (°C)	**Correction**
21-50	**0.8**
51-90	**0.9**
91-120	**1**
121-160	**1.1**
161-200	**1.2**
201-240	**1.3**
241-270	**1.4**
271-310	**1.5**
311-350	**1.6**
351-360	**1.7**

4.1.2. Résultats et interprétation :

Après avoir expliqué le mode opératoire de la distillation ASTM D-86 des deux échantillons essence et gasoil, on passera aux résultats obtenus.

Tableau I : Résultats distillation ASTM D-86 de l'essence

Temps (Jours)	Distillation					Conformité
	PI	$T_{10\%}$	$T_{50\%}$	$T_{95\%}$	PF	
1	33	55	98	171	187	EC
2	32	50	95	170	186	EC
3	34	52	95	**199**	**220**	**ENC**
4	34	51	94	167	187	EC
5	34	52	95	170	186	EC
6	**22**	**34**	92	166	186	**ENC**
7	33	51	93	166	185	EC
8	32	51	94	170	186	EC
9	34	52	95	170	187	EC
10	33	51	95	172	187	EC
11	35	51	**145**	**204**	**235**	**ENC**
12	31	53	97	171	187	EC
13	31	51	94	171	188	EC
14	32	55	97	173	187	EC
15	34	51	95	170	186	EC
16	36	56	96	168	186	EC
17	36	55	96	171	187	EC
18	38	54	95	171	188	EC
19	40	56	95	171	189	EC
20	39	55	95	169	186	EC

Nomenclature :

PI : Point initial.
$T_{10\%}$: Température 10% distillé.
$T_{50\%}$: Température 50% distillé.
$T_{95\%}$: Température 95% distillé.
PF : Point final.
EC : Echantillon conforme.
ENC : Echantillon non conforme.

La conformité des échantillons peut être déterminée en se basant sur le certificat de conformité des essences :

PI : ne doit pas être très bas.

$T_{10\%}$: entre 50 et 70 °C.

$T_{50\%}$: entre 90 et 140 °C.

$T_{95\%}$: Max 195 °C.

PF : ne doit pas dépassé 205 °C.

D'après ces normes,on remarque que tous les échantillons analysés sont classés comme produits conformes à l'exception de trois échantillons, et cela peut être facilement distingué sur la figure suivante :

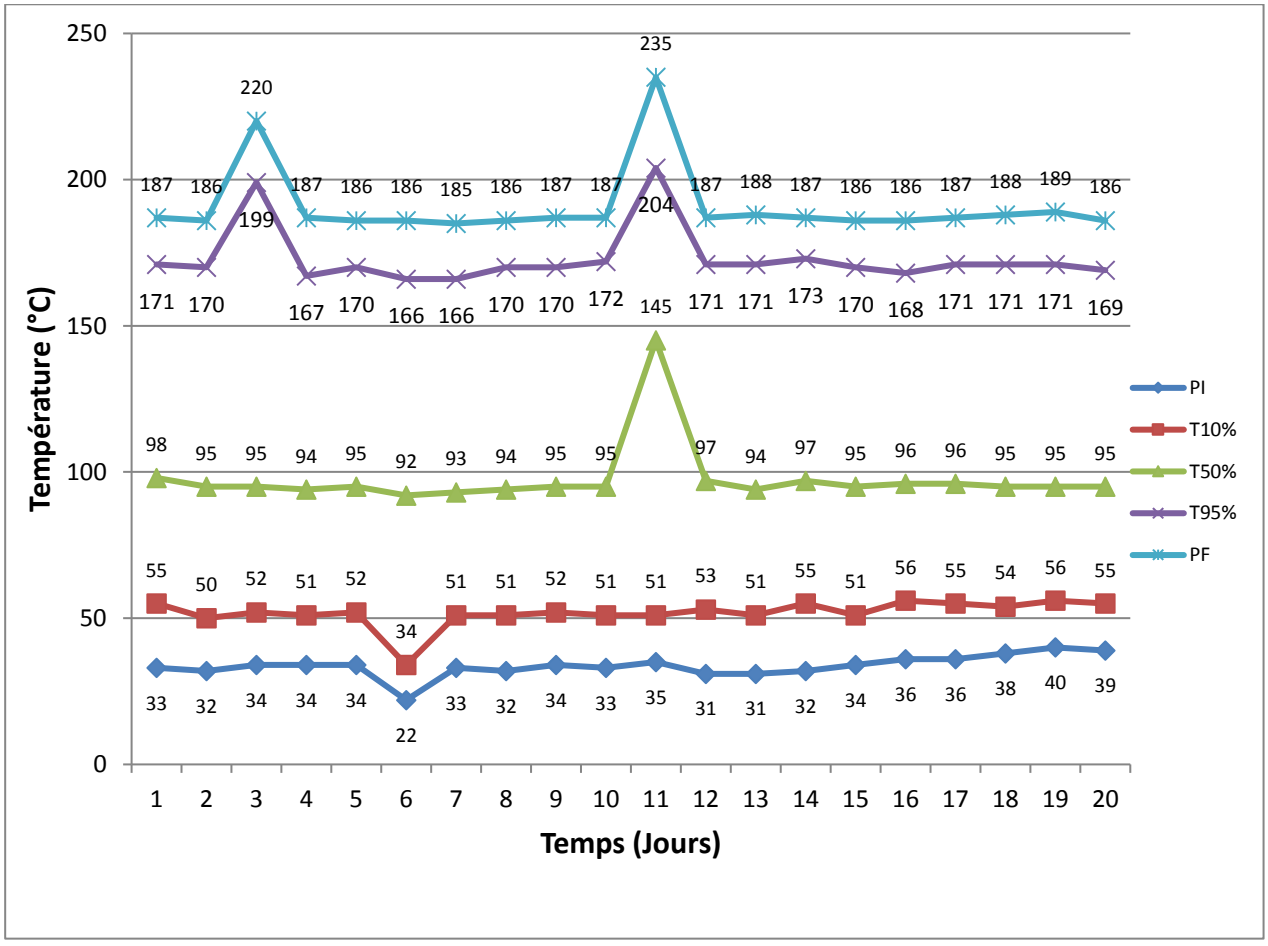


Figure IX : Variation des températures de distillation ASTM D-86 de l'essence en fonction du temps.

Echantillon N°03 (correspond au 3ème jour) : contient une teneur élevée en fractions lourdes causée par l'élévation de la température 95% distillé ainsi que le point final.

Echantillon N°06 (correspond au 6ème jour): un point initial et une température 10% distillé très bas représentent une forte teneur en élémentslégers.

Et enfin, on a le **11ème échantillon(correspond au 11ème jour**) qui contientune forte teneuren éléments lourds par rapport au 3ème échantillon, et cela peut être remarqué à partir du point 50% avec une valeur de 145 °C.

Les échantillons non conformes (essence/gasoil) sont envoyés vers le bac de réception de pétrole brut selon des pourcentages bien étudiés pour alimenter ensuite la colonne de distillation atmosphérique.

Remarque

Dans tout ce qui suit, le numéro de chaque échantillon correspond au jour de son analyse (comme mentionné ci-dessous).

Tableau II : Résultats distillation ASTM D-86 du gasoil

Temps (Jours)	Distillation					Conformité
	PI	$T_{10\%}$	$T_{65\%}$	$T_{95\%}$	PF	
1	169	200	276	333	370	EC
2	172	198	281	340	377	EC
3	171	199	281	338	375	EC
4	172	200	282	340	375	EC
5	168	200	283	344	378	EC
6	172	200	281	338	372	EC
7	171	200	282	339	375	EC
8	174	201	286	**365**	**400**	**ENC**
9	172	199	282	337	374	EC
10	171	199	282	339	377	EC
11	167	200	283	341	373	EC
12	170	198	275	342	365	EC
13	172	201	281	337	377	EC
14	169	195	280	**369**	**403**	**ENC**
15	173	201	280	336	368	EC
16	172	201	276	339	365	EC
17	171	199	283	344	380	EC
18	172	201	286	346	382	EC
19	167	196	281	350	382	EC
20	170	200	283	344	378	EC

Nomenclature :

PI : Point initial.
$T_{10\%}$: Température 10% distillé.
$T_{65\%}$: Température 65% distillé.
$T_{95\%}$: Température 95% distillé.
PF : Point final.
EC : Echantillon conforme.
ENC : Echantillon non conforme.

Dans ce cas, on s'intéresse beaucoup plus aux trois derniers points de la distillation ASTM D-86 :

$T_{65\%}$: 250 °C Min.

$T_{95\%}$: 350 °C Max.

PF : ne doit pas dépassé 390 °C.

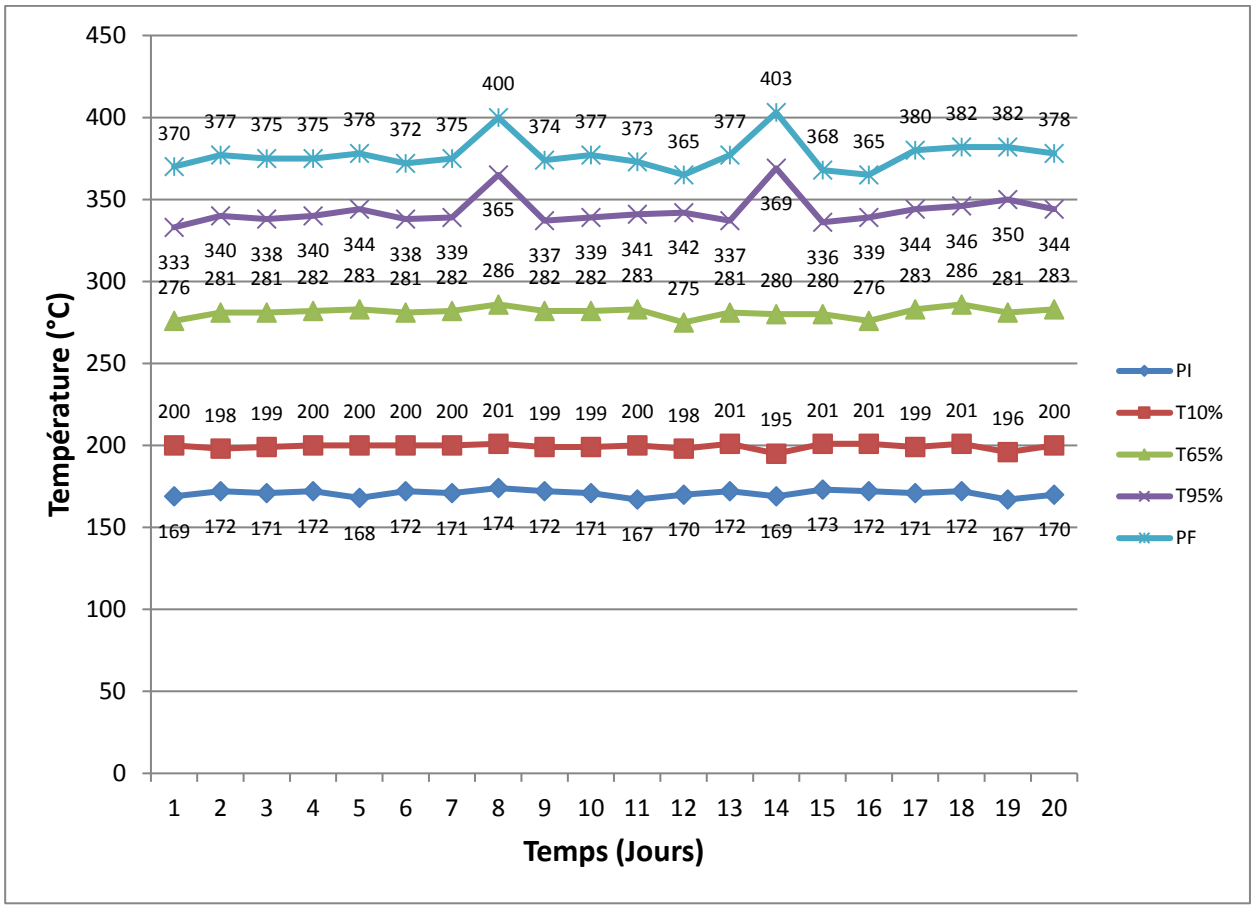


Figure X : Variation des températures de distillation ASTM D-86 du gasoil en fonction du temps.

D'après la figure X représentantles résultats de la distillation ASTM D-86 du gasoil, on remarque que tous les échantillons ont des valeurs de température qui se rapprochent tandis que les températures qui sortent de l'ordinaire (cas du 8ème et 14èmeéchantillon) représentent des échantillons non conformes avec des températures très élevées (teneur élevée en fractions lourdes).

4.1.3. Originede la non-conformité des échantillons (Essence/Gasoil)

Le chauffage que reçoit le pétrole brut au niveau du four en amont de la colonne de distillation atmosphérique est le facteur principal qui influe les températures de soutirages des coupes pétrolières.

Le four fonctionne en utilisant deux combustibles :

1) Gaz naturel : importé en dehors de la raffinerie.
2) Gaz mixte : produit au niveau de la raffinerie (méthane, éthane).

Le débit du gaz naturel est contrôlé, par contre celui du gaz mixte ne peut pas êtrecontrôlé vu qu'il est soutiré de latête de la colonne de stabilisation et de distillation atmosphérique. Alors toute diminution du débit de gaz mixte se traduit par une réduction de la capacité de chauffage qui en résulte un abaissement de la température au niveau de la colonne de distillation atmosphérique, ce qui provoque un entrainement des fractions légères dans chaque soutirage (diminution des points initiaux des coupes pétrolières). Tandis que l'entrainement des fractions lourdes dans les différents soutirages (augmentation des points finaux des coupes pétrolières) résulte de l'élévation de la température au niveau de la colonne de distillation après avoir reçu un grand débit de gaz mixte au niveau du four.

4.1.4. Conséquences d'utilisation d'un produit non conforme [24]

Si on prend l'essence comme un exemple, la courbe de distillation ASTM D-86 et comme on a cité précédemment représente l'évolution de la fraction distillée en volume en fonction de la température.

Le point initial des essences ne doit pas être très bas, car l'essence devient trop légère ce qui provoque un mélange plus riche générateur d'une pollution plus importante par des produits imbrûlés.

La température 10% doit être comprise entre 50 et 70°C car au moment de démarrage la température de l'air est très basse surtout en hiver et malgré cela il faudra assurer une bonne vaporisation de l'essence.

Si le point 10% est inférieur à 50°C, il y aura dans le circuit d'alimentation un bouchon de vapeur qui ne permettra pas l'alimentation du carburateur par de l'essence liquide et le moteur s'arrêtera.

Si le point 10% est supérieur à 70°C, l'essence se vaporise insuffisamment et le moteur ne démarre pas.

La température 50% doit être comprise en 90 et 140°C pour qu'au moment de la reprise ou changement de régime et de vitesse, il y ait une bonne combustion permettant de tirer le maximum d'énergie et de puissance.

Le point 95% qui ne dépasse pas 195°C et le point final inférieur à 205°C sont représentatifs des hydrocarbures lourds. Si ces points dépassent leurs limites cela conduit à une présence importante des fractions lourdes ce qui donne une combustion incomplète et à un certain nombre d'inconvénients concomitants :

- Consommation de carburant plus élevée.
- Formation des dépôts charbonneux sur la tête du piston.
- Dilution de l'huile lubrifiant.
- Usure prématurée du moteur.

4.2. Chromatographie en Phase Gazeuse CPG

4.2.1. Mode opératoire

Le laboratoire de la raffinerie d'Adrar est équipé de trois appareils d'analyses de chromatographie gaz : un appareil pour l'analyse de propane, un pour l'analyse de butane et le troisième est consacré pour l'analyse des autres gaz de la raffinerie citons par exemple : l'hydrogène et le nitrogène.

L'échantillon de notre gaz à analyser (butane ou propane) est relevé dans un ballon en baudruche, ce dernier est placé à l'aide d'un tube de faible diamètre (1mm) dans l'injecteur. Dès que l'appareil affiche «Ready», on injecte notre échantillon et on lance l'analyse.

L'injecteur de notre appareil est de type **split** permettant d'ajuster la quantité de l'échantillon passant dans la colonne par rapport à la quantité injectée dans le chromatographe, cet ajustement se fait à l'aide d'une vanne.

L'échantillon est entrainé au sein d'une colonne capillaire (d'une longueur de 50m) à l'aide d'un gaz vecteur qui est **le nitrogène**, la phase stationnaire étant de l'Elite Alumina ayant une rétention spécifique pour chaque élément de notre échantillon.

Les effluents à la sortie de la colonne sont brulés dans une flamme alimentée par un mélange **(H_2-air)** (détecteur **FID** : détecteur à ionisation de flamme). La combustion des composés organiques produit des ions qui sont collectés par une électrode entourant la flamme. Ce courant de flamme est amplifié par un électromètre qui transforme le courant en tension, puis cette tension est dirigée sur un enregistreur. Cette tension est relevée dans l'axe des ordonnées en fonction du temps sous forme des pics permettant la détermination de la concentration de chaque élément présent dans notre échantillon en calculant l'aire de chaque pic.

4.2.2. Résultats et interprétation

Par la suite, on a les résultats de la CPG qui a été effectuée sur 20 échantillons de propane et même de butane.

Tableau III :Résultats de la CPG du propane

Temps (Jours)	Composition du propane (CPG)									Total			Conformité
	C_2^0	C_3^0	$C_3^=$	i-C_4	C_4^0	$C_4^=$	i-$C_4^=$	t-$C_4^=$	c-$C_4^=$	% C_2	% C_4	Pureté % C_3	
1	1,63	47,88	49,65	0,79	0,04	0	0,01	0	0	1,63	0,84	97,53	EC
2	1,73	41,07	56,29	0,31	0,07	0,19	0,34	0	0	1,73	0,91	97,36	EC
3	1,77	46,01	51,27	0,21	0,18	0,21	0,34	0,01	0	1,77	0,95	97,28	EC
4	1,27	43,63	54,35	0,59	0	0,01	0,15	0	0	1,27	0,75	97,98	EC
5	1,28	43,44	54,6	0,38	0,06	0,03	0,21	0	0	1,28	0,68	98,04	EC
6	**2,66**	40,77	55,54	**1**	**0,02**	**0**	**0**	**0**	**0,01**	**2,66**	**1,03**	**96,31**	**ENC**
7	1,22	35,56	63,22	0	0	0	0	0	0	1,22	0	98,78	EC
8	**2,73**	40,7	56,21	0	0,35	0	0	0	0,01	**2,73**	0,36	**96,91**	**ENC**
9	1,08	48,76	49,52	0,54	0,08	0	0,02	0	0	1,08	0,64	98,28	EC
10	1,96	43,46	53,84	0,69	0,02	0	0,01	0	0,02	1,96	0,74	97,3	EC
11	1,92	46,84	50,81	0,37	0,03	0	0,03	0	0	1,92	0,43	97,65	EC
12	1,49	40,61	57,38	0,49	0	0	0,03	0	0	1,49	0,52	97,99	EC
13	**2,45**	44,26	52,16	**1,04**	**0,08**	**0**	**0,01**	**0**	**0**	**2,45**	**1,13**	**96,42**	**ENC**
14	0,09	14,1	85,63	0,18	0	0	0	0	0	0,09	0,18	99,73	EC
15	0,61	41,03	58,11	0,14	0,06	0	0	0,05	0	0,61	0,25	99,14	EC
16	1,14	35,51	62,46	0,69	0,16	0	0,02	0	0,02	1,14	0,89	97,97	EC
17	1,15	30,67	68,18	0	0	0	0	0	0	1,15	0	98,85	EC
18	1,09	35,44	63,01	0,42	0,03	0	0,01	0	0	1,09	0,46	98,45	EC
19	0,41	49,15	49,81	0,6	0,01	0	0	0	0,02	0,41	0,63	98,96	EC
20	**2,63**	33	60,88	**3,05**	**0,38**	**0**	**0,02**	**0**	**0,04**	**2,63**	**3,49**	**93,88**	**ENC**

Nomenclature :

C_2^0 : Ethane.
C_3^0 : Propane.
$C_3^=$: Propène.
i-C_4 : Iso-butane.
C_4^0: Butane.
$C_4^=$: Butène.
i-$C_4^=$: Iso-butène.
t-$C_4^=$: Trans-butène.
c-$C_4^=$: Cis-butène.

Le tableau précédent résume la composition de chaque échantillon de propane qui contient des pourcentages différents de chaque élément **(C_2^0, C_3^0, $C_3^=$, i-C_4, C_4^0, $C_4^=$, i-$C_4^=$, t-$C_4^=$, c-$C_4^=$).** Cette composition se diffère d'un échantillon à un autre, si on prend par exemple le 2ème, le 3ème et le 6ème échantillon : on remarquera que le 3ème contient 0.01% de t-$C_4^=$, le 6ème : 0.01% de c-$C_4^=$ tandis que le 2ème échantillon ne contient pas ni le t-$C_4^=$ ni le c-$C_4^=$.

Le but de cette analyse est de déterminer la pureté de chaque échantillon de propane pour pouvoir le classer comme un produit conforme ou non conforme.

Cette pureté est calculer en additionnant le pourcentage de toute la famille de C_3 **(C_3^0, $C_3^=$).**

D'après le certificat de conformité de propane, le pourcentage de l'éthane doit être **strictement inférieur à 2% (% C_2<2%)** tandis que celui de butane doit être **strictement inférieur à 1% (%C_4< 1%).**

Donc tous les échantillons qui contiennent une teneur en éthane supérieure ou égale 2 ou une teneur en butane supérieure ou égale 1, ou les deux au même temps sont des produits non conformes, c'est le cas du 6ème, 8ème, 13ème et 20ème échantillon.

Ces résultats sont illustrés dans la figure suivante afin de pouvoir distinguer les échantillons non conformes.

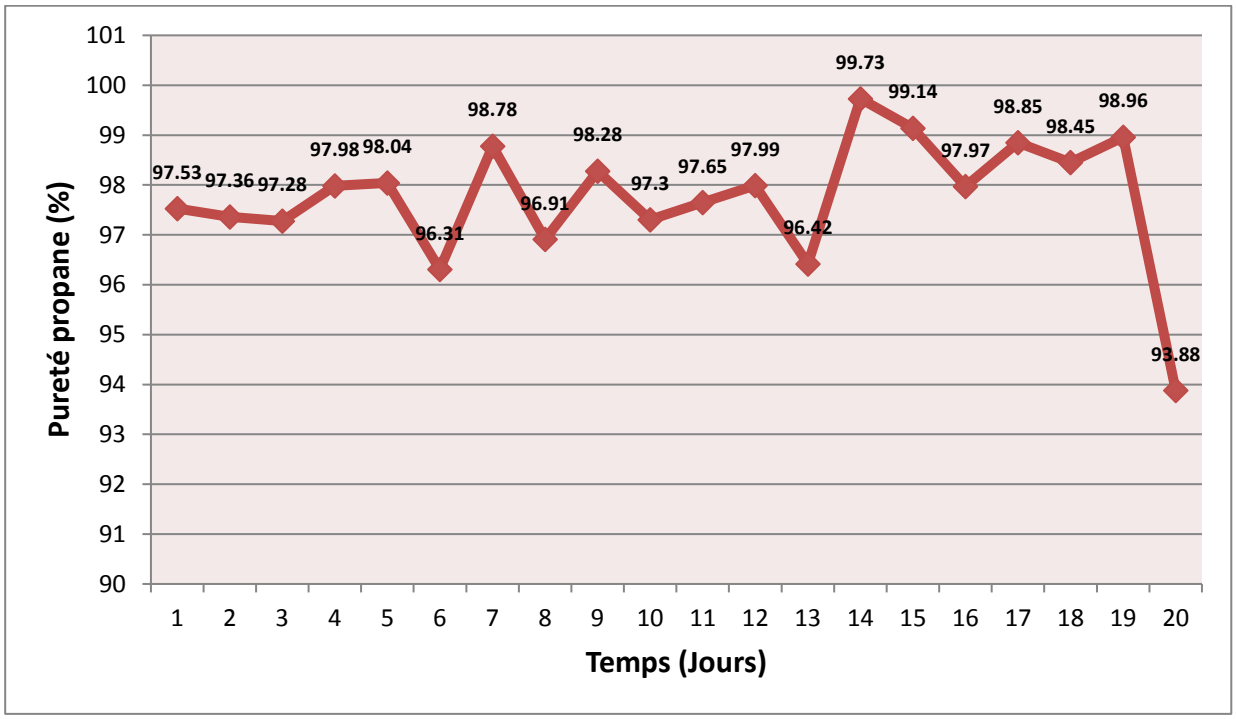


Figure XI : Variation de la pureté du propane en fonction du temps.

Les valeurs de pureté qui sont élevées sont les meilleures car elles représentent des échantillons conformes, tandis que celles qui sont basses représentent des échantillons non conformes avec un pourcentage d'éthane ou de butane qui dépasse les normes.

Tableau IV : Résultats de la CPG du butane

Temps (Jours)	Composition du butane (CPG)									Total			Conformité
	C_3^0	$C_3^=$	i-C_4	C_4^0	$C_4^=$	i-$C_4^=$	t-$C_4^=$	c-$C_4^=$	C_5^0	% C_3	%C_5	Pureté (%) C_4	
1	0,51	0,2	35,31	22,57	12,37	12,28	9,6	6,81	0,35	0,71	0,35	98,94	EC
2	0,12	0,05	27,7	27,15	12,76	11,12	11,44	9,55	0,11	0,17	0,11	99,72	EC
3	0,62	0,19	27,89	26,77	12,49	11,15	11,28	9,37	0,24	0,81	0,24	98,95	EC
4	1,38	0,05	27,99	26,31	12,39	11,18	10,95	9,1	0,65	1,43	0,65	97,92	EC
5	0,51	0,31	31,12	18,14	14,61	13,05	11,68	9,85	0,73	0,82	0,73	98,45	EC
6	0,89	0,21	30,07	20,66	13,28	11,88	11,22	10,08	**1,71**	1,1	**1,71**	**97,19**	**ENC**
7	0,04	0,05	30	20,99	13,7	11,76	11,81	10,73	0,92	0,09	0,92	98,99	EC
8	1,58	0,64	30,19	20,77	12,9	11,76	10,82	9,68	**1,66**	2,22	**1,66**	**96,12**	**ENC**
9	0,07	0,03	27,55	21,68	11,59	13,47	11,65	11,92	**2,04**	0,1	**2,04**	**97,86**	**ENC**
10	0,39	0,33	32,25	27,18	14,18	13,67	6,14	5,71	0,15	0,72	0,15	99,13	EC
11	0,3	0,03	31,33	28,83	14,19	13,59	6,05	5,62	0,06	0,33	0,06	99,61	EC
12	0,79	0,21	28,69	25,07	15,21	12,07	8,04	9,62	0,3	1	0,3	98,7	EC
13	0,1	0,05	29,84	30,16	14,06	11,5	7,42	6,85	0,02	0,15	0,02	99,83	EC
14	0,67	0,27	30,74	23,91	12,37	11,3	10,79	9,41	0,54	0,94	0,54	98,52	EC
15	0,05	0,01	25,43	32,16	10,72	9,2	11,43	10,34	0,66	0,06	0,66	99,28	EC
16	0,7	0,24	26,93	27,58	14,17	11,02	8,81	9,92	0,63	0,94	0,63	98,43	EC
17	0,34	0,01	27,12	31,09	12,63	10,52	8,64	9,19	0,46	0,35	0,46	99,19	EC
18	**2,6**	**0,8**	34,45	24,64	10,92	10,04	7,46	7,29	**1,8**	**3,4**	**1,8**	**94,8**	**ENC**
19	0,7	0,24	26,93	27,58	14,17	11,02	8,81	9,65	0,9	0,94	0,9	98,16	EC
20	**3,23**	**1,93**	25,05	29,65	10,94	9,6	8	7,9	**3,7**	**5,16**	**3,7**	**91,14**	**ENC**

Nomenclature :

C_3^0 : Propane.
$C_3^=$: Propène.
i-C_4 :Iso-butane.
C_4^0 : Butane.
$C_4^=$: Butène.
i-$C_4^=$: Iso-butène.
t-$C_4^=$: Trans-butène.
c-$C_4^=$: Cis-butène.
C_5^0 : Pentane.

Le **4ème tableau** est celui de butane donnant la composition de chaque échantillon en différents éléments **(C_3^0, $C_3^=$, i-C_4, C_4^0, $C_4^=$, i-$C_4^=$, t-$C_4^=$, c-$C_4^=$, C_5^0).** Les résultats et l'interprétation se ressemblent à ceux du propane, donc la pureté de butane est déterminer en additionnant les pourcentages de toute la famille des **C_4 (i-C_4, C_4^0, $C_4^=$, i-$C_4^=$, t-$C_4^=$, c-$C_4^=$)** mais dans ce cas la conformité est vérifier en se basant sur le pourcentage de propane qui doit être **strictement inférieur à 3% (%C3 < 3%)** et celui de pentane **strictement inférieur à 1% (%C_5< 1%)** (D'après le certificat de conformité de butane).

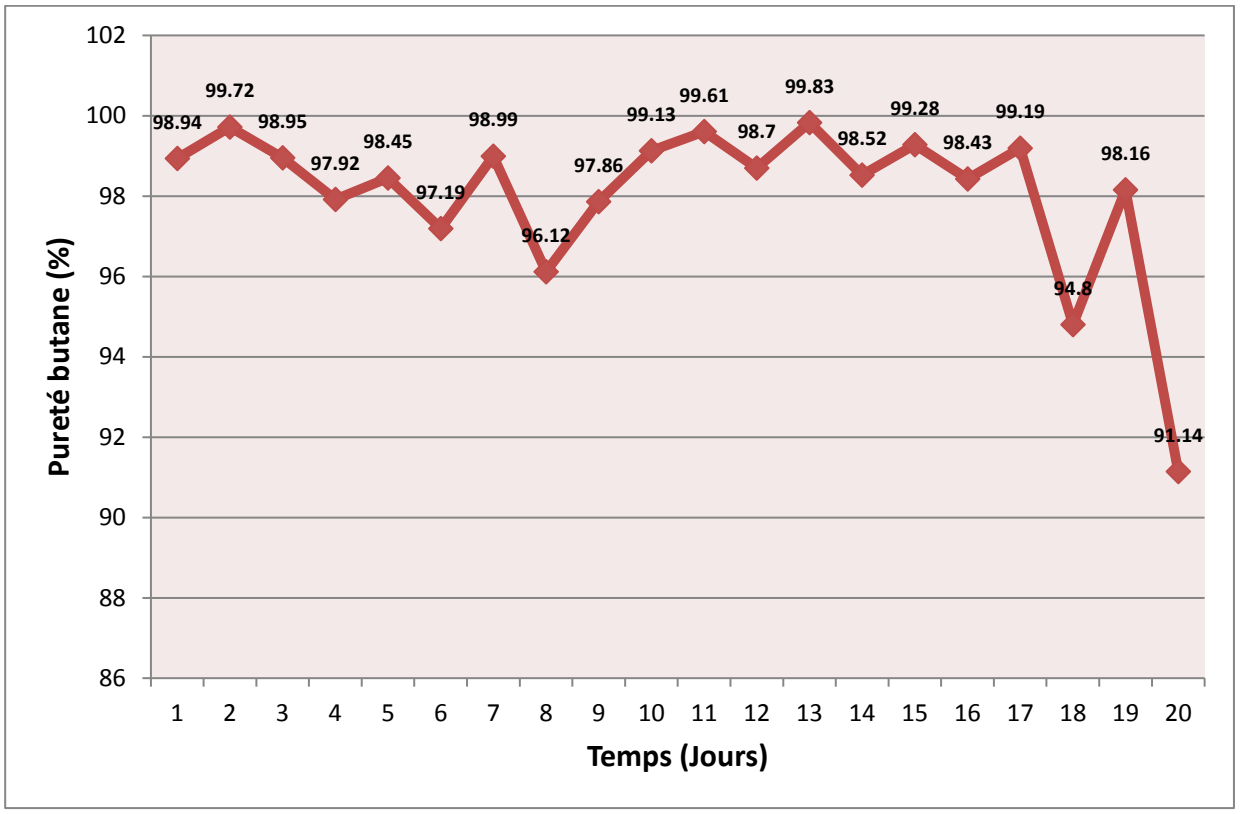


Figure XII : Variation de la pureté du butane en fonction du temps.

Les résultats des analyses sont représentés sur la figure XII où on peut distinguer les échantillons non conformes ayant une pureté basse avec une teneur en C_3 et C_5 qui dépasse les normes : échantillon N°6 : %C_5 = 1.71%, échantillon N°8 : %C_5 = 1.66%, échantillon N°9 : %C_5 = 2.04%, échantillon N°18 : %C_3 = 3.4% et %C_5 = 1.8%, échantillon N°20 : %C_3 = 5.16 % et %C_5 = 3.7%.

Tous ces échantillons non conformes que ce soit de propane ou butane doivent être recirculer au niveau de l'unité de séparation des gaz (gaz plant) afin d'ajuster leurs teneurs en fractions légères et lourdes. Si le problème persiste alors on sera obligé d'envoyer ces échantillons vers le réseau de la torche afin de les brûler.

4.2.3. Origine de lanon-conformité des échantillons (Propane/Butane)

La mauvaise séparation des GPL (gaz de pétrole liquéfié) au niveau de dépropaniseur suite à un mauvais chauffage de la charge en amont conduit aux résultats suivants :

- Cas d'une haute température : entrainement du butane avec la coupe de propane qui va alimenter le dééthaniseur et par conséquence on aura un taux de butane élevé dans le propane commercial et par la suite il y aura un grand pourcentage de propane et butane qui vont être entrainés avec l'éthane et envoyés vers le réseau de gaz mixte.
- Cas d'une basse température : entrainement du propane avec le butane qui alimentera par la suite le dépentaniseur ce qui conduit a une teneur élevée de propane dans le butane commercial.

4.2.4. Conséquences d'utilisation d'un produit non conforme (Propane/Butane)

Un taux d'éthane ou de butane qui dépasse les normes dans les coupes de propane, ou un taux de propane et de pentane élevé dans les coupes de butane conduit à deux résultats principaux :

- Diminution du pouvoir calorifique du combustible à cause d'une forte teneur en fractions lourdes.
- Risque d'explosion des bouteilles de propane ou butane ou des sphères de stockage dans le cas d'un disfonctionnement des soupapes de sécurité provoqué par la présence des fractions légères qui contribue à l'augmentation de la tension de vapeur.

Conclusion

La raffinerie d'Adrar assure la fourniture des essences normales, gasoil, propane et butane à la région sud-ouest, mais avant la commercialisation, et dans le but d'assurer la bonne qualité, ces produits doivent subir des analyses qui sont effectuées au niveau de laboratoire de la raffinerie. Ces analyses représentent une clécertifiant la conformité de ces produits selon les normes et les spécifications internationales afin de protéger le consommateur contre des conséquences désastreuses et au même temps minimiser les pertes en gaz brûlé pour la hausse du gain de la raffinerie. Au terme de cette étude, nous recommandons ce qui suit :

- Emplacement d'un régulateur de débit de gaz mixte avant son entrée dans le four afin de contrôler la capacité de chauffage et maitriser les températures au niveau de la colonne de distillation atmosphérique.
- Installation d'un système de contrôle de la pureté de propane et butane à la sortie de dépropaniseur de façon à les recirculer dans le cas où leurs puretés sont basses.
- Faire un suivi des analyses des fractions afin de maitriser leurs qualités.

Bibliographie :

1. *Ouchene.A, Optimisation du raffinage algérien à l'horizon 2030 (Doctoral dissertation),Boumerdes 2013.*
2. *Bauquis, P.-R., E. Bauquis, and H. Reeves, Comprendre l'avenir: pétrole et gaz naturel, Hirlé 2003.*
3. *Nolin, J., Les grandes industries. I.-Le pétrole. Actualité Économique,1(4): p. 17, 1925.*
4. *Wauquier, J.-P., Raffinage du pétrole. Tome 1. Pétrole brut. Produits pétroliers. Schémas de fabrication. Vol. 1.Editions Technip,Paris 1998.*
5. *Dr.Hadjarab, Cours de 4ème année ingéniorat - Raffinage 1-, Institut National des Hydrocarbures (INH) Boumerdes 2011-2012.*
6. *Moureau, M., Pétrole et documentation.Bulletin des bibliothèques de France (BBF), n° 11, p. 795-804, 1957.*
7. *Van Hecke, E., Agriculture et énergie. Courrier hebdomadaire du CRISP,p.1-37, Belgique 1980.*
8. *Boudou, A., La fin du pétrole (bon marché)= la fin de la société de consommation. 2005.*
9. *Marcilly, C., Catalyse acido-basique(application au raffinage et à la pétrochimie). Publications de l'institut français du pétrole 2003.*
10. *Navard, P., Les bioplastiques remplaceront-ils les dérivés du pétrole? Pour la science, E.Belin,(437): p. 15-16, Paris 2014.*
11. *Musset, R. Les progrès de la pétrochimie en France. in Annales de Géographie. Persée-Portail des revues scientifiques en SHS.t.71, n°386, pp. 441-444, Librairie Armand Colin.Paris 1962.*
12. *Manuel opératoire de la raffinerie d'Adrar.*
13. *Wuithier, P., Le pétrole: raffinage et génie chimique.2(1965) Éditions Technip, Orléans 1965.*
14. *Products, A.C.D.o.P. and Lubricants, Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure: ASTM International.2016.*
15. *Ferris, A.M. and D.A. Rothamer, Methodology for the experimental measurement of vapor–liquid equilibrium distillation curves using a modified ASTM D86 setup. Fuel, 182: p. 467-479.Elsevier.2016.*
16. *Dr.S.GHEZALI, Cours méthodes physiques d'analyses, formation ingénieur spécialisé. Institut Algérien de Pétrole IAP Boumerdes 2014-2015.*
17. *Tranchant, J. and P. Chovin, Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse,Masson.2017.*
18. *Rouessac, F., A. Rouessac, and G. Ourisson, Analyse chimique(méthodes et techniques instrumentales modernes). Enseignement de la chimie.Masson,Paris,France 1998.*
19. *Rouessac, F., A. Rouessac, and D. Cruché, Analyse chimique-6e éd.: Méthodes et techniques instrumentales modernes.Dunod.2004.*
20. *Schwedt, G., Atlas de poche des méthodes d'analyse.Flammarion.1993.*
21. *Klee, M.S. and H. Packard, GC inlets; an introduction, in GC inlets; an introduction, Hewlett Packard.1990.*
22. *http://umtice.univlemans.fr/pluginfile.php/250607/mod_resource/content/1/gaz%20chromatographie%202.pdf.*
23. *Arpino, P., et al., Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse. Ed. Masson, Paris 1995.*
24. *Geng, P.Y., et al., Gasoline Distillation Effect on Vehicle Cold Start Driveability, 2007, SAE Technical Paper.*