

Teaching and Popularizing Science and Technology as Aids to Development, A. Kornhauser Ed., *The UNESCO IOCD*, Ljubljana, 1984.

Williams (H.J.), *J. of Chemical Education*, déc. 1976, 53, 12, 789-790.

Bouguerra (M.L.), "Les poisons du tiers monde", Editions La Découverte, Paris, 1985.

Steward (J.W.), Towse (P.J.), "Chemical Technology in Afri-

ca", Cambridge University Press, 1984.

Blaug (M.), "Economics of Education - An Introduction", Penguin Books, 1976.

Majault (J.), "La révolution de l'enseignement - Inventaire de l'avenir", Laffont Gonthier, Paris, 1967.

Johnstone (A.H.), Morrison (T.I.), Reid (N.), "Chemistry About Us", Heinemann Educational Books, London, 1986.

Pierrette Villardry<sup>1</sup>  
Jean-Noël Foussard<sup>2</sup>

## Distillation des coupes pétrolières simulée par chromatographie

*L'enseignement de la chromatographie en phase gazeuse est couplé avec l'acquisition de quelques notions sur les produits pétroliers.*

*Les caractéristiques ébulliométriques des coupes pétrolières sont obtenues par analyse chromatographique.*

*Un chromatogramme permet de connaître la composition de la fraction pétrolière et sa courbe d'ébullition dont la forme est représentative des qualités du produit. On détermine en même temps quelques grandeurs chromatographiques : hauteur équivalente de plateau théorique, résolution, coefficient de réponse relatif, normalisation interne,...*

La chromatographie en phase gazeuse est souvent enseignée au laboratoire par l'étude de mélanges synthétiques simples, c'est-à-dire loin de la réalité. On peut aussi bien déterminer les paramètres d'une colonne en étudiant un produit réel et donc complexe. Ici, l'analyse des fractions pétrolières peut être envisagée sous deux aspects différents et complémentaires :

– la détermination de grandeurs chromatographiques : HETP, résolution, coefficient de réponse relatif, influence de la température, normalisation interne...,

– les propriétés des produits pétroliers : composition des pétroles bruts et des fractions pétrolières, caractéristiques ébulliométriques d'une fraction pétrolière...,

Ce T.P., mis au point pour les élèves de l'École Nationale Supérieure de l'Aéronautique et de l'Espace, permet, par le biais de l'étude du kérosène et du gas-oil, matériaux d'utilité aéronautique, de les intéresser à la méthode d'analyse.

naphènes (hydrocarbures saturés cycliques), aromatiques (hydrocarbures benzéniques), et asphaltènes (hydrocarbures polycycliques contenant des noyaux aromatiques et des cycles naphéniques avec ramifications paraffiniques). Ces trois types de pétroles bruts ont les compositions moyennes suivantes :

Dénomination % moyen en	Brut paraffinique	Brut naphénique	Brut asphaltique
paraffines	40 %	12 %	5 %
naphènes	48 %	75 %	15 %
aromatiques	10 %	10 %	20 %
asphaltènes	2 %	3 %	60 %

### Caractéristiques des produits pétroliers

#### Le pétrole brut [1]

Les pétroles bruts sont classés en trois types suivant leur composition en paraffines (hydrocarbures saturés linéaires ou ramifiés),

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

#### Caractéristiques de distillation des produits pétroliers

La distillation fractionnée d'un mélange complexe amène à la

<sup>1</sup> Chef du Laboratoire de chimie de l'ENSAE, 10, avenue Edouard Belin, 31055 Toulouse Cedex.

<sup>2</sup> Enseignant à l'INSA de Toulouse, avenue de Rangueil, 31077 Toulouse Cedex.

TABLEAU 1. - Détermination des coefficients de réponse relatifs des paraffines normales à partir du chromatogramme du mélange étalon.

hydrocarbure saturé linéaire		température normale d'ébullition (°C)	temps de rétention (s)	A <sub>i</sub> aire du pic	K <sub>i/E</sub> coefficient de réponse relatif
nom	formule				
n-hexane	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	68,7	45	19 362	1,218
n-heptane	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	98,4	78	22 019	1,071
n-octane	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	125,6	147	23 190	1,017
n-nonane	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	150,8	269	23 698	0,995
n-décane	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	174,1	398	24 316	0,970
n-undécane	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	195,9	521	24 270	0,972
n-dodécane	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	216,3	634	24 537	0,961
n-tridécane	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	235,4	738	23 998	0,983
n-tétradécane	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	253,5	835	24 449	0,965
n-pentadécane	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	270,6	924	21 109	1,117
n-hexadécane	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	286,8	1 010	24 488	0,963
n-heptadécane	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	302,0	1 088	23 585	1,000

séparation en plusieurs fractions ayant des courbes de distillation distinctes.

A pression atmosphérique, en considérant des pourcentages volumiques distillés de 5 et 95 %, l'essence distille entre 40 et 190 °C ; le white-spirit entre 135 et 205 °C ; le kérosène entre 140 et 240 °C ; le gas-oil entre 170 et 350 °C ; et le fuel domestique entre 180 et 390 °C.

Les températures normales d'ébullition (sous une pression de une atmosphère) des paraffines normales sont récapitulées dans le tableau 1.

### Courbe de distillation

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

Par exemple, les propriétés d'un carburant pour automobile dépendent à la fois de sa courbe de distillation et de sa composition chimique. En effet, les industriels sont amenés à modifier les coupes de distillation directe par adjonction d'additifs afin de répondre à de nombreux autres critères : indice d'octane, densité, tension de vapeur REID, ... La courbe d'ébullition du produit obtenu doit présenter une allure convenable pour le bon fonctionnement du moteur.

On admet que la température d'ébullition du point 10 % caractérise la facilité de mise en route ; la température du point 50 % conditionne le fonctionnement du moteur et, en particulier, les accélérations ; la température du point 90 % ne sera pas trop élevée, sinon la vaporisation de la fraction lourde de l'essence sera difficile et la combustion pourra donner lieu à des dépôts.

## Distillation simulée par chromatographie en phase gazeuse [3]

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

Par la suite, l'American Society for Testing Materials (ASTM) a mis au point plusieurs méthodes d'essai [4-5-6], permettant de connaître les caractéristiques ébulliométriques des coupes pétrolières par chromatographie en phase gazeuse ; nous citerons notamment la norme intitulée "Boiling Range Distribution of Petroleum Fraction by Gas Chromatography" éditée en 1973 sous la référence D 2887-73. Dès lors, le terme de "distillation simulée par chromatographie en phase gazeuse" a été adopté.

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

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

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

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

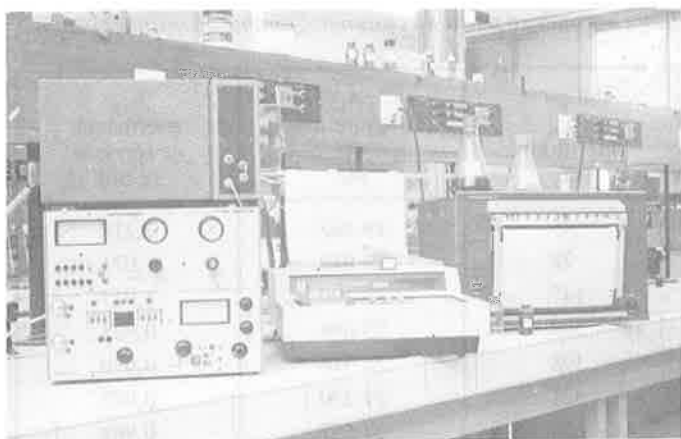
Ces deux relations conduisent à la courbe de distillation recherchée : "température normale d'ébullition-pourcentage volumique distillé".

Cette courbe de distillation est caractérisée à ses extrémités par les deux grandeurs suivantes :

- l'I.B.P. ou Initial Boiling Point qui est la température à laquelle le volume distillé est égal à 0,5 % du volume total ;
- le F.B.P. ou Final Boiling Point qui est la température à laquelle le volume distillé est égal à 99,5 % du volume total.

## Appareillage et conditions opératoires

- chromatographe : Intersmat IGC 120 ML ;
- colonne : en inox de 1,50 m de long et 1/8 de pouce de diamètre, la phase stationnaire est constituée par du Chromosorb P AW (80/100 mesh) imprégné de 10 % de SE 30 ;
- injecteur : 345 °C ;



- détecteur : à conductibilité thermique (catharomètre) ; 360 °C ; intensité du courant dans les filaments :  $I = 120 \text{ mA}$  ;
- gaz vecteur : hélium avec débit à 20 °C sous une atmosphère de  $45 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  ;
- four : 80 °C entre 0 et 120 secondes puis programmation linéaire de la température de + 10 °C par minute ;
- intégrateur : LTT (ICAP 5) : avec pour le paramètre "largeur de pic"  $LP=8 \text{ s}$  pour le mélange étalon et  $LP=300 \text{ s}$  pour le kérosène et le gas-oil déterminant une intégration par tranche de 30 s ;
- quantités injectées : 1  $\mu\text{l}$  de mélange étalon ; 5  $\mu\text{l}$  de gas-oil et 5  $\mu\text{l}$  de kérosène ;
- enregistreur : Texas Instrument ; sensibilité : 1 mV pleine échelle ; vitesse du papier :  $12,5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$  ; enregistrement simultané du signal du détecteur et de la température du four ;
- mélange étalon : mélange équimolaire des 12 hydrocarbures saturés linéaires compris entre  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  et  $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$ .

## Exploitations des chromatogrammes

### Chromatogramme du mélange étalon ou chromatogramme de calibration (figure 1)

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

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

$$K_{i/E} = (K_i/K_E) = (A_i/A_E) \cdot (X_i/V_i/X_E/V_E) \quad (1)$$

avec :  $i$  pour le constituant  $i$  et  $E$  pour un constituant de référence, arbitrairement le  $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$  ;  $A_i$  aire du pic ;  $X_i$  fraction volumique du soluté dans le mélange ;  $K$  coefficient de réponse ou de proportionnalité entre le volume de soluté  $V_i$  et l'aire du pic engendré  $A_i$  ;  $V_i = k_i \cdot A_i$ .

Le chromatogramme obtenu montre que les pics sont parfaitement séparés les uns des autres (figure 1).

La résolution, définie par :

$$R_e = 2(t_{r2} - t_{r1}) / (w_2 + w_1) \quad (2)$$

avec :  $t_r$  temps de rétention du pic et  $w$  sa largeur à la base,

mesure la séparation entre les pics. Deux pics sont parfaitement séparés, s'ils conduisent à une résolution supérieure à 1,5.

La résolution, égale ici à 4 pour les pics du  $n\text{-C}_{10}$  et du  $n\text{-C}_{11}$ , indique qu'il serait possible d'intercaler 3 pics de rétention intermédiaire entre eux, tout en ayant le retour à la ligne de base entre chaque pic.

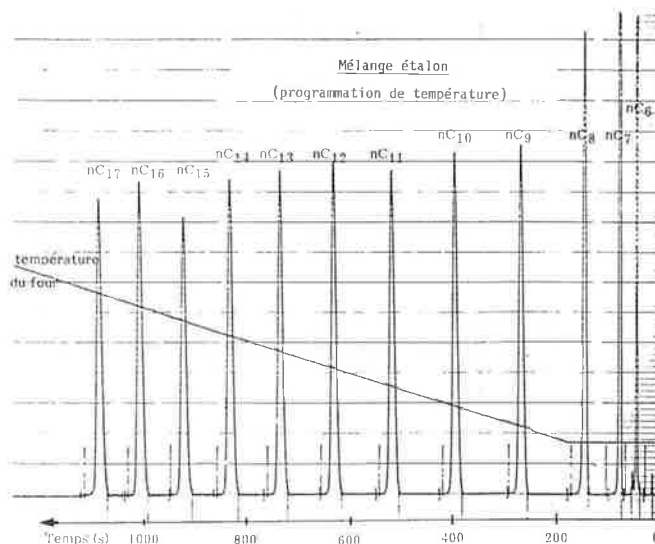


FIGURE 1. - Chromatogramme du mélange étalon (programmation de température).

En chromatographie [7], un plateau est une tranche de colonne d'épaisseur telle que la phase mobile qui en sort soit en équilibre avec la phase fixe qui y est contenue.

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

En pratique,  $r$  se détermine aisément à partir du chromatogramme et de l'équation (3) dans laquelle  $dr$  est la distance de rétention du soluté  $i$  et  $\delta$  la largeur de son pic à mi-hauteur :

$$r = 5,54 \cdot (dr / \delta)^2 \quad (3)$$

Cette relation montre que la largeur à mi-hauteur du pic est, pour une distance de rétention  $dr$  donnée, inversement proportionnelle à  $R^{0,5}$ , ce qui signifie que l'efficacité de la colonne, c'est-à-dire sa capacité à séparer les solutés, augmente avec son nombre de plateaux théoriques.

Si on applique la relation (3) aux divers pics du chromatogramme du mélange étalon (figure 1), on constate que le nombre de plateaux théoriques apparents vaut 2000 si on considère le  $n\text{C}_8$ , 4800 pour le  $n\text{C}_9$ , 21000 pour le  $n\text{C}_{12}$ ,... et 55000 pour le  $n\text{C}_{17}$ . La HEPT passe donc de 0,75 mm ( $n\text{C}_8$ ) à 0,027 mm ( $n\text{C}_{17}$ ). Cette variation considérable de la HEPT apparente de la colonne est due à la programmation de température qui, en conduisant à une réduction importante de la largeur des pics, permet d'augmenter l'efficacité de la colonne.

La figure 2 présente le chromatogramme isotherme ( $T=164 \text{ °C}$ ) du même mélange étalon. Pour cette température, la durée de l'analyse est identique à celle du chromatogramme 1 ( $=1100 \text{ s}$ ). La détermination de la HEPT conduit, pour chaque constituant, à des valeurs très voisines (0,76 mm pour le  $n\text{C}_9$ , 0,75 mm pour le  $n\text{C}_{11}$ , ... et 0,89 mm pour le  $n\text{C}_{17}$ ) et très proches de celle obtenue pour le  $n\text{C}_8$  analysé dans la partie isotherme du chromatogramme 1.

Ce chromatogramme isotherme montre que la hauteur des pics diminue beaucoup quand leur temps de rétention augmente. Si la résolution est acceptable pour les 7 derniers pics, elle ne l'est

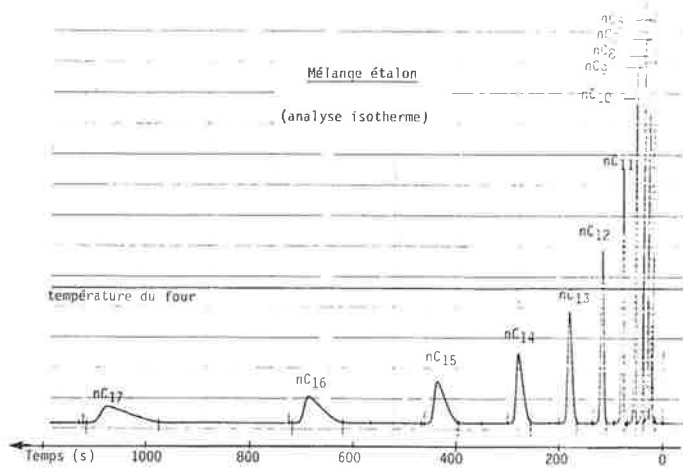


FIGURE 2. - Chromatogramme du mélange étalon (isotherme).

plus pour les 5 premiers qui ne sont pas suffisamment séparés les uns des autres.

Ainsi, la programmation de température permet d'avoir des pics de largeur, donc de hauteur, presque constante et de travailler avec une résolution acceptable ( $> 2$ ) pour chacun des 12 pics du mélange étalon : caractéristiques importantes qui ne peuvent être obtenues si l'analyse est réalisée de façon isotherme.

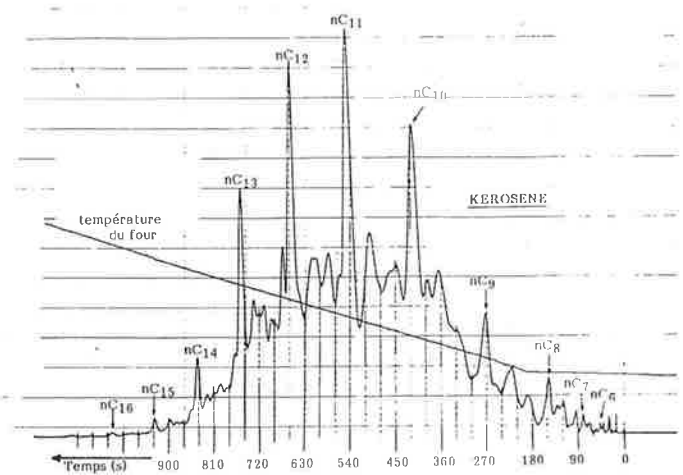


FIGURE 3. - Chromatogramme du kérosène.

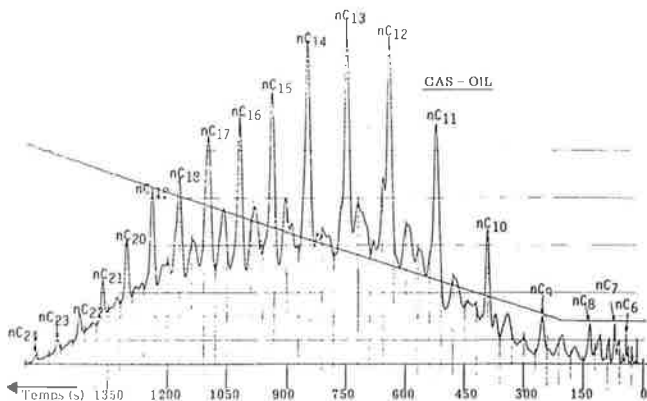


FIGURE 4. - Chromatogramme du gas-oil.

### Chromatogramme des fractions pétrolières (figures 3 et 4)

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

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

La détermination du temps de rétention exact des pics repérés conduit au tracé (figure 5) de la courbe "température normale d'ébullition-temps de rétention".

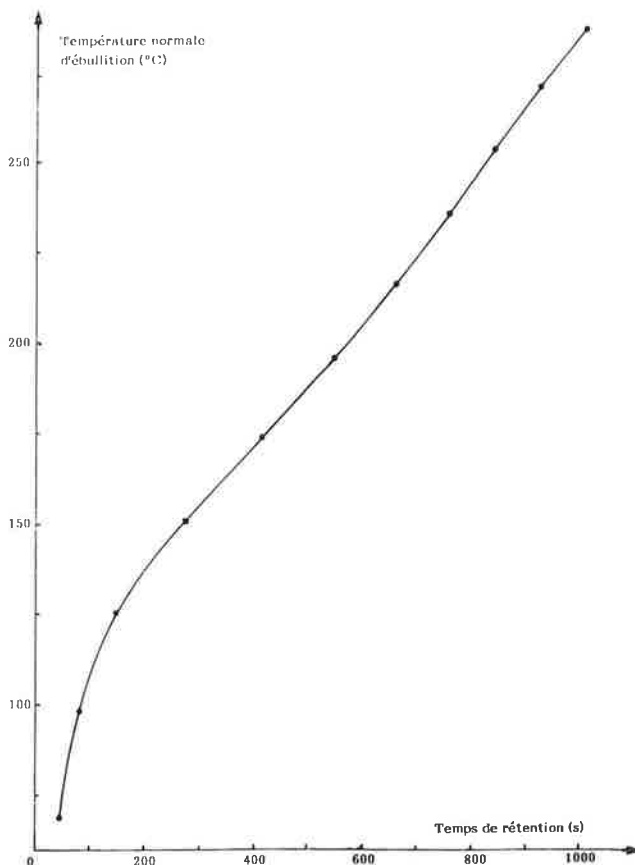


FIGURE 5. - Température normale d'ébullition des n-alcanes en fonction de leur temps de rétention dans le kérosène.

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

L'aire accumulée sous le chromatogramme est représentative de la quantité de produit élué à travers la colonne. On réalise une intégration en "tranche" des chromatogrammes. L'intégrateur donne toutes les 30 secondes (durée choisie pour chaque tranche) la valeur de l'aire  $A_i$  délimitée par le prolongement de la ligne de base initiale et le chromatogramme.

La fraction volumique correspondant à cette aire  $A_i$  est donnée par la méthode de normalisation interne, soit :

$$X_{vi} = (K_{i/E} \cdot A_i) / (\sum_{i=1}^n K_{i/E} \cdot A_i) \quad (4)$$

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

TABLEAU 2. - Exploitation du chromatogramme du kérosène.

N° de la tranche d'intégration	A <sub>i</sub> aire de la tranche	K <sub>v/E</sub> ·A <sub>i</sub>	100·X <sub>vi</sub>	% volumique cumulé	temps de fin de séquence	température d'ébullition (°C)
2	6	7,31	0,178	0,178	60	85
3	11	11,78	0,288	0,466	90	105
4	20	21,42	0,523	0,989	120	117
5	44	44,75	1,092	2,081	150	127
6	27	27,46	0,670	2,751	180	133
7	46	46,78	1,142	3,893	210	138
8	79	78,60	1,918	5,811	240	144
9	83	82,58	2,016	7,827	270	150
10	115	114,42	2,793	10,620	300	155
11	114	113,43	2,768	13,388	330	160
12	169	163,93	4,001	17,389	360	165
13	215	208,55	5,090	22,479	390	170
14	296	287,12	7,008	29,487	420	175
15	251	243,47	5,942	35,429	450	180
16	223	216,31	5,280	40,709	480	185
17	251	243,97	5,954	46,663	510	190
18	220	213,84	5,219	51,882	540	195
19	357	347,00	8,470	60,352	570	200
20	226	219,67	5,361	65,713	600	205
21	230	221,03	5,395	71,108	630	211
22	267	256,59	6,263	77,371	660	216
23	247	237,37	5,793	83,164	690	222
24	162	155,68	3,800	86,964	720	227
25	159	156,30	3,815	90,779	750	233
26	176	173,01	4,222	95,001	780	239
27	67	65,86	1,607	96,608	810	246
28	53	51,14	1,248	97,856	840	252
29	47	45,36	1,107	98,963	870	258
30	18	17,37	0,424	99,387	900	265
31	13	14,52	0,355	99,742	930	271
32	6	6,70	0,164	99,906	960	276
33	3	2,89	0,070	99,976	990	282
34	1	0,96	0,024	100,000	1 020	288
Σ	4 202	4 097,17	100			

pour chaque fin de tranche d'intégration, on connaît ainsi la fraction volumique éluee (X<sub>vi</sub> cumulé : colonne 5 du tableau 2) et, en utilisant la figure 5, la température normale d'ébullition correspondante (colonne 7 du tableau 2).

Ces valeurs permettent de tracer, figure 6, la courbe de distillation de la fraction pétrolière. L'ensemble des données expérimentales et la procédure de calcul sont, pour le cas du kérosène, récapitulées dans le tableau 2. Cette procédure, qui permet, à partir des temps de rétention des alcanes et des aires de chaque tranche, d'établir la courbe de distillation, est aisément programmable sur micro-ordinateur.

Les chromatogrammes des figures 3 et 4 montrent en outre que le n-décane, le n-undécane et le n-dodécane sont les composés prédominants dans le kérosène, tandis que tous les alcanes compris entre le n-décane et le n-eicosane sont en quantité significative dans le gas-oil.

On peut contrôler cette affirmation en faisant le chromatogramme de la fraction pétrolière à laquelle on ajoute successive-

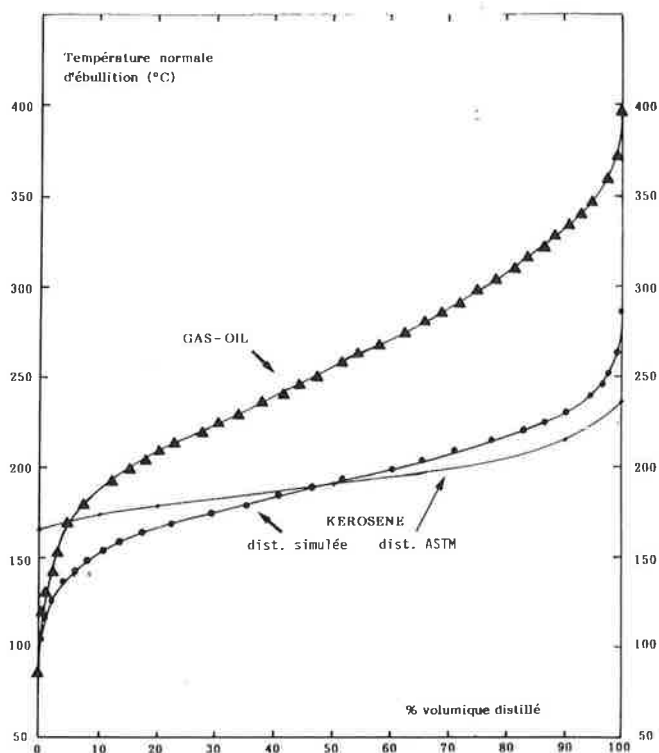
ment les hydrocarbures à identifier.

La courbe de distillation du kérosène étudié s'étale entre 101 °C (I.B.P.) et 267 °C (F.B.P.), le % volumique cumulé valant 50 % à 192 °C. Pour le gas-oil la courbe de distillation est beaucoup plus étendue, car comprise entre 103 °C (I.B.P.) et 378 °C (F.B.P.) avec 50 % de distillat à 256 °C.

Sur la figure 6, on a porté également la courbe de distillation ASTM [8 ou 9] du kérosène type JET A1 étudié. Les chiffres donnés par le fournisseur sont les suivants :

I.B.P. = 165 °C, F.B.P. = 236 °C

% volumique	10	20	50	90
température d'ébullition °C	174	178	190	214



Les deux courbes de distillation du kérosène se coupent aux environs de 50 %. La courbe de distillation ASTM s'étend sur un domaine de température beaucoup plus réduit (165 °C à 236 °C) que la courbe de distillation simulée (101 °C à 267 °C).

Ceci s'explique par le fait que la distillation simulée conduit à la séparation des constituants (nombre élevé de plateaux théoriques de la colonne), alors que l'appareil à distiller ASTM n'est constitué que d'un bouilleur et d'un condenseur.

La distillation simulée est donc beaucoup plus proche d'une distillation T.B.P. (True Boiling Point = nombre infini de plateaux) [10] que d'une distillation ASTM.

FIGURE 6. - Courbes de distillation du kérosène et du gas-oil.

## Conclusion

L'utilisation de la chromatographie pour simuler une distillation constitue une méthode rapide (environ 20 min par analyse) et précise pour caractériser une fraction pétrolière. Cette méthode a l'avantage de donner accès, en plus des informations quantitatives de distillation, à certaines données qualitatives sur la nature des constituants présents.

La détermination des grandeurs chromatographiques (HEPT et résolution), réalisée à partir du mélange étalon a montré l'influence déterminante de la programmation de température sur le pouvoir séparateur de la colonne.

## Bibliographie

- [1] Normand (X.), Leçons sommaires sur l'industrie du raffinage du pétrole, tome 1, Technip, Paris, 1976.
- [2] Wuithier (P.), Raffinage et génie chimique, tome 1, Technip, Paris, 1972.
- [3] Altgelt (K.H.), Gouw (T.H.), Chromatography in petroleum analysis, Marcel Dekker, New York, 1979.
- [4] Boiling range distribution of petroleum fraction by gas chromatography, ASTM D 2887-73.
- [5] Calculation of physical properties of petroleum products from gas chromatographic analysis, ASTM STP 577, 1975.
- [6] Boiling range distribution of gasoline and gasoline fractions by gas chromatography, ASTM D 3710-78.
- [7] Tranchant (J.), Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse, Masson, Paris, 1968.
- [8] Standard method for distillation of petroleum products, ASTM D 86-82.
- [9] Distillation des produits pétroliers, AFNOR M07-002.
- [10] Distillation of crude petroleum (15-theoretical plate column), ASTM D 2892-84.