



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université 20 août 1955-SKIKDA  
Faculté de Technologie Département de Pétrochimie



# Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de Master

Filière: Industries Pétrochimiques

Spécialité : Pétrochimie et procédés des polymères

**Thème:**

**Etude et vérification de l'unité de purification de l'hydrogène produit à partir des hydrocarbures au niveau de la raffinerie Skikda**

**Réalisé par:**

- RAHMOUNI Fadia Yasmine
- MOSTEFAOUI Rania

**Encadré par:**

Mme.MECHATI Fadia

**Année Universitaire 2022/2023**

## *Dédicace*

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

*A mes chers parents ceux qui m'ont doté d'une éducation digne, leur amour a fait de moi ce que je suis aujourd'hui. Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma reconnaissance pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être. Que dieu vous procure bonne santé et longue vie.*

*Mes frères et ma sœur Imene pour leurs amour, leurs confiance, leurs conseils ainsi que leurs soutien inconditionnel qui m'a permis de réaliser les études pour lesquelles je me destine et par conséquent ce mémoire.*

*A tous mes amis surtout Yasmine, Mouna, Aya, Malak, Soundous, Israe, Aridj, Chams, Roufaïda, Maroua et Rania avec lesquels j'ai partagé mes moments de joie et de bonheur.*

*A tous ceux qui m'ont aidé de près ou loin.*

## *Dédicace*

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

*Maman Hafida ;*

*A celle qui à inséré le gout de la vie et le sens de la responsabilité, a la plus chère personne dans le monde qui me donne l'amour, le soutien, la confiance qui m'a entouré et l'encouragement pour que je puisse arriver à réaliser mes rêves. Aucun terme ne peut exprimer mon reconnaissance et amour envers toi, que dieu me pourrais te rendre la moitié de tes sacrifice et je vous souhaite la santé et long vie.*

*Mon père Laarbi*

*A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et mon guide de chemin d'études, A celui qui a été toujours la source d'inscription et de courage, je suis fière d'être ta fille et qu'Allah te garde pour moi et que je peux te rendre votre effort.*

*A mes chères sœurs Ikram, Yousra, Maissa et mon petit frère Tadj Edinne*

*A mes chères cousines Noura, Ikram et Lilya.*

*A mes tantes, Samira, Fatima, Amina, Nawel.*

*A mes intimes Malak, Rania M, Chams, Roufaida, Rania B ,Soundous, Maroua, Aridj, Khaoula, Wafa, Meriem, Nabil.*

## *Remerciement*

*Nous tenons à remercier notre Dieu, notre Créateur, de nous avoir donné à tous la patience, le courage, la volonté et la motivation pour mener à bien ce petit travail.*

*Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements, notre grand respect et notre grande gratitude à madame MECHATI, Professeur des Universités de 20 aout 1955 à SKIKDA, dont la confiance et les conseils ont toujours suivi notre travail.*

*Nous tenons également à exprimer notre gratitude et notre gratitude à Monsieur S.MEGELEB pour ses conseils avisés et pour son soutien sans faille à notre documentaire.*

*Enfin, nous tenons à remercier notre chef de département de la pétrochimie, M.*

*Nos derniers remerciements vont à tous ceux qui nous ont aidés dans l'élaboration et la mise en place de cet article, qu'ils soient venus de loin ou non.*

## **Résumé :**

Le pétrole est un mélange de différents produits et contient des hydrocarbures qui se trouve après la distillation atmosphérique. Ces composés sont traités par plusieurs procédés de séparation qui résulte des autres composants secondaire solide, liquide ou gazeuse. Parmi les gaz issus d'après les hydrocarbures on trouve l'hydrogène qui vient à partir de l'unité de magnaforming et reforming catalytique avec une basse pureté environ 75%. L'unité de purification a le rôle d'augmenter sa pureté par la pression modulé d'adsorption PSA. Le gaz qui sort de l'unité est testé au niveau de laboratoire par la méthode chromatographique RGA pour vérifier précisément sa pureté. Après la purification l'hydrogène est utilisé dans l'isomérisation des aromatiques.

**Mots clés :** hydrocarbures, distillation atmosphérique, procédés de séparation, reforming, pureté, hydrogène, purification, PSA, RGA,

## **Abstract**

Oil is a mixture of different products and contains hydrocarbons that is found after atmospheric distillation. These compounds are treated by several separation processes that result from other secondary solid, liquid or gaseous components. Among the gases derived from hydrocarbons is hydrogen which comes from the magnaforming unit and catalytic reforming with a low purity about 75%. The purification unit has the role of increasing its purity by the pressure swing adsorption PSA. The gas leaving the unit is tested at laboratory level using the RGA chromatographic method to accurately verify its purity. After purification hydrogen is used in the isomerization of aromatics.

**Keywords:** oil, hydrocarbons, atmospheric distillation, separation processes, gas, magnaforming, reforming, purity, hydrogen, purification, PSA, RGA, aromatic isomerization

## ملخص:

الزيت هو مزيج من منتجات مختلفة ويحتوي على هيدروكربونات توجد بعد التقطير الجوي. وتعالج هذه المركبات بعدة عمليات فصل تنتج عن مكونات ثانوية أخرى صلبة أو سائلة أو غازية. من بين الغازات المشتقة من الهيدروكربونات الهيدروجين الذي يأتي من وحدة التشكيل المغناطيسي والإصلاح التحفيزي ببقاء منخفض حوالي 75٪. تقوم وحدة التنقية بدور زيادة نقائها من خلال الضغط المعدل لامتراز PSA. يتم اختبار الغاز الذي يغادر الوحدة على مستوى المخبر باستخدام طريقة RGA اللونية للتحقق بدقة من نقاوتها. بعد تنقية الهيدروجين يستخدم في تزيين العطريات.

**الكلمات الرئيسية:** الزيت، الهيدروكربونات، التقطير الجوي، عمليات الفصل، الغاز، المغناطيس، الإصلاح، النقاء،

الهيدروجين، التنقية، PSA، RGA، التماثل العطري.

LISTES DES FIGURES.....	1
LISTE DES TABLEAUX.....	1
LISTE DES ABREVIATIONS.....	1
INTRODUCTION GENERALE .....	1
CHAPITRE I : GENERALITE SUR LES HYDROCARBURES.....	4
INTRODUCTION.....	5
I.1. LA COMPOSITION CHIMIQUE DES HYDROCARBURES [7].....	6
I.3. LES PROPRIETES DES HYDROCARBURES.....	9
I.3.1. LES PROPRIETES CHIMIQUES.....	9
I.4. UTILISATION ET IMPORTANCE DES HYDROCARBURES [36].....	23
CONCLUSION.....	24
CHAPITRE II : LA PRODUCTION DE L’HYDROGENE.....	25
INTRODUCTION.....	26
II.1.DEFINITION.....	26
II.2.LES TECHNIQUES DE PRODUCTION.....	27
II.2.1.LE VAPOREFORMAGE.....	28
II.2.2.L’OXYDATION PARTIELLE.....	30
II.2.3.L’ELECTROLYSE DE L’EAU.....	31
II.2.4.LA PURIFICATION D’HYDROGENE.....	33
II.2.5.COMPARAISON DES RENDEMENTS.....	34
II.2.5.CAS DU COUPLAGE AVEC UNE PILE A COMBUSTIBLE.....	35
II.3.LES MULTIPLES UTILISATIONS DE L’HYDROGENE.....	35
II.3.2.USAGES ENERGETIQUES.....	37
II.3.3.USAGES PHYSIQUES.....	38
II.3.4.USAGES MEDICAUX ET SCIENTIFIQUE.....	39
II.4 LE STOCKAGE DE L’HYDROGENE.....	39
II.4.1 STOCKAGE PAR COMPRESSION.....	39
II.4.2 STOCKAGE LIQUIDE.....	40
II.4.3. STOCKAGE SOLIDE.....	41
II.4.4. LE STOCKAGE PAR ADSORPTION.....	42
CONCLUSION.....	44
CHAPITRE III : .....	45
PARTIE 1 : LA PURIFICATION DE L’HYDROGENE .....	45
INTRODUCTION.....	46

<b>III1.DESCRPTION DE L'UNITE 900 .....</b>	<b>46</b>
<b>III1.1.GENERALITE [57] .....</b>	<b>46</b>
<b>III1.2.BASE DE CONCEPTION.....</b>	<b>47</b>
<b>III2.LA PURIFICATION DE L'HYDROGENE (PROCEDE PSA).....</b>	<b>50</b>
<b>III2.1.DEFINITION DU PROCEDE PSA .....</b>	<b>50</b>
<b>III2.3.PROCEDE DE BASE DE PSA .....</b>	<b>51</b>
<b>PARTIE 2 : GENERALITES SUR LA CHROMATOGRAPHIE .....</b>	<b>59</b>
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>59</b>
<b>III1. GENERALITES SUR LA CHROMATOGRAPHIE .....</b>	<b>59</b>
<b>III1.1.DEFINITION .....</b>	<b>59</b>
<b>III1.2.PRINCIPE .....</b>	<b>60</b>
<b>III1.3. CLASSIFICATION DES TECHNIQUES CHROMATOGRAPHIQUES .....</b>	<b>61</b>
<b>III2. LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE (CPG OU GC) .....</b>	<b>62</b>
<b>III2.1. HISTORIQUE.....</b>	<b>62</b>
<b>III2.2. DEFINITION .....</b>	<b>63</b>
<b>III2.3. PRINCIPE DE LA TECHNIQUE ET APPAREILLAGE.....</b>	<b>63</b>
<b>III2.4. LA METHODE CHROMATOGRAPHIQUE RGA .....</b>	<b>71</b>
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>72</b>
<b>CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE.....</b>	<b>73</b>
<b>IV.1.TECHNIQUE DE SEPARATION DE L'HYDROGENE AU NIVEAU DE L'UNITE .....</b>	<b>74</b>
<b>IV.2. LES ANALYSES AU NIVEAU DE LABORATOIRE .....</b>	<b>78</b>
<b>IV.2.1. MODE D'OPERATOIRE.....</b>	<b>78</b>
<b>IV.2.2 LES CONDITIONS DE TRAVAIL .....</b>	<b>78</b>
<b>IV.2.3. L'ECHANTILLONNAGE.....</b>	<b>78</b>
<b>IV.2.4. PRELEVEMENT D'ECHANTILLON.....</b>	<b>79</b>
<b>IV.2.5. MANIPULATION .....</b>	<b>79</b>
<b>IV.4.SUR L'EQUIPEMENT .....</b>	<b>79</b>
<b>IV.2.6 EXPRESSION DES RESULTATS .....</b>	<b>81</b>
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>85</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>85</b>

## Liste des figures

---

### Listes des figures

<b>Fig. I.1 :</b> La molécule d'hydrocarbure.....	5
<b>Fig. I.2:</b> Structure moléculaire de base des principaux hydrocarbures pétroliers .....	7
<b>Fig. I.3 :</b> squelette hydrocarboné de l'hexane acyclique.....	8
<b>Fig. I.4:</b> Squelette hydrocarboné cyclique .....	8
<b>Fig. I.5:</b> la réaction de l'alkylation du Benzène. ....	11
<b>Fig. I.6:</b> le craquage d'octane.....	12
<b>Fig. I.7:</b> la synthèse du PET [poly (éthylènetéréphtalate).....	14
<b>Fig. I.8:</b> La polymérisation de styrène en polystyrène .....	14
<b>Fig. I.9:</b> la réaction d'amorçage .....	15
<b>Fig. I.10:</b> la réaction de propagation .....	15
<b>Fig. I.11:</b> la réaction de terminaison.....	16
<b>Fig. I.12:</b> la réaction d'amorçage par le butyllithiums. ....	16
<b>Fig. I.13:</b> la réaction de propagation dans une polymérisation anionique .....	16
<b>Fig. I.14:</b> la réaction de transfert dans une polymérisation anionique .....	17
<b>Fig. I.15:</b> la réaction de déshydrogénation de Cyclohexane .....	18
<b>Fig. I.16:</b> la réaction de Déshydrocyclisation de l'hexane.....	18
<b>Fig. I.17:</b> la réaction de l'isomérisation du n.hexane. ....	18
<b>Fig. I.18:</b> la réaction de l'isomérisation de l'alkylopentane en alkylohexane.....	19
<b>Fig. II.1:</b> l'hydrogène.....	26
<b>Fig. II.2:</b> le Vaporeformage.....	28
<b>Fig. II.3:</b> cellule d'électrolyse de l'eau.....	31
<b>Fig. II.4:</b> Diagramme de phase d'hydrogène. ....	40
<b>Fig. II.5:</b> Schéma de structure d'un réservoir d'hydrogène liquide (LINDE).....	41
<b>Fig.II.6:</b> Modélisation de la chimisorption : 1-molécules d'hydrogène ; 2-atomes d'hydrogène liés aux atomes du métal ; 3-atomes du métal.....	42
<b>Fig. II.7:</b> Nano fibres avant le processus d'adsorption.....	42
<b>Fig. II.8:</b> Composés organiques, buckminsterfullerene C60 et de graphite .....	43
<b>Fig. III.1:</b> l'unité 900 .....	47
<b>Fig. III.2:</b> Diagramme du procédé de PSA .....	51
<b>Fig. III.3:</b> Isothermes d'adsorption .....	53
<b>Fig. III 4:</b> Capacité du gaz d'alimentation par rapport aux températures d'adsorption et de désorption .....	55
<b>Fig. III.5:</b> Adsorption des impuretés dans les différentes couches de l'absorbeur. ....	55

## Liste des figures

---

entièrement automatique pilotés par microprocesseur. ....	60
<b>Fig. III6:</b> schéma d'un système chromatographie.....	60
<b>Fig. III7:</b> (a) et (b) photo et schémas d'un appareil de chromatographie phase gazeuse.....	64
<b>Fig. III8:</b> Courbes de Van Deemter pour l'azote, l'hélium et l'hydrogène.....	65
<b>Fig. III9:</b> variation de la viscosité des trois gaz .....	65
<b>Fig. III10:</b> injection avec vaporisation directe à chaud.....	66
<b>Fig. III11:</b> Injecteur split / splitless du modèle 8310 de la compagnie Perkin-Elmer. ....	67
<b>Fig. III12:</b> Colonnes remplies. ....	68
<b>Fig. III13:</b> Photo colonnes remplies a) Cuivre; b) Aluminium ;c) Verre .....	68
<b>Fig. III14:</b> photo et schéma d'une colonne capillaire et microphotographie électronique à balayage de son extrémité .....	69
<b>Fig. III15:</b> Détecteur à conductivité thermique (DCT) .....	70
<b>Fig. III16:</b> schéma d'un détecteur à ionisation de flamme .....	71
<b>Fig. IV.1:</b> la réaction de déshydrogénation du naphène. ....	75
<b>Fig. IV.2:</b> Schéma présente la séparation de l'hydrogène des hydrocarbures. ....	75
<b>Fig. IV.3 :</b> La variation de la fraction molaire de l'hydrogène pendant le cycle de PSA dans le lit.....	76
<b>Fig. IV.4:</b> la variation de la fraction molaire du H <sub>2</sub> et CH <sub>4</sub> pendant le cycle de PSA dans le lit 1.....	76
<b>Fig. IV.5:</b> L'influence de la pression sur la pureté. ....	77
<b>Fig. IV.6:</b> l'influence du débit massique sur la pureté.....	77
<b>Fig. IV.7:</b> Baudruche pour le prélèvement des gaz. ....	79
<b>Fig. IV.8:</b> L'appareil de la chromatographie RGA.....	80
<b>Fig. IV.9:</b> Filtre du RGA. ....	80
<b>Fig. IV.10:</b> Les taux d'hydrogène avant et après purification. ....	83
<b>Fig. IV.11:</b> Le chromatogramme du RGA. ....	84

## Liste des symboles

---

### Liste des tableaux

<b>Tab. I.1 :</b> composition chimique élémentaire des hydrocarbures pétroliers .....	6
<b>Tab. I.2 :</b> Composition chimique des principaux hydrocarbures pétroliers.....	6
<b>Tab. I.3:</b> Les alcanes obtenus par raffinage du pétrole .....	8
<b>Tab . I.4:</b> les propriétés physiques des principaux hydrocarbures pétroliers.....	21
<b>Tab. II.1:</b> Quelques propriétés physiques de l'hydrogène .....	26
<b>Tab. II.2:</b> compositions du gaz après vaporeformage en fonction des charges utilisées (pression : 24 bars, température : (850 °C, H <sub>2</sub> O/C =4).....	29
<b>Tab. II.3:</b> Comparaison des puretés et rendement en hydrogène H <sub>2</sub> selon les procédés.....	34
<b>Tab. III.1:</b> les données principales du design .....	47
<b>Tab. III.2:</b> le package du PSA pour une meilleure flexibilité.....	48
<b>Tab. III.3:</b> la capacité de l'unité .....	48
<b>Tab. III.4:</b> La disponibilité de gaz riches en hydrogène de l'unité 100 et de l'unité 103 .....	49
<b>Tab. III.5:</b> Caractéristiques de l'alimentation.....	49
<b>Tab. III.6:</b> Impuretés dans le gaz riche en hydrogène .....	49
<b>Tab. III.7:</b> Spécifications du produit .....	50
<b>Tab. III.8:</b> les différents adsorbants utilisés .....	56
<b>Tab. IV.1 :</b> Les résultats d'hydrogène après l'analyse chromatographique le 20/10/2022.....	81
<b>Tab. IV.2:</b> Les résultats d'hydrogène après l'analyse chromatographique le 17/11/2022. ....	81
<b>Tab. IV.3 :</b> Les résultats d'hydrogène après l'analyse chromatographique le 17/01/2023.....	82
<b>Tab. IV.4:</b> Les taux d'hydrogène avant et après. ....	82

## Liste des abréviations

---

### Liste des abréviations

**H** : L'hydrogène.

**C** : Le carbone.

**BTEX** : Benzène, Toluène, Éthylbenzène, Xylènes.

**HAP** : Les hydrocarbures aromatiques polycycliques.

**Ppm** : La partie par million.

**H<sub>2</sub>O** : L'eau.

**O** : L'oxygène.

**CO** : Monoxyde de carbone.

**CO<sub>2</sub>** : Dioxyde de carbone.

**C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>** : Ethylène.

**CH<sub>2</sub>CHOH** : Ethanol.

**CH<sub>3</sub>Cl** : Chloromethane.

**HCl** : Chlorure d'hydrogène.

**Cl** : Chlore.

**Br** : Brome.

**CHBr** : Dibromure de méthane.

**HBr** : Bromure d'hydrogène.

**CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>** : Ethane.

**H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** : L'acide sulfurique.

**K°** : Degré Kelvin.

**HF** : L'acide fluorhydrique.

**CCF** : Le craquage catalytique fluide.

**SiO<sub>2</sub>** : Dioxyde de silicium.

**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** : Oxyde d'aluminium.

**PET** : Poly éthylènetétraphtalate.

**ΔH** : L'enthalpie.

**C°** : Degré Celsius.

**API** : American Petroleum Institute.

**ATR** : Reformage autothermique.

**PCI** : Pouvoir calorifique inférieur.

**PCS** : Pouvoir calorifique supérieur.

**GPL** : Le gaz de pétrole liquéfié.

**H<sub>2</sub>S** : Sulfure d'hydrogène.

## Liste des abréviations

---

**PEMFC** : Proton exchange membrane fuel cell system.

**KOH** : Hydroxyde de potassium.

**NaOH** : hydroxyde de sodium.

**MEA** : La monoéthanolamine .

**MDEA** : La méthyl-diéthanolamine.

**PSA**: The Pressure Swing Adsorption.

**TSA** : Thermal Swing Adsorption.

**MDI** : Diphényle méthane diisocyanate.

**TDI** : Toluène diisocyanate.

**BTX** : Benzène toluène et xylène.

**Ra1k** : Raffinerie de Skikda.

**HBNS** : Health behavior news service(Hassi Berkine South).

**HPU** : L'unité de purification d'hydrogène.

**EOR** : Enhanced Oil Recovery.

**SOR**: Senior Operations Representative .

**FPD**: Principe fondamental de la dynamique.

**APM**: Adsorption à pression module.

**CCM**: Chromatographie sur couche mince.

**TLC**: Thin layer chromatography.

**CPG** : Chromatographie en phase gazeuse.

**GC**: Gas chromatography.

**CPL**: La chromatographie en phase liquide.

**LC**: Liquid chromatography.

**CLHP**: Chromatographie en phase liquide à haute performance.

**HPLC**: High performance liquid chromatography.

**CPS**: Chromatographie en phase supérieure.

**CFC**: Cross fractionation chromatography.

**DCT**: Détecteur de conductivité thermique.

**FID**: Détecteur à ionisation de la flamme.

**SMR** : Steam methane reforming.

**ECD** : Détecteur à capture d'électron.

**Liste des abréviations :**

## Liste des abréviations

---

**H** : L'hydrogène.

**C** : Le carbone.

**BTEX** : Benzène, Toluène, Éthylbenzène, Xylènes.

**HAP** : Les hydrocarbures aromatiques polycycliques.

**Ppm** : La partie par million.

**H<sub>2</sub>O** : L'eau.

**O** : L'oxygène.

**CO** : Monoxyde de carbone.

**CO<sub>2</sub>** : Dioxyde de carbone.

**C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>** : Ethylène.

**CH<sub>2</sub>CHOH** : Ethanol.

**CH<sub>3</sub>Cl** : Chloromethane.

**HCl** : Chlorure d'hydrogène.

**Cl** : Chlore.

**Br** : Brome.

**CHBr** : Dibromure de méthane.

**HBr** : Bromure d'hydrogène.

**CH<sub>3</sub>CHBrCHBrCH<sub>3</sub>** : 2,3di-Bromobutane

**CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>** : Ethane.

**H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** : L'acide sulfurique.

**K°** : Degré Kelvin.

**HF** : L'acide fluorhydrique.

**CCF** : Le craquage catalytique fluide.

**SiO<sub>2</sub>** : Dioxyde de silicium.

**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** : Oxyde d'aluminium.

**PET** : Poly éthylènetétraphtalate.

**ΔH** : L'enthalpie.

**C°** : Degré Celsius.

**API** : American Petroleum Institute.

**ATR** : Reformage autothermique.

**PCI** : Pouvoir calorifique inférieur.

**PCS** : Pouvoir calorifique supérieur.

**GPL** : Le gaz de pétrole liquéfié.

## Liste des abréviations

---

- H<sub>2</sub>S** : Sulfure d'hydrogène.
- PEMFC** : Proton exchange membrane fuel cell system.
- KOH** : Hydroxyde de potassium.
- NaOH** : hydroxyde de sodium.
- MEA** : La monoéthanolamine .
- MDEA** : La méthyl-diéthanolamine.
- PSA**: The Pressure Swing Adsorption.
- TSA** : Thermal Swing Adsorption.
- MDI** : Diphényle méthane diisocyanate.
- TDI** : Toluène diisocyanate.
- BTX** : Benzène toluène et xylène.
- Ra1k** : Raffinerie de Skikda.
- HBNS** : Health behavior news service(Hassi Berkine South).
- HPU** : L'unité de purification d'hydrogène.
- EOR** : Enhanced Oil Recovery.
- SOR**: Senior Operations Representative .
- PFD**: Principe fondamental de la dynamique.
- APM**: Adsorption à pression module.
- CCM**: Chromatographie sur couche mince.
- TLC**: Thin layer chromatography.
- CPG** : Chromatographie en phase gazeuse.
- GC**: Gas chromatography.
- CPL**: La chromatographie en phase liquide.
- LC**: Liquid chromatography.
- CLHP**: Chromatographie en phase liquide à haute performance.
- HPLC**: High performance liquid chromatography.
- CPS**: Chromatographie en phase supérieure.
- CFC**: Cross fractionation chromatography.
- DCT**: Détecteur de conductivité thermique.
- FID**: Détecteur à ionisation de la flamme.
- SMR** :Steam méthane reforming.
- ECD** :Détecteur à capture d'électron.
- RGA** : Analyse du gaz de raffinerie.

# *Introduction Générale*

## Introduction Générale

---

Le pétrole brut est un mélange complexe composé principalement d'hydrocarbures bruts (molécules ne contenant que des atomes de carbone et d'hydrogène). Ils forment une classe comprenant de nombreux composés (des centaines de milliers) dont le carbone constitue 83% à 87% en volume et l'hydrogène de 10% à 15% avec les composés oxygénés, azotés et soufrés et des traces des métaux (vanadium, molybdène, nickel)[1].

L'hydrogène l'un des gaz issus à partir des hydrocarbures, il a été découvert en 1766 par Henry Cavendish. C'est le premier élément du tableau périodique et l'atome le plus simple de tous le temps, une partie essentielle de l'univers. Son intérêt théorique est double d'un intérêt pratique pour le dihydrogène. Nous le voyons comme un carburant pour l'avenir, énergétique et respectueux de l'environnement, l'espoir de parvenir à une fusion nucléaire des noyaux d'hydrogène, source d'énergie salubre et encore lointaine. C'est l'atome le plus abondant dans l'univers, il se forme dans les premières secondes le « big bang » qui a marqué le début de l'univers. Il y a 89% de H<sub>2</sub> dans l'univers, c'est l'ingrédient principal du soleil est une montagne géante : 92% d'hydrogène et 7% d'hélium et 1% d'éléments lourds).

Cependant, l'hydrogène gazeux libre est presque inexistant sur terre, parce qu'il est léger et échappe à la gravité sur terre, c'est le troisième élément le plus abondant de la croûte terrestre après l'oxygène et le silicium, à l'état libre ne représente que 1% de l'atmosphère terrestre, il est principalement combiné à l'oxygène (H<sub>2</sub>O, lacs, rivières, glaciers, océans...) ou au carbone, soufre et azote (hydrocarbures, matières végétales et animaux...). L'hydrogène est un élément essentiel à la vie, il représente 10% de la masse corporelle humaine [2].

La charge du gaz de recyclage vient de l'unité de magnaforming (unité 100) et de l'unité de reforming catalytique (unité 103) avec 70% à 80% d'hydrogène avec plusieurs impuretés (C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, NC<sub>4</sub>, IC<sub>4</sub>, NC<sub>5</sub>, IC<sub>5</sub>, NC<sub>6</sub>, IC<sub>6</sub>). Le gaz riche en hydrogène est comprimé par le compresseur de gaz s'alimentation. L'hydrogène de haute pureté est produit par le procédé d'adsorption d'écart de pression PSA.

Alors l'objectif de l'unité de purification de l'hydrogène (unité 900) est de produire de l'hydrogène de haute pureté pour l'unité 500 et les unités 700, 701, 702, 703.

Le but de notre travail est de faire l'étude sur le procédé de purification d'hydrogène au niveau de complexe de la raffinerie de Skikda qui est divisé en 3 chapitres théoriques et une partie expérimentale :

Tout d'abord, le premier chapitre donne une explication générale sur les hydrocarbures.

## **Introduction Générale**

---

Tant dit que, le deuxième chapitre parle sur la production d'hydrogène. Ensuite, on a traité dans le troisième chapitre l'unité 900 ou la purification de l'hydrogène est effectuée, et une explication des méthodes chromatographiques.

Le chapitre quatre comprend la partie expérimentale qui est visée à des analyses effectuées au laboratoire avant et après purification par la méthode chromatographique RGA.

Finalement nous terminerons notre travail avec une conclusion générale qui résume et interprète tout les résultats

# *Chapitre I*

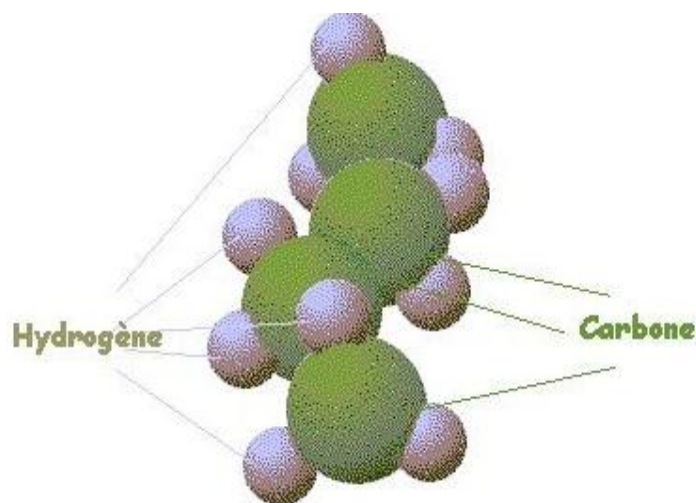
## Introduction

Le pétrole est un mélange d'hydrocarbures et de molécules qui contiennent également d'autres atomes, principalement du soufre, de l'azote et de l'oxygène. Ses composants peuvent également être des gaz (méthane, propane...), des liquides (hexane, heptane, octane, benzène...) et des solides (paraffine, bitume...). Le pétrole contient des milliers de molécules différentes qui doivent être décomposées et converties en produits chimiquement utilisables [3]. Le pétrole et le gaz naturel sont les sources naturelles d'hydrocarbures les plus connues. Ces ressources sont combustibles à température ambiante et ils sont considérés comme un combustible fossile avec le charbon. Puisqu'ils sont le résultat de centaines de millions d'années de décomposition d'organismes vivants, ils ont des ressources limitées dans les grands fonds ou les fonds marins [4].

Les hydrocarbures sont des composés organiques qui ne contiennent que des atomes de carbone (C) et d'hydrogène (H). Ils ont donc une formule générale du type :  $C_nH_m$ , où n et m sont deux nombres naturels. Les hydrocarbures saturés (alcane) se distinguent des hydrocarbures (alcènes, alcynes et aromatiques) qui ont une ou plusieurs structures.

Nous pouvons également distinguer les hydrocarbures à chaîne droite et ramifiée.

Ils sont inflammables et ne se mélangent pas à l'eau. Ils sont dérivés du pétrole et sont notamment utilisés comme carburant pour les moteurs à combustion interne [5].



**Fig. I.1** : La molécule d'hydrocarbure.

### I.1. La composition chimique des hydrocarbures [7]

Les hydrocarbures pétroliers contiennent principalement des molécules composées d'atomes de carbone et d'hydrogène. Il s'agit d'alcanes non cycliques (ou paraffines), des cycloalcanes (ou naphènes), d'alcènes (ou oléfines) et d'hydrocarbures aromatiques (Fig. I.2). D'autres constituants mineurs sont également présents dans les hydrocarbures pétroliers, comme des métaux et des composés polaires qui contiennent de l'azote, du soufre ou de l'oxygène. Les molécules polaires de faible masse moléculaire sont appelées des résines, les plus lourdes étant regroupées sous l'appellation d'asphaltènes. La composition élémentaire des hydrocarbures pétroliers est présentée dans le Tableau I.1.

**Tab. I.1** : composition chimique élémentaire des hydrocarbures pétroliers [7].

Éléments	Pourcentage
Carbone	83 à 87
Hydrogène	10 à 14 %
Azote	0,1 à 2 %
Oxygène	0,05 à 6,0 %
Soufre	0,05 à 6,0 %
Métaux	< 0,1 %

**Tab. I.2** : Composition chimique des principaux hydrocarbures pétroliers [7].

Groupe	Composés	Unité	Essence	Diesel	Pétrole brut		Mazout intermédiaire	Mazout lourd n°6
					Léger	Lourd		
Alcanes	Totaux	%	50 - 60	65 -95	55-90	25-80	25 - 35	20 - 30
	Alcanes non cycliques		45 - 55	35 -45	40-85	20- 60	10 - 25	10 - 20
	Cycloalcanes		5	25 -50	5 - 35	0 - 10	0 - 5	0 - 5
Aromatiques	Totaux		25 - 40	5 - 25	10-35	15- 40	40 - 60	30 - 50
	BTEX		15 - 25	0,5- 2,0	0,1- 2,5	0,01- 2,0	0,05 - 1,0	0,00 - 1,0

	HAP		-	0-5	10 – 35	15 - 40	30 - 50	30 - 50
Composés polaires	Totaux		-	0-2	1 - 15	5 - 40	15 - 25	10 – 30
	Résines		-	0-2	0 - 10	2 - 25	10 - 15	10 – 20
	Asphaltènes		-	-	0 - 10	0 - 20	5 - 10	5 – 20
Alcènes			5 – 10	0 - 10	-	-	-	-
Soufre			0,02	0,1 - 0,5	0 - 2	0 - 5	0,5 - 2	2 - 4
Métaux		ppm	-	-	30 - 250	100 - 500	100 - 1 000	100 - 2 000

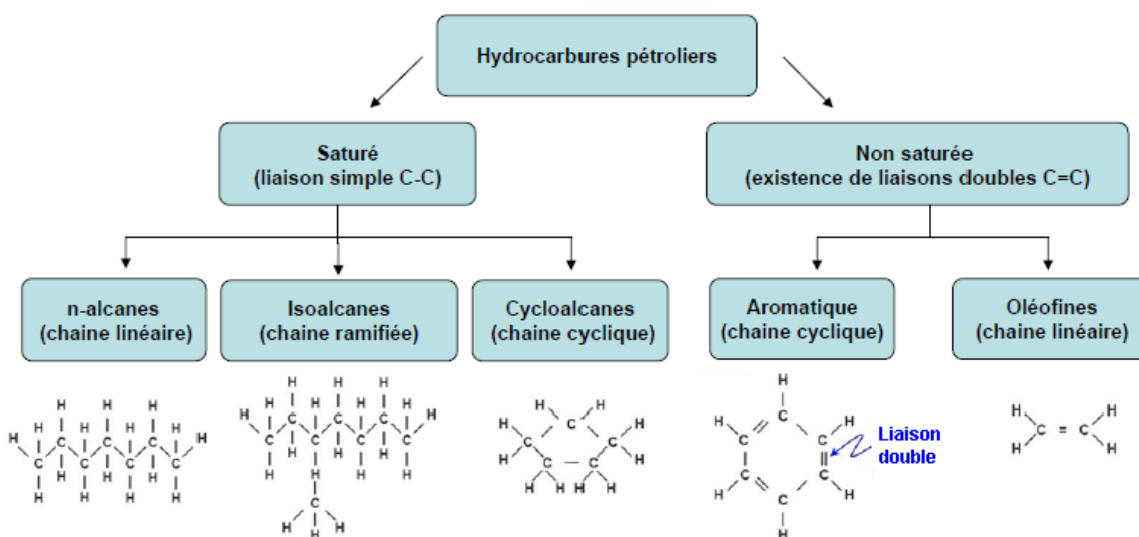


Fig. I.2: Structure moléculaire de base des principaux hydrocarbures pétroliers [7].

## I.2. Classification des hydrocarbures

Les hydrocarbures sont classés en deux catégories : les hydrocarbures saturés et les hydrocarbures insaturés [4]. Pour regrouper les d’hydrocarbures en six différentes familles dont les composants ont des propriétés similaires [8]:

- Les Alcanes (chaînes carbonées aliphatiques saturées) [8] .Sont formule est  $C_nH_{2n+2}$  en série acyclique (alcanes) [9].

Exemple :

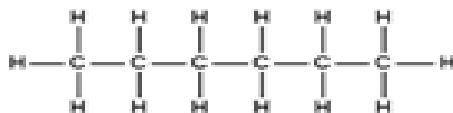


Fig. I.3 : squelette hydrocarboné de l'hexane acyclique [10].

- Les Cyclanes (chaînes carbonées cycliques saturées). Sont formule est  $C_nH_{2n}$  en série cyclique (cyclane) ou les alcanes cycliques R-H, tel que R est un radical (Alkyle).

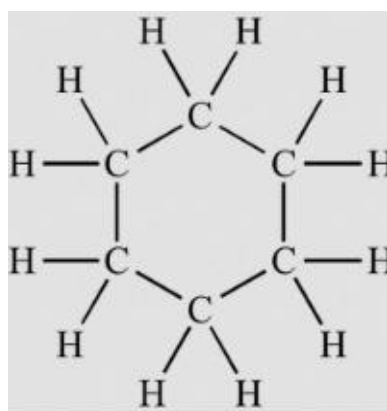


Fig. I.4: Squelette hydrocarboné cyclique [11].

Tab. I.3: Les alcanes obtenus par raffinage du pétrole [12].

Fraction	Nombre de C	Nature de produits
Légères	C1 – C4	Gaz naturel
	C5 – C11	Essences
	C12 – C14	Kérosène
	C15 – C25	Gas-oil
lourdes	Plus de C25	Cires, lubrifiants, asphaltes

- Les Alcènes (chaînes carbonées aliphatiques insaturées) [8].
- Les Alcyne (chaînes carbonées insaturées comportant une liaison triple carbone/carbone) [8].
- Les Aromatiques (chaînes carbonées insaturées comportant un cycle hexagonal de carbones) [8].
- Les Cyclènes (chaînes carbonées cycliques insaturées) [8].

### I.3. Les propriétés des hydrocarbures

Les hydrocarbures ont des caractéristiques communes.

- Comme le pétrole et le gaz, ils sont inflammables à température ambiante.
- Ne mélange pas avec l'eau.
- Ils ont des densités différentes.
- Les longueurs de la chaîne carbonée et des branches déterminent les températures d'ébullition et de fusion, la densité et l'indice de réfraction.
- Ils sont lipophiles, c'est-à-dire solubles dans les solvants organiques.
- Une combustion optimale ou complète produit de l'eau et du dioxyde de carbone.
- Une combustion insuffisante ou incomplète produit de l'eau et du monoxyde de carbone ou du carbone [13].

#### I.3.1. Les propriétés chimiques

Les propriétés chimiques des hydrocarbures décrivent le potentiel des hydrocarbures

Modification ou réaction chimique due aux hydrocarbures.

Les modifications chimiques résultant des hydrocarbures produisent des produits qui peuvent avoir une composition complètement différente de celle des hydrocarbures de départ. Une exception est l'isomérisation des hydrocarbures à chaîne droite en hydrocarbures à chaîne ramifiée. Dans ce cas, la composition du produit n'a pas changé par rapport à la composition du matériau de départ, mais la structure a changé [14].

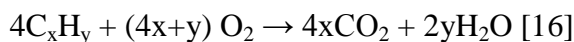
##### I.3.1.1. La combustion des hydrocarbures

###### A. La combustion complète

La combustion des hydrocarbures fait référence à la réaction chimique dans laquelle les hydrocarbures réagissent avec l'oxygène pour produire du dioxyde de carbone, de l'eau et de la chaleur [15].

- Combustion des alcanes:  $2C_nH_{2n+2} + (3n+1) O_2 (g) \rightarrow 2n CO_2 (g) + (2n+2) H_2O_{(g)}$  [16].
- Combustion des alcènes :  $2C_nH_{2n} + (3n) O_2 (g) \rightarrow 2nCO_{2(g)} + (2n) H_2O_{(g)}$  [16].
- Combustion des alcynes:  $C_nH_{2n-2} + (3n-1) O_2 (g) \rightarrow CO_2 (g) + (2n-2) H_2O_{(g)}$  [16].

De façon globale, l'équation-bilan générale de la combustion complète des hydrocarbures s'écrit:



## B. La combustion incomplète

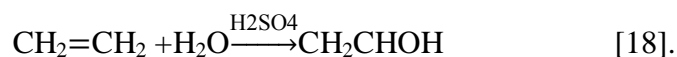
Dans le cas d'une combustion incomplète, le combustible est brûlé dans un environnement limité en oxygène. Cela signifie qu'il n'y a pas assez d'oxygène pour oxyder complètement tous les atomes de carbone du combustible en dioxyde de carbone. Au lieu de cela, ils sont partiellement oxydés en monoxyde de carbone. Si l'oxygène est vraiment limité, les atomes de carbone ne sont pas du tout oxydés, mais libérés sous forme de carbone pur, sous forme de suie. Bien qu'elle soit toujours exothermique, la combustion incomplète est beaucoup moins efficace que la combustion complète et libère donc moins d'énergie [10].

### I.3.1.2. Les réactions d'addition

#### I.3.1.2.1. L'hydratation des hydrocarbures [17]

L'hydratation est une réaction chimique dans laquelle de l'eau est ajoutée à un composé. L'hydratation des alcènes peut être directe ou indirecte. Dans l'hydratation directe des alcènes, l'eau réagit avec les alcènes sous forme de vapeur en présence d'acide phosphorique. Cette réaction obéit à la règle de Markonikov. Au cours de cette réaction, la liaison  $\pi$  entre les deux atomes de carbone sera rompue. Et l'atome d'hydrogène acide de l'acide phosphorique formera une liaison avec le carbone de la double liaison avec le plus de substituant hydrogène. Le groupe hydroxyle de l'eau peut alors former une liaison avec le carbone de la double liaison avec le moins de substituant hydrogène [15].

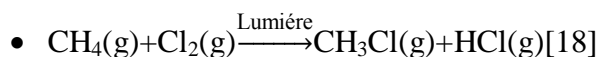
Exemple :



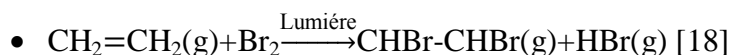
Cependant, cette réaction ne peut se produire qu'à une température et une pression de 300°C [19].

#### I.3.1.2.2. L'halogénéation des hydrocarbures

À la lumière ou à haute température, les alcanes réagissent avec les halogènes pour former des halogénures d'alkyle (haloalcanes). La formation de chlorures d'alkyle par réaction avec le chlore [18] :



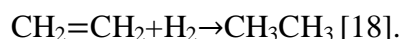
La réaction avec le brome donne un bromure d'alkyle :



### I.3.1.2.3. L'hydrogénation des hydrocarbures non saturé

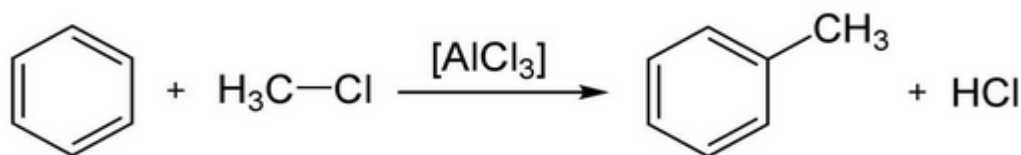
Lors de l'hydrogénation, les molécules d'hydrogène se combinent aux molécules d'oléfine. Les produits de la réaction d'addition deviennent des hydrocarbures saturés. L'exemple le plus simple est peut-être la réaction de l'éthylène et de l'hydrogène pour former de l'éthane [20].

Exemple:



### I.3.1.2.4. L'alkylation des hydrocarbures

L'alkylation est un processus chimique dans lequel des groupes alkyle sont attachés à des molécules de substrat organique par addition ou substitution. Alkyle est une molécule d'alcane dépourvue d'atome d'hydrogène. L'alkylation nécessite généralement un catalyseur. Les catalyseurs d'alkylation courants sont des acides tels qu'HF et  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Les zéolithes ou les acides de Lewis sont utilisés comme catalyseurs d'alkylation dans certains procédés [21].



**Fig. I.5:** la réaction de l'alkylation du Benzène [22].

### I.3.1.3. La réaction du craquage des hydrocarbures

Le craquage consiste à décomposer de grosses molécules organiques, telles que les hydrocarbures dans le pétrole brut, en molécules plus petites. Par conséquent, en général, les réactions de craquage sont des réactions de décomposition. Le craquage peut produire du

carbone pur, de l'hydrogène pur et d'autres types d'hydrocarbures, ainsi que des alcanes et des alcènes, mais le processus est contrôlé pour produire les produits les plus recherchés [23].

Deux méthodes de craquage différentes sont couramment utilisées pour fractionner les hydrocarbures :

- Le craquage thermique.
- Craquage catalytique

Les hydrocarbures tels que les alcanes sont relativement inactifs en raison de leur liaison C-C et C-H [23].

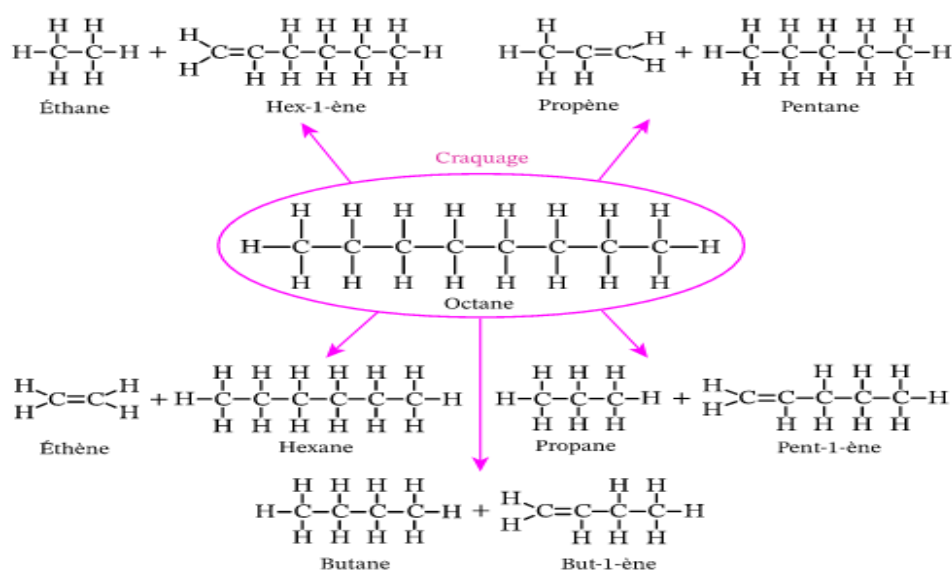


Fig. I.6: le craquage d'octane [24].

### A. Le craquage thermique des hydrocarbures

Le craquage thermique consiste à soumettre des hydrocarbures et des alcanes à des températures et des pressions très élevées pendant de courtes périodes (généralement de l'ordre d'une seconde). Des températures et des pressions très élevées, typiquement comprises entre 700 et 1200 K°, sont utilisées. Les alcanes sont homolytiques. Cela signifie qu'un électron de la paire de liaisons entre dans chaque nouvelle molécule qui se forme. Il en résulte la formation de deux radicaux libres [23].

## B. Le craquage catalytique des hydrocarbures [25]

Le craquage catalytique fluide (FCC) convertit principalement le gazole sous vide en essence de base et en pétrole brut dans une unité de distillation brute.

Le CCF décompose les hydrocarbures plus lourds et plus complexes en hydrocarbures plus légers. Cette technologie utilise principalement du carburant diesel sous vide, généralement mélangé à des résidus de raffinerie [25].

Les principaux produits sont:

- La fraction de gaz (principalement C3/C4).
- La fraction liquide.
- Le coke (formation solide sur le catalyseur) [24].

Typiquement, les catalyseurs sont des zéolithes, des composés d'aluminium, de silicium et d'oxygène. Il existe de nombreux types de zéolithes, certains naturels et d'autres synthétiques. En laboratoire, vous pouvez effectuer le craquage d'un hydrocarbure comme la paraffine à l'aide de morceaux de poterie, ou utiliser du dioxyde de silicium (SiO<sub>2</sub>, également appelé silice) ou de l'oxyde d'aluminium (AlO<sub>2</sub>), également connu sous le nom d'alumine) [24].

### I.3.1.4. La polymérisation des hydrocarbures

Certaines molécules d'hydrocarbures (monomères) sont capables de s'assembler dans des conditions de température et de pression et en présence de catalyseurs (éléments favorisant l'initiation des réactions) en une gigantesque molécule, un polymère, autrement dit une macromolécule. Les polymères sont d'énormes molécules lourdes avec des propriétés physiques très différentes de celles de leurs monomères. Ils peuvent être très durs et résistants aux chocs, ou au contraire doux et agréables au toucher. Certains sont très résistants à la chaleur, d'autres sont presque biodégradables. Ils peuvent être rigides ou au contraire très élastiques [26].

Les polymères sont synthétisés en utilisant deux mécanismes complètement différents lors de la polymérisation. La première réaction est appelée polymérisation par étapes, où la

croissance de macromolécules est le résultat de réactions chimiques classiques entre des groupes fonctionnels réactifs de monomères [27].

### A. La polymérisation par étapes

Dans la polymérisation par étapes, les molécules avec deux groupes fonctionnels ou plus subissent des réactions chimiques (estérification, pour former des amides... [24].

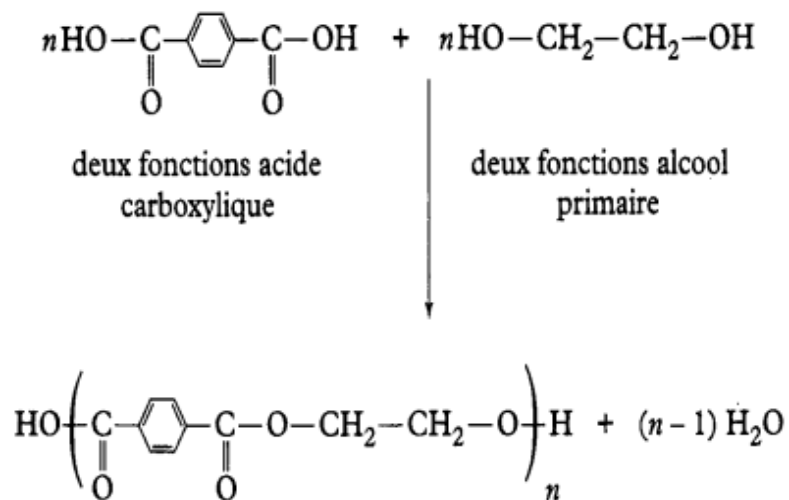


Fig. I.7: la synthèse du PET [poly (éthylènetéréphtalate) [24].

### B. La polymérisation en chaîne

Dans la polymérisation en chaîne, des monomères sont ajoutés à l'extrémité de la chaîne en croissance. Des sites actifs sont situés à chaque étape de croissance Régénération [28].



Fig. I.8: La polymérisation de styrène en polystyrène [28].

Selon la nature du centre actif (radicalaire, cationique ou anionique), plusieurs types d'agrégation peuvent être distingués, mais dans la plupart des cas le mécanisme comportent trois étapes classiques :

- Etape d'amorçage (ou d'initiation) créant le centre actif sur une molécule de monomère.
- L'étape de propagation de la réaction en chaîne, au cours de laquelle les molécules monomères réagissent par addition sur les sites actifs, permettant la croissance en régénérant de nouveaux sites actifs.
- L'étape de terminaison (ou d'arrêt) de la chaîne, détruisant le centre actif [28]. Les polymérisations peuvent être soit radicalaires, soit ioniques.

➤ La polymérisation radicalaire :

La polymérisation radicalaire est une réaction en chaîne dans laquelle des monomères sont ajoutés à l'extrémité d'une chaîne en croissance avec un radical libre à la fin. Dès le début de la réaction, les molécules formées sont des macromolécules qui ont déjà la plus grande taille attendue pour ce type de réaction. Ce procédé est généralement limité aux monomères à liaisons éthyléniques (monomères vinyliques, monomères vinylidènes) et aux diènes conjugués [27].

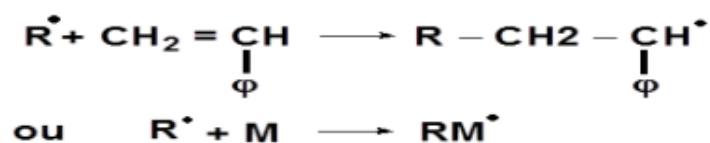


Fig. I.9: la réaction d'amorçage [29].

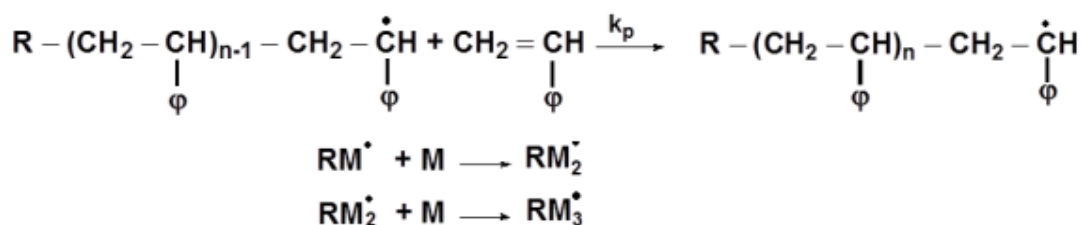


Fig. I.10: la réaction de propagation [29].

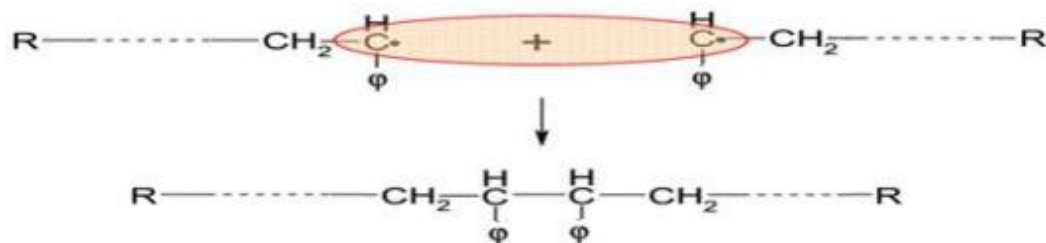


Fig. I.11: la réaction de terminaison [29].

### ➤ La polymérisation ionique

Ce mode de polymérisation est envisageable lorsque le monomère peut ainsi donner naissance à un anion stable. Les polymérisations anioniques et cationiques se produisent en raison de l'attaque de monomères (nucléophiles ou électrophiles). Le reformage catalytique est un processus de raffinage qui convertit les molécules naphténiques en molécules aromatiques à indice d'octane élevé, utilisées comme base pour la fabrication de carburant automobile.

Exemple :

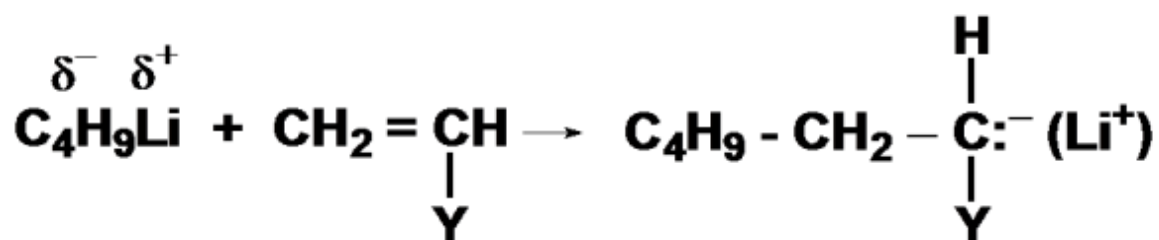


Fig. I.12: la réaction d'amorçage par le butyllithiums [29].

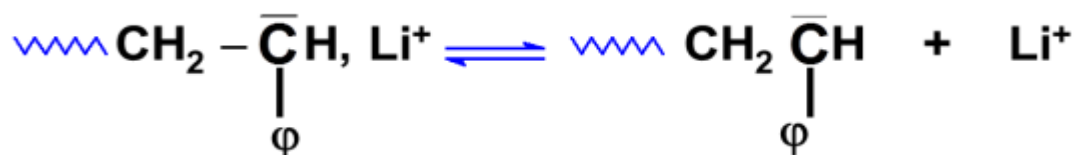


Fig. I.13: la réaction de propagation dans une polymérisation anionique [29].

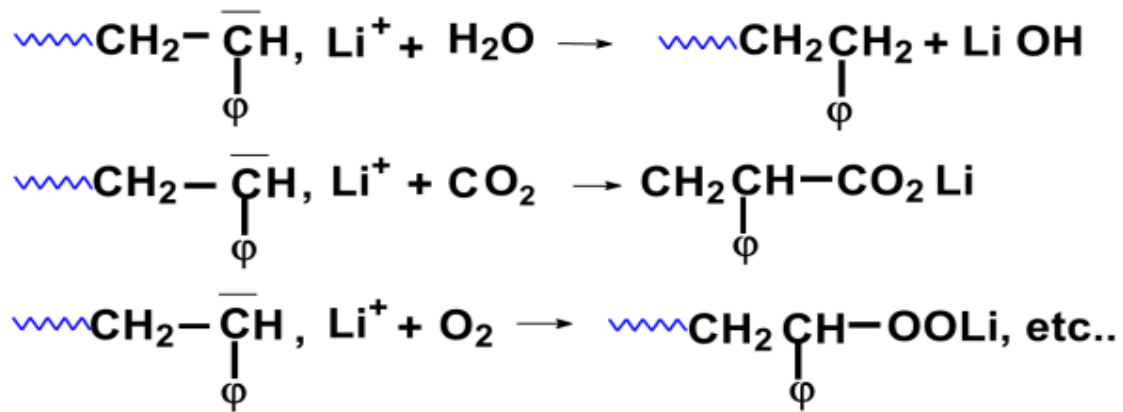


Fig. I.14: la réaction de transfert dans une polymérisation anionique [29].

### I.3.1.5. Le reformage catalytique des hydrocarbures

Dans ce processus, des catalyseurs sont utilisés pour déclencher des réactions chimiques. A partir du naphta lourd désulfuré, le produit traverse une série de 3 réacteurs qui transforment les produits naphténiques en produits aromatiques par déshydrogénation partielle. En sortie de réacteur, après passage dans la tour de fractionnement, se trouvent : l'hydrogène, les gaz combustibles (méthane et éthane), le propane, le butane et le reformat [30].

Les réactions élémentaires du reformage catalytique sont :

- Déshydrogénation des cyclanes en hydrocarbures aromatiques.
- Déshydrocyclisation des paraffines.
- Isomérisation des n-paraffines en isoparaffines et des alkylopentanes en alkylohexane
- Hydrocraquage.
- Formation de coke [31].

#### I.3.1.5.1. La déshydrogénation des cyclanes

Cette réaction est très endothermique ( $\Delta H = 210 \text{ kJ/mol}$ ) et s'accompagne d'une augmentation du nombre de moles ; elle est donc favorisée par un accroissement de la température et un abaissement de la pression. Par ailleurs, la vitesse de la réaction diminue avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone [31].

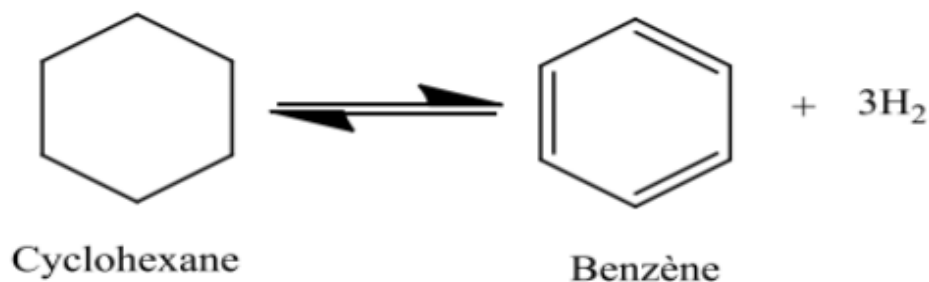


Fig. I.15: la réaction de déshydrogénation de Cyclohexane [31].

#### I.3.1.5.2. La Déshydrocyclisation des paraffines

La Déshydrocyclisation des paraffines est encore plus endothermique ( $\Delta H = 250$  KJ/mol) que la déshydrogénation et s'accompagne d'une augmentation du nombre de moles ; elle est donc favorisée par une température plus élevée et une pression plus basse, mais elle est, par contre, beaucoup plus lente et, à cause de sa faible vitesse [31].

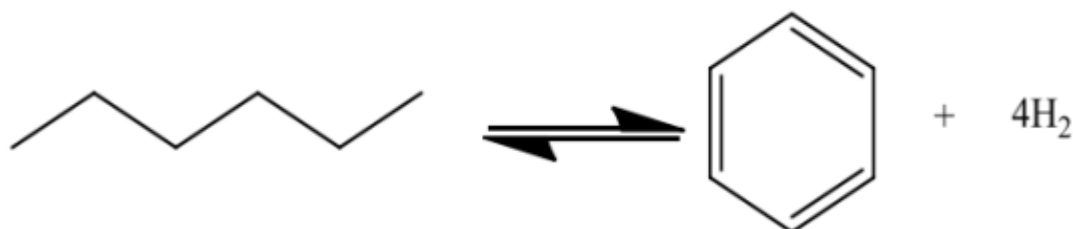


Fig. I.16: la réaction de Déshydrocyclisation de l'hexane [31].

#### I.3.1.5.3. Isomérisation des n-paraffines en isoparaffines et des alkylcyclopentanes en alkylcyclohexanes

L'isomérisation, faiblement exothermique ( $\Delta H = -10$  à  $-20$  kJ/mol), est très rapide dans les conditions usuelles de fonctionnement. De ce fait, elle est peu sensible à une variation de température et insensible à la pression, mais elle est inhibée par les composés aromatiques formés dans la réaction globale de reformage. L'équilibre thermodynamique de l'isomérisation est constamment déplacé par les deux réactions [31] :



Fig. I.17: la réaction de l'isomérisation du n.hexane [31].



Fig. I.18: la réaction de l'isomérisation de l'alkylopentane en alkylohexane [31].

#### I.3.1.5.4. Formation de coke

Elle résulte d'un craquage poussé des hydrocarbures, favorisé par une haute température et une basse pression. Elle constitue l'une des réactions parasites les plus gênantes puisqu'elle entraîne une diminution de l'activité des catalyseurs. Elle est combattue en maintenant une pression d'hydrogène qui oriente vers l'hydrocraquage mais exerce un effet défavorable sur la thermodynamique de la déshydrogénation [31].

#### I.3.1.5.5. L'hydrocraquage

C'est une réaction exothermique ( $\Delta H = -40$  kJ/mol), thermodynamiquement complète dans les conditions opératoires usuelles mais limitée par une vitesse de réaction lente. Lorsque la température s'élève, cette transformation peut devenir plus importante que l'isomérisation et la déshydrogénation. Elle devient d'autant plus importante que la concentration en composés aromatiques croît [31].

### I.3.2. Les propriétés physiques

En plus de prédire le comportement des hydrocarbures pétroliers dans l'environnement, plusieurs propriétés physiques peuvent caractériser et différencier les hydrocarbures pétroliers. Le tableau I.4 répertorie les valeurs des propriétés physiques les plus couramment utilisées pour caractériser les hydrocarbures pétroliers. Ces propriétés sont brièvement décrites dans les chapitres suivants [30].

#### I.3.2.1. La viscosité des hydrocarbures

La viscosité des hydrocarbures augmente avec la taille moléculaire. Plus la longueur de la chaîne carbonée augmente, plus l'hydrocarbure ne devient visqueux. Les chaînes d'hydrocarbures plus courtes sont plus "fluides" que les chaînes d'hydrocarbures plus longues [32].

### I.3.2.2.L'inflammabilité des hydrocarbures

L'inflammabilité diminue avec l'augmentation de la taille moléculaire. Plus la chaîne carbonée est longue, moins l'hydrocarbure sera inflammable. Les hydrocarbures à longue chaîne sont plus difficiles à enflammer que les hydrocarbures à chaîne courte [32].

### I.3.2.3.Le point d'éclair des hydrocarbures

Un hydrocarbure qui un point d'éclair :

- Compris entre 0°C et 21°C est "très inflammable" (exemple : Toluène).
- Compris entre 21°C et 55°C est "très inflammable" (exemple : Gazole).
- Compris entre 55°C et 100°C est "très inflammable".

La température d'inflammabilité est la température la plus basse à laquelle l'inflammation peut être maintenue (Typiquement 2 à 3 °C au-dessus du point d'éclair).

Ainsi, les hydrocarbures dont le point d'éclair est bien inférieur à la température ambiante s'enflamment instantanément et de manière persistante en présence d'une flamme nue, d'une étincelle ou d'une source de chaleur importante.

- La limite d'explosivité est une zone de concentration située entre deux limites de concentration en gaz ou vapeurs mélangée à l'air, en deçà (pas assez de combustible) et au delà (pas assez de comburant) desquelles une flamme n'est plus en mesure de se propager par elle-même [33].

### I.3.2.4. La densité des hydrocarbures

Presque tous les hydrocarbures liquides sont plus légers que l'eau et, pour ceux qui sont peu miscibles, ils forment des pellicules huileuses irisées sur les cours d'eau ou sur la surface de la mer dans lesquels ils sont déversés suite à un lessivage des surfaces imperméables (routes, parkings, aires industrielles...) ou suite à un rejet ou déversement accidentel, notamment par les navires et embarcations à moteur. Mais, compte tenu de la volatilité des hydrocarbures et donc de leur dispersion progressive dans l'atmosphère, la plus grande partie se perd par évaporation, ce qui n'est pas le cas pour les eaux souterraines.

À l'exception du méthane et de l'acétylène, qui sont plus légers que l'air, et de l'éthane et de l'éthylène, qui ont une densité proche de l'air, toutes les vapeurs d'hydrocarbures sont plus lourdes que l'air. , et peuvent former des mélanges explosifs avec l'air en présence d'étincelles provoquées par des prises électriques défectueuses ou des courts-circuits et laissés là sans ventilation adéquate (par exemple dans de mauvais passages, caves et sous-sols, égouts) [34].

**Tab. I.4:** les propriétés physiques des principaux hydrocarbures pétroliers [34].

Propriété	Unité	Essence	Diesel	Pétrole brut		Mazout intermédiaire	Mazout lourd n°6
				Léger	lourd		
Viscosité	mPa.s * (15 °C)	0,5	2,0	5 à 50	50 à 50 000	1 000 à 15 000	10 000 à 50 000
Solubilité dans l'eau	mg/l	200	40	10 à 50	5 à 30	10 à 30	1 à 5
Point d'éclair	°C	-35	45	-30 à 30	-30 à 60	80 à 100	> 100
Tension interfaciale	mN/m † (15 °C)	27	27	10 à 30	15 à 30	25 à 30	25 à 35
Point d'écoulement	°C		-35 à - 10	-40 à -30	-30 à - 10	-10 à 10	5 à 20
Densité	g/ml (15 °C)	0,72	0,84	0,78 à 0,88	0,88 à 1,00	0,94 à 0,96	0,96 à 1,04
Densité API	degré API	65	35	30 à 50	10 à 30	10 à 20	6 à 15

### I.3.2.5. Le point d'ébullition des hydrocarbures

Le point d'ébullition augmente avec taille. Plus la longueur de la chaîne carbonée augmente, plus le point d'ébullition n'est élevé. Les hydrocarbures à longue chaîne sont moins volatils et donc moins susceptibles de s'évaporer. Les points d'ébullition des composés organiques peuvent fournir des indices importants sur d'autres propriétés physiques et structurales. Un liquide bout lorsque sa pression de vapeur est égale à la pression

atmosphérique. La pression de vapeur est déterminée par l'énergie cinétique des molécules. L'énergie cinétique est liée à la température, mais aussi à la masse et à la vitesse des molécules ( $KE = 1/2 mv^2$ ) [34]. Lorsque la température atteint le point d'ébullition, il est tout simplement impossible que l'énergie cinétique moyenne des particules liquides soit suffisante pour vaincre les forces attractives qui maintiennent les molécules à l'état liquide [35].

#### **I.4. Les gaz de synthèse à partir des hydrocarbures**

Les gaz de synthèse s'appliquent à des mélanges gazeux susceptibles de se combiner pour réaliser la synthèse de composés organiques ou celle de l'ammoniac. Constitués des quatre éléments les plus répandus dans la nature (le carbone, l'oxygène, l'hydrogène et l'azote), ils sont essentiellement issus des hydrocarbures (gaz naturel ou plus rarement coupes pétrolières). Les matières premières les plus légères font une conversion catalytique, utilisant la vapeur d'eau comme oxydant, appelée vaporeformage. Les différentes opérations de production et de traitement entourant ce procédé englobent des étapes de purification et une étape de conversion du monoxyde de carbone dans le cas de l'hydrogène.

Le terme gaz de synthèse peut prêter à une interprétation très vaste. En réalité, il est d'usage de considérer qu'il s'applique à des mélanges gazeux susceptibles de se combiner pour réaliser la synthèse de composés organiques ou celle de l'ammoniac.

On trouve systématiquement, dans les gaz de synthèse, deux ou plusieurs, combinés ou non, des quatre éléments les plus répandus dans la nature : le carbone, l'oxygène,

L'hydrogène et l'azote. L'oxygène est pratiquement toujours combiné au carbone sous forme de monoxyde ou de dioxyde de carbone.

L'hydrogène est le composant essentiel du gaz de synthèse. L'azote est indispensable à la synthèse de l'ammoniac, mais serait inerte dans le cas des synthèses de produits organiques.

Les hydrocarbures (gaz naturel ou plus rarement coupes pétrolières) sont la source principale de gaz de synthèse [37].

##### **I.4.1. Le gaz de synthèse**

Le gaz de synthèse ou anciennement appelé « gaz industriel » est un mélange gazeux combustible produit par pyrolyse. S'il n'est pas soigneusement purifié, c'est un gaz pauvre (la

moitié de l'énergie du gaz naturel), acide sale, toxique et corrosif. Il est produit par une réaction chimique complexe caractérisée par la première étape de gazéification par pyrolyse de matières organiques (bois ou charbon) en présence d'oxydants volontairement introduits en quantité suffisante pour brûler, mais trop peu je ne peux pas la compléter. La réaction produit un gaz formé d'un mélange de gaz condensables et incondensables, un charbon de bois résiduel, et du gaz de synthèse commercial est produit par une deuxième étape de décomposition thermique [38].

#### **I.4.2. La production de gaz de synthèse**

Les autres processus de production de gaz de synthèse comprennent : Oxydation partielle, gazéification et reformage auto-thermique (ATR). Ces procédés utilisent Comme résidu d'huile de remplissage, de charbon ou de biomasse. Choix de la méthode La production de « gaz de synthèse » dépend du rapport  $H_2/CO$  souhaité en sortie de réacteur, Pureté du produit, capacité de l'usine, disponibilité des ressources et coût. Vaporeformage ou reformage à la vapeur d'hydrocarbures, en particulier de méthane Actuellement le procédé de production de « gaz de synthèse » le plus utilisé. C'est basé sur Utilisation de la vapeur d'eau comme oxydant pour convertir le gaz naturel ainsi que le gaz combustible de raffinerie, le gaz de pétrole liquéfié (propane, butane) ou naphta léger. Au cours de ce processus, le méthane réagit avec la vapeur d'eau pour produire un mélange d'hydrogène, de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone. Pour obtenir une vitesse de réaction acceptable, un catalyseur est nécessaire pour accélérer la réaction. Le catalyseur doit assez stable sous les conditions dans lesquelles une conversion élevée du méthane peut être atteinte c'est-à-dire une température élevée et une forte probabilité de réactions secondaires indésirables pouvant mener à un dépôt de carbone. Le procédé de reformage à la vapeur du méthane est avantageux puisqu'il ne nécessite pas d'oxygène, permet d'avoir un rapport  $H_2/CO$  élevé et est aujourd'hui bien maîtrisé [39].

#### **I.4. Utilisation et importance des hydrocarbures [36]**

Les hydrocarbures sont importants dans la vie humaine. Plusieurs substances importantes pour une vie confortable sont formées à partir d'hydrocarbures. Donc, sans les hydrocarbures, la vie moderne et industrielle telle qu'on la connaît ne serait simplement pas possible.

En effet, les hydrocarbures ont de nombreux usages tant au niveau industriel que dans la vie de tous les jours. Elles constituent par exemple une source d'énergie importante pour le

fonctionnement des automobiles et d'autres engins. Ainsi, les hydrocarbures constituent une source de ressources énergétiques, de matières premières, ainsi que produits spéciaux.

- **Ressources énergétiques**

Les carburants à base d'hydrocarbures servent de ressources énergétiques permettant la mobilisation de l'industrie, des transports, de l'agriculture et de l'électricité pour la consommation domestique. Cela équivaut à près de 80% de la production d'électricité dans le monde.

- **Matières premières**

Les substances à base d'hydrocarbures sont utiles dans la fabrication de produits tels que plastique, encres, caoutchouc, fibres synthétiques pour textiles, détergents, crayons, insecticides et produits chimiques en générale.

- **Produits spéciaux**

Les substances à base d'hydrocarbures sont la base de certains produits spéciaux tels que de l'asphalte, des graisses pour équipements et moteurs, lubrifiants, paraffines, etc..

## **Conclusion**

Outre leur utilisation énergétique dans les moteurs, les hydrocarbures sont une matière première incontournable pour la fabrication d'éléments précieux à usage quotidien tels que les plastiques, vêtements ou médicaments - objets sans lesquels le mode de vie actuel serait impensable [40].

## *Chapitre II*

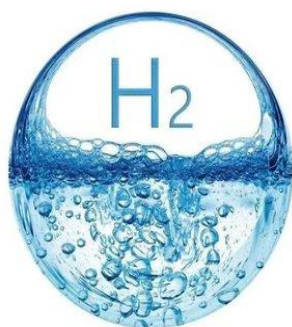
## Introduction

Aujourd'hui, différentes sources d'énergie pouvant être utilisées pour répondre à notre quotidien se sont révélées sûres et fiables, mais à moyen terme. Différentes préoccupations ont poussé des chercheurs et des organisations locales et du monde entier à proposer des alternatives aux autres sources d'énergie éphémères (pétrole, charbon, etc.).

L'hydrogène en tant que vecteur énergétique a conquis l'esprit d'une nouvelle génération d'ingénieurs en énergie. L'idée de l'hydrogène comme source d'énergie va encore plus loin : face aux inquiétudes mondiales sur la rupture des gisements fossiles à moyen terme, et à la quasi-dépendance de l'industrie et des ménages à l'électricité fossile, l'hydrogène s'impose comme une énergie propre et source inépuisable, est c'est ce qui nous motive au centre de développement des énergies renouvelables [41].

### II.1.Définition

L'hydrogène est l'élément chimique le plus simple : son noyau est constitué d'un seul proton et son atome ne compte qu'un seul électron [42]. L'hydrogène (H) est un gaz très léger de formule chimique  $H_2$ . Hautement inflammable, il est inodore, incolore, non toxique et non corrosif [43].



**Fig. II.19:** l'hydrogène [44].

C'est déjà un matériau de base pour les industries chimiques et pétrochimiques. Il peut être fabriqué spécifiquement pour répondre aux besoins de l'industrie, ou il peut s'agir d'un sous-produit de processus de fabrication (comme la fabrication d'éthylène ou de chlore par exemple).

**Tab. II.5:** Quelques propriétés physiques de l'hydrogène [45].

Propriété	Valeur numérique	
PCI	3 kWh/Nm <sup>3</sup>	33.33 kWh/kg
PCS	3,55 kWh/Nm <sup>3</sup>	39,41 kWh/kg
Densité gazeuse à 20,3°K	1,34 kg/m <sup>2</sup>	

Densité gazeuse à 273°K	0,8988 kg/Nm <sup>3</sup>
Densité liquide à 20,3°K	70,8 kg/m <sup>2</sup>
Densité solide à 14,01°K	85,8 kg/Nm <sup>3</sup>
Chaleur spécifique gaz (25°C) (Cp)	14,3 J/kg °C
Chaleur spécifique liquide (-256°C) (Cp)	8,1 kJ/kg °C
Chaleur spécifique solide (-259,8°C) (Cp)	2,63 kJ/kg °C
Chaleur spécifique (Cv)	10 300 J/kg k
Chaleur d'évaporation	445,4 kJ/kg
Chaleur latente de fusion au point triple	58 ,09 kJ/kg
Conductivité thermique du gaz	0,1897W/ (mK)
Masse atomique	1,0079 g/mol
Constante du gaz	4124,5 J/kg °K
Température de solidification	14,01 °k
Température d'ébullition(1,013)	20,268 °k

## II.2.Les techniques de production

L'hydrogène peut produit à partir de nombreuses sources :

- Eau.
- Biomasse.
- Hydrocarbure.

Les modes de production sont également :

- Electrolyse.
- Thermolyse.
- Vaporeformage.

95% de l'hydrogène est actuellement produit à partir des hydrocarbures, principalement en raison de leur incorporation dans l'industrie pétrolière, qui est l'une des principaux consommateurs d'hydrogène. D'autres raisons sont bien sur leur disponibilité actuelle ainsi que leur réactivité chimique et le cout global de production. La principale matière première est logiquement le gaz naturel, majoritairement composé de méthane (de formule chimique CH<sub>4</sub> soit 4 atomes d'hydrogène pour 1 atome de carbone, ce rapport d'hydrogène sur carbone est supérieur à tous les autres hydrocarbures). D'autres hydrocarbures peuvent également être utilisés.

Les principales voies de production des hydrocarbures utilisées au stade industriel passent par la production de gaz de synthèse, ou de syngaz, qui est un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone ( $H_2 + CO$ ). Sa production est donc généralement liée à d'autres unités existantes afin de minimiser les coûts énergétiques et matériels. Par exemple dans la production d'ammoniac, le  $CO_2$  issu des étapes précédentes de fabrication d'hydrogène est utilisé pour produire de l'urée à partir de l'ammoniac [46].

### II.2.1. Le Vaporeformage [47]

Le Vaporeformage ou reformage à la vapeur, consiste à la conversion d'hydrocarbures en gaz de synthèse par réaction avec de la vapeur d'eau et en présence d'un catalyseur à base de nickel, à des températures élevées (840 à 950 °C) et des pressions modérées (20 à 30 bar). Le gaz de synthèse obtenu n'est pas un simple mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone. En raison des diverses réactions mises en jeu, il contient également du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau ( $H_2 + CO + CO_2 + CH_4 + H_2O$ ) ainsi que des hydrocarbures résiduels.

Le reformage à la vapeur est généralement effectué à l'aide de gaz naturel. Il peut également être fabriqué à partir de méthane ou de naphta. Selon la nature des hydrocarbures utilisés, appelés charge de reformage à la vapeur, et la pureté d'hydrogène requise, différents procédés existent.

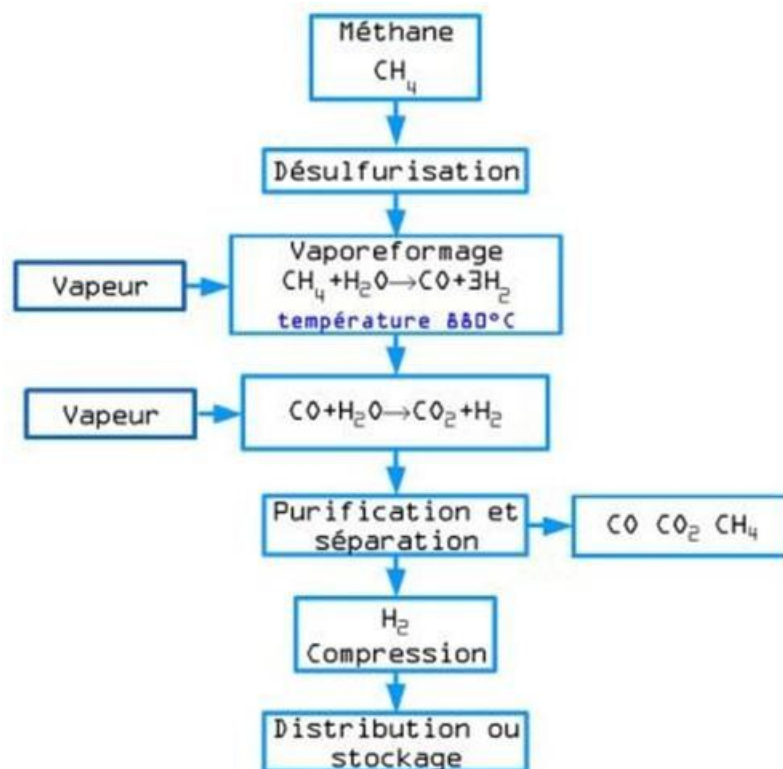


Fig. II.20: le Vaporeformage [48].

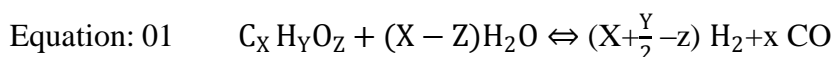
### II.2.1.1.Charge de Vaporeformage

Les matières premières généralement utilisées sont les hydrocarbures légers, notamment le gaz naturel, le gaz de pétrole liquéfié (GPL) et le naphta, dont les points d'ébullition peuvent atteindre 200 à 220 °C. Des alcools tels que le méthanol ou l'éthanol peuvent également être utilisés.

Ces différentes charges hydrocarbonées contiennent souvent du soufre, qui est toxique pour les catalyseurs utilisés dans les opérations de reformage à la vapeur, il est donc nécessaire de désulfurer la charge pour atteindre une teneur en soufre inférieure à 0,5 ppm massique avant l'étape de vaporeformage proprement dite. Les opérations de désulfuration consistent à faire réagir la charge d'alimentation avec de l'hydrogène pour obtenir des hydrocarbures et du sulfure d'hydrogène.

### II.2.1.2.Procédé de vaporeformage

Une fois la charge désulfurée, la réaction générale de vaporeformage est la suivante:



Cette réaction s'accompagne d'un certain nombre de réactions secondaires conduisant à la formation de méthane  $CH_4$ , de dioxyde de carbone  $CO_2$  et de carbone C. La quantité d'hydrogène produite dépend de la charge de vaporeformage. Des compositions type gazeuses typiques en sortie de vaporeformage sont données dans le tableau II.2.

**Tab. II.6:** compositions du gaz après vaporeformage en fonction des charges utilisées (pression : 24 bars, température : (850 °C,  $H_2O/C = 4$ )47].

Compositions (%vol)	Méthane	Gaz naturel	GPL	Naphta
$CH_4$	3,06	2,91	2,39	2,12
CO	12,16	12,62	13,62	14,17
$CO_2$	9,66	10,40	12,73	14,19
$H_2$	75,12	73,98	73,86	69,52
$N_2$	-	0,09	-	-

La réaction de vaporeformage est suivie d'une réaction dite « water Gaz Shift » qui consiste à convertir le monoxyde de carbone CO en dioxyde de carbone  $CO_2$  selon l'équilibre suivant :



Avec un rapport  $H_2O/CO$  de 3, cette réaction est totale à partir de  $250^\circ C$ . Pour des teneurs plus faibles en eau des réactions secondaires se produisent conduisant à la formation d'hydrocarbures ou des composés oxygénés.

### II.2.2.L'oxydation partielle

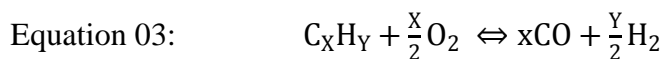
L'oxydation partielle implique la conversion d'hydrocarbures en gaz de synthèse par oxydation contrôlée en présence d'oxygène. La réaction se déroule à haute température ( $1200$  à  $1500^\circ C$ ) et haute pression ( $20$  à  $90$  bar) et nécessite pas la présence d'un catalyseur.

#### II.2.2.1.Charge d'oxydation partielle

Le processus d'oxydation partielle peut traiter n'importe quelle charge gazeuse, liquide ou solide. Les charges d'alimentation couramment utilisées sont les hydrocarbures lourds et les résidus pétroliers. Le coke de pétrole ou le charbon peuvent également être utilisés, mais cela s'appelle gazéification.

#### II.2.2.2.Procédé d'oxydation partielle

La réaction générale d'oxydation partielle est la suivante :



Cette réaction globale est la résultante de nombreuses réactions se déroulant dans le mélange. Entre autres, Il se forme du carbone, du méthane, de l'hydrogène et des hydrocarbures avec des chaînes plus courtes que la chaîne de départ (réaction de craquage). Dont Certains sont fortement exothermique, d'autres sont endothermique. Le mélange gazeux doit être très homogène pour limiter la température entre  $1800$  et  $1500^\circ C$ . Dans la dernière étape, à très haute température, se produisent des réactions secondaires :

- L'hydrocraquage (formation de méthane  $CH_4$  et de carbone  $C$  à partir d'hydrocarbures et d'hydrogène  $H_2$ ).
- La gazéification à la vapeur du carbone  $C$  (formation d'hydrogène  $H_2$  et de monoxyde de carbone  $CO$  à partir du carbone  $C$  et d'eau).
- Le reformage (Equation 1).
- La réaction de Water Gaz Shift (Equation2).
- La conversion du soufre (formation de sulfure de carbone  $COS$  et d'hydrogène  $H_2$  à partir de sulfure d'hydrogène  $H_2S$  et de monoxyde de carbone  $CO$ ).

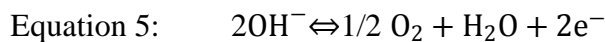
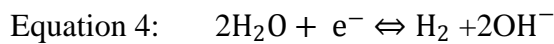
Il existe aujourd'hui deux principaux procédés d'oxydation partielle qui se différencient par la mise on œuvre spécifique de la réaction : le procédé Shell et le procédé Texaco. La méthode de traitement thermique est également différente: Shell utilise la récupération de chaleur par contact, Texaco utilise le refroidissement par trempé.

### II.2.3.L'électrolyse de l'eau

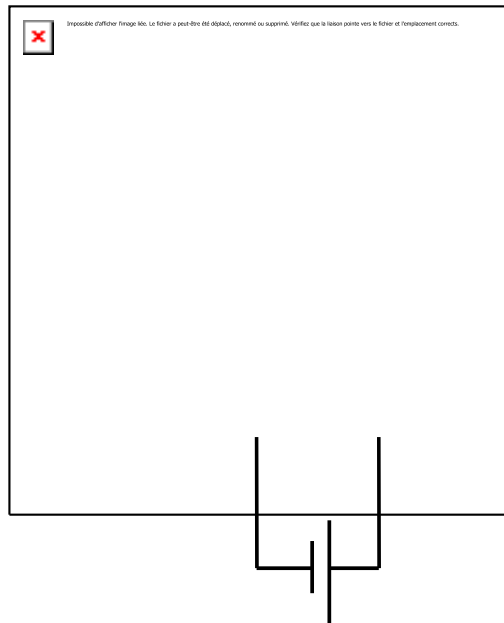
L'électrolyse de l'eau implique la séparation de l'eau  $H_2O$  en hydrogène  $H_2$  et oxygène  $O_2$  dans une réaction d'oxydoréduction. Les procédés actuellement disponibles industriellement comprennent l'électrolyse utilisant l'électricité. Compte tenu de l'insuffisance de la production d'hydrogène électrolytique, seulement 4% de l'hydrogène est actuellement produit par électrolyse lorsque l'électricité est bon marché ou qu'un hydrogène de haute pureté est requis.

#### II.2.3.1.Principe de l'électrolyse de l'eau

L'électrolyse de l'eau consiste en deux réactions chimiques ayant lieu séparément sur deux électrodes. A la cathode se produit la réduction de l'eau suivant l'équation Eq.4 et l'anode l'oxydation des ions hydroxydes selon l'équation Equation5.



Les électrons ( $e^-$ ) intervenant dans les réactions sont apportés par circuit électrique. Le schéma classique d'une cellule d'électrolyse est donné figure II.21.



**Fig. II.22:** cellule d'électrolyse de l'eau [49].

Le potentiel théorique pour réaliser cette électrolyse à  $25^\circ C$  est de  $1,481V$ . En pratique, un potentiel de  $1,7$  à  $2,1V$  est requis du fait des phénomènes électrochimiques mis en jeu au niveau des électrodes (apparition de surtension) et des pertes électriques (chutes ohmiques notamment). Avec ce potentiel, le rendement global est environ  $70$  à  $85\%$ .

Selon la nature de l'électrolyte employé (l'électrolyte est le milieu conducteur ionique entre les deux électrodes), il existe différentes procédés de fabrication. L'électrolyte peut être une solution aqueuse acide ou basique, une membrane polymère échangeuse de protons (identique à celle utilisée dans les piles à combustible de type PEMFC).

### II.2.3.2. Les procédés existants

Selon la quantité d'hydrogène nécessaire, plusieurs cellules doivent être utilisées. En effet, la quantité d'hydrogène produite dépend de l'intensité utilisée et de la surface des électrodes. Comme mentionné ci-dessus, différents approches peuvent être adoptées en fonction de type d'électrolyte utilisé et de la manière dont les cellules sont assemblées entre elles.

#### II.2.3.2.1. Nature de l'électrolyse

Dans le cas de l'électrolyse industrielle [50], l'électrolyte est généralement une solution aqueuse basique d'hydroxyde de potassium KOH, ou de potasse, dont la concentration varie en fonction de la température du procédé (typiquement de 25% massique à plus de 80°C à 160°C en masse). La potasse est préférée à la soude (hydroxyde de sodium NaOH) en raison d'une conductivité ionique plus élevée et d'une pureté plus élevée à la même température.

Les modules industriels ont une capacité moyenne de 0,5 à 800 Nm<sup>3</sup>/h pour des pressions de 3 à 30 bars.

Dans le cas où l'électrolyte est une membrane polymère échangeuse de protons, le système est plus compact, plus simple, limite les problèmes de corrosion et offre des performances légèrement supérieures. La pressions de fonctionnement est la même que dans le cas de l'électrolyse alcaline. Cependant, cette technologie est la même que celle utilisée dans les piles à combustible de type PEMFC, elle se heurte donc à l'heure actuelle aux mêmes problèmes, à savoir le coût de la membrane et l'utilisation de catalyseurs coûteux. Cependant, cette technologie bénéficiera des avancées réalisées dans le domaine des PEMFC et pourra donc devenir intéressante en même temps qu'elles.

Cette méthode est déjà mature et est utilisée pour de petites unités comme par exemple la génération d'oxygène à bord des sous-marins.

#### II.2.3.2.2. Assemblage des cellules

Les batteries peuvent être montées en parallèle : chaque électrode est monopolaire, c'est-à-dire qu'elle ne joue que le rôle d'anode ou de cathode. Il existe également des systèmes dits bipolaires, où les électrodes sont des plaques bipolaires, un côté jouant le rôle de cathode et l'autre jouant le rôle d'anode. Dans ce cas, les cellules d'électrolyse sont connectées en série.

Cette conception introduit une difficulté supplémentaire car un côté de l'électrode est en milieu oxydant (côté anode) et l'autre en milieu réducteur (côté cathode), mais elle permet un fonctionnement à hautes tensions et faibles courants. Il est également plus compact qu'une connexion parallèle.

La plupart des systèmes industriels utilisent la technologie bipolaire. En revanche, dans le cas de systèmes de petite capacité, des composants unipolaires peuvent être utilisés.

#### **II.2.4.La purification d'hydrogène**

Dans les technologies de production d'hydrogène au stade industriel, les deux procédés de reformage à la vapeur et d'oxydation partielle produisent en sortie un mélange gazeux contenant de l'hydrogène mais aussi du monoxyde de carbone CO et du dioxyde de carbone CO<sub>2</sub>. Afin d'obtenir de l'hydrogène pur, des étapes de purification supplémentaires sont nécessaires.

##### **II.2.4.1.Après le vaporeformage**

Après les étapes de reformage à la vapeur et de water gas shift, il reste environ 1 % de monoxyde de carbone et 16 % à 20 % de dioxyde de carbone CO<sub>2</sub>.

###### **II.2.4.1.1.Diminution de la teneur en dioxyde de carbone CO<sub>2</sub>.**

Dioxyde de carbone le CO<sub>2</sub> peut être éliminé par des procédés chimiques utilisant de l'éthanol amine ou des carbonates [46]. Ainsi, la monoéthanolamine (MEA) a longtemps été utilisée avant d'être remplacée par la méthyl-diéthanolamine (MDEA). Le principe de purification est l'adsorption du dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> par la MDEA (liquide à température et pression de process).

Cette technologie peut atteindre une pureté de dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> de l'ordre de 0,1 vol% (1000 ppm). Dans le cas des carbonates, le dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> est dissous thermiquement dans une solution de carbonate de potassium. L'optimisation continue du procédé a désormais permis d'atteindre des niveaux de CO<sub>2</sub> résiduel de 0,005 vol% (50 ppm).

###### **II.2.4.1.2.Diminution des teneurs résiduelles en monoxyde et dioxyde de carbone**

L'hydrogène de haute pureté est produit par le procédé d'adsorption d'écart de pression (PSA).

Le PSA est basé sur les phénomènes d'adsorption physique, tandis que les composés très volatils avec une faible polarité, tel que représenté par l'hydrogène ou l'hélium, sont pratiquement non adsorbable par rapport aux molécules telles que CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub> et les hydrocarbures. Ainsi la plupart des impuretés dans un courant, contenant de l'hydrogène, peuvent être adsorbées sélectivement et des produits de haute pureté d'hydrogène peuvent être

obtenus. L'hydrogène de haute pureté, conforme aux spécifications, est soutiré dans la ligne du produit hydrogène en tête des ballons d'adsorption actuellement en adsorption [51].

La purification par adsorption sélective est basée sur le principe de l'adsorption des impuretés sur des lits de tamis moléculaire. L'opération a lieu à température ambiante et sous une pression de 20 à 25 bars. La pureté finale de l'hydrogène est de l'ordre de 99,999 vol%.

La régénération du tamis moléculaire est obtenue en diminuant la pression au-dessus du lit (d'où la désignation de PSA pour Pressure Swing Adsorption) ou en augmentant la température (TSA, Thermal Swing Adsorption). Il est à noter que les procédés TSA [52].

#### II.2.4.2. Après oxydation partielle

Dans le cas de technologie Shell, la purification de l'oxygène se fait selon les étapes suivantes :

- Désulfuration.
- Conversion du monoxyde de carbone CO.
- Méthanation ou PSA.

Dans le cas de la technologie Texaco la purification de l'hydrogène se fait selon les étapes suivantes :

- Conversion du monoxyde de carbone CO.
- Désulfuration.
- Méthanation ou PSA.

Dans les deux cas, l'étape de purification par PSA n'est pas nécessairement précédée d'une étape de décarbonatation comme dans le cas du vaporeformage.

#### II.2.5. Comparaison des rendements

Pour les différentes techniques évoquées ci-dessus, les rendements de récupération de l'hydrogène et sa pureté ne sont pas les mêmes. Le Tableau 2 donne la pureté des gaz récupérés en sortie de procédé ainsi que le rendement global (à partir du gaz de synthèse) :

**Tab. II.7:** Comparaison des puretés et rendement en hydrogène H<sub>2</sub> selon les procédés [52].

	Vaporeformage +méthanation	Vaporeformage + PSA	Oxydation partielle (Procédé Texaco)	Oxydation partielle (Procédé Shell)
<b>Pureté de H<sub>2</sub></b>	<b>95 à 98%</b>	<b>99,9%</b>	<b>99,9%</b>	<b>99,9%</b>
<b>Rendement*</b>	<b>98%</b>	<b>85 à 90%</b>	<b>85 à 88%</b>	<b>85 à 88%</b>

**Rendement :** taux de récupération de l'hydrogène présent dans le gaz de synthèse.

### II.2.5.Cas du couplage avec une pile à combustible

Là où l'hydrogène est immédiatement envoyé vers la pile à combustible, l'étape de méthanation ou PSA est difficilement applicable. Dans l'état actuel de la technologie, le seul composé qui interdit le fonctionnement de la pile à combustible est le monoxyde de carbone (CO). Une façon d'éliminer le monoxyde de carbone usé après l'étape de changement de gaz à l'eau consiste à effectuer une oxydation préférentielle. Il s'agit d'injecter de l'air dans le reformat pour oxyder préférentiellement le monoxyde de carbone, CO, en dioxyde de carbone, CO<sub>2</sub>, inerte vis-à-vis de la pile à combustible. L'inconvénient de cette technologie est que l'hydrogène réagit avec l'oxygène de l'air pour former de l'eau. La présence de réacteurs d'oxydation préférentielle conduit à une diminution du rendement global en hydrogène.

## II.3.Les multiples utilisations de l'hydrogène [53]

### II.3.1.Usages chimiques

Les principaux procédés impliquant la synthèse de produits en utilisant l'hydrogène sont examinés ci-dessous :

#### II.3.1.1.Hydrotraitement

L'une des applications les plus importantes de l'hydrogène en termes de consommation est le traitement du pétrole dans les raffineries, l'hydrocraquage représentant environ 50 % de la quantité totale d'hydrogène pur consommé. Il est utilisé pour éliminer les catalyseurs matériels tels que le soufre, l'azote ou les métaux nocifs, et pour conditionner le produit final.

#### II.3.1.2.Hydrocraquage

C'est l'autre traitement de base de pétrole.

#### II.3.1.3.Synthèse du méthane

L'hydrogène peut être utilisé pour produire du méthane à partir du CO et CO<sub>2</sub>.

Plusieurs technologies bien établies pour la méthanation catalytique du charbon et/ou du naphta, remontant aux années 1980 ou avant, utilisent la réaction du charbon et/ou du naphta avec l'hydrogène.

#### II.3.1.4.Production d'ammoniac

Ce processus agricole important, dans la mesure où l'ammoniac est utilisé en grande quantité dans les engrais, représente ~40% de l'utilisation mondiale d'hydrogène.

L'ammoniac est synthétisé par le procédé Haber-Bosch. Dans ce processus, l'azote et l'hydrogène réagissent dans un rapport de 1:3 à une température optimale entre 350-550°C et la pression optimum se 140-320 bar.

### II.3.1.5. Production de méthanol

Ce procédé représente 11% à la consommation mondiale d'hydrogène. L'hydrogène dans cette application est principalement utilisé en mélange dans le gaz de synthèse.

### II.3.1.6. Synthèse du kérosène et Diesel

Des mélanges complexes de molécules organiques synthétiques peuvent être produits, un peu comme synthèse de méthane et de méthanol.

### II.3.1.7. Production d'eau oxygénée

L'eau oxygénée, également connue techniquement sous le nom de peroxyde d'hydrogène, est principalement produit par le procédé d'auto-oxydation d'une alkylanthraquinone. Au cours de ce procédé, l'oxygène de l'air réagit avec du dihydroxyanthracène, pour former le peroxyde d'hydrogène.

### II.3.1.8. Autres utilisation de l'hydrogène dans l'industrie chimique

La synthèse de nombreux produits chimiques nécessite de l'hydrogène comme matière première.

Au cours de la chimie de synthèse, différents réactifs sont combinés avec l'hydrogène pour donner les produits souhaités. Nous juste quelques exemples :

- Les aldéhydes, des acides carboxyliques (acide maléique), des esters (huile, graisse) pour produire respectivement des alcools et plus spécifiquement du butane diol.
- Les composés insaturés pour produire des composés saturés, par exemple, l'hydrogénation peut transformer un alcène en alcane, un alcyne en alcène ou en alcane, un aldéhyde d'alcool primaire, une cétone en alcool secondaire et un nitrile en amine primaire, la glycérine en propylène glycol. L'hydrogénation des huiles alimentaires va être examinée plus bas.
- L'air pour produire l'eau oxygénée.
- Les aromatiques (phénol) pour produire des cycloalcanes (cyclohexanol).
- Les nitrites et nitrates pour produire les amines.
- Les précurseurs du polyuréthane, à savoir le MDI (diphényle méthane diisocyanate) et le TDI (toluène diisocyanate).
- La saturation des BTX (benzène toluène et xylène).

### II.3.1.9. Hydrogénation des huiles et des graisses alimentaires

L'hydrogénation modifie les températures des fusions et des solidifications des huiles et est généralement utilisée pour réduire l'instauration des triacylglycérides naturels. La saturation des graisses par hydrogénation est également utile dans les parfums et les cosmétiques.

### II.3.1.10. Traitement d'eau d'alimentation des chaudières

L'eau d'alimentation des chaudières et marmites industrielles peut être trop riche en oxygène. L'azote, le dioxyde de carbone et l'hydrogène peuvent être combinés pour réduire la teneur en oxygène de l'eau d'alimentation de la chaudière.

### II.3.1.11. Production de l'acier

Environ 10% de la production mondiale d'acier est réalisée par réduction directe du fer (DRI) en présence d'hydrogène.

### II.3.1.12. Production d'autres métaux

La réduction d'oxyde de quelques certains métaux autres que le fer se fait généralement à l'aide d'hydrogène, principalement les métaux rares.

- **Tungstène** : l'oxyde de tungstène chauffé réagit avec l'hydrogène pour former du tungstène et de l'eau.
- **Molybdène** : est également réduit par l'hydrogène. La réduction est généralement effectuée dans un four continu chauffé électriquement.
- **Nickel** : dans plusieurs raffineries hydrométallurgiques de nickel, une solution de sulfate ammoniacal de nickel est réduite en nickel dans un réacteur chauffé à 200°C, sous une pression d'alimentation d'hydrogène de 3MPa.

### II.3.1.12. Utilisation de l'hydrogène avec le CO<sub>2</sub>

- **Fabrication des protéines** : peuvent être synthétisées à partir de CO<sub>2</sub>, d'azote, d'hydrogène et d'eau dans des bioréacteurs.
- **Fabrication d'hydrocarbures et carburants** : deux types d'applications émergentes de l'hydrogène pour la conversion du CO<sub>2</sub>, d'autres types de molécules peuvent être produites à partir de CO<sub>2</sub> et d'hydrogène comme des polymères, des alcools, ou des biofertilisants.

## II.3.2. Usages énergétiques

### II.3.2.1. Les piles à combustibles

Une pile combustible est un système qui convertit directement l'énergie chimique de l'hydrogène en énergie électrique. Grâce à une compréhension approfondie des réactions chimiques, les électrons utilisés dans la réaction d'oxydoréduction sont dirigés directement vers les charges utiles à alimenter. En effet, la réaction chimique est contrôlée en injectant l'hydrogène et l'oxygène de part et d'autre d'une membrane.

### II.3.2.2. Les turbines à gaz

Certaines turbines à gaz de forte puissance, c'est-à-dire quelques MW spécifiques, et acceptant des mélanges gaz naturel/hydrogène ont été développées par de grands constructeurs.

Des turbines à gaz de petite capacité capables de fonctionner dans hydrogène, ou des turbines à gaz spécifiquement conçues pour utiliser de l'hydrogène, sont également développées par différentes installations.

#### **II.3.2.3.Les moteurs à combustions internes**

Les fabricants de moteurs stationnaires pour la cogénération commencent à proposer des modèles permettant l'utilisation de l'hydrogène pur ou de mélange du gaz naturel.

#### **II.3.2.4.Les chaudières industrielles à hydrogène et les brûleurs**

Des innovations ont lieu dans le domaine des chaudières qui permettent de déduire la différence de prix entre l'hydrogène et les combustibles.

L'industrie pétrolière développe depuis longtemps des brûleurs à l'hydrogène pour perturber les flux de sous-produits en raffinerie ou dans des usines pétrochimiques.

#### **II.3.2.5.Les applications de l'hydrogène dans les environnements résidentiels**

- **Chauffage résidentiel** : il existe plusieurs applications résidentielles de brûleurs et de chauffage utilisant de l'hydrogène pur ou ses mélanges.
- **Brûleurs de cuisinières domestiques** : les brûleurs des cuisinières domestiques peuvent être alimentés par un mélange de gaz naturel et d'hydrogène, d'hydrogène pur.

#### **II.3.2.6.Production de haute température pour des procédés industriels**

La combustion de l'hydrogène peut atteindre des températures très élevées, pouvant atteindre plus de 2000°C.

#### **II.3.2.7.Mobilité**

La mobilité est un secteur extrêmement important pour l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique.

### **II.3.3.Usages physiques**

#### **II.3.3.1.Procédé de découpage plasma**

Le procédé de découpage par le jet plasma est un exemple d'application où l'hydrogène gazeux peut intervenir. L'hydrogène est généralement utilisé en mélange avec d'autres gaz.

#### **II.3.3.2.Procédé de soudage**

L'hydrogène est le plus souvent employé comme gaz de protection du métal fondu, assurant une résistance optimale de la pièce à la corrosion grâce à ses propriétés réductrices.

#### **II.3.3.3.Fluide de refroidissement**

L'hydrogène liquide est donc utilisé pour la réfrigération très basse température de supraconducteurs. L'hydrogène apparaît comme un bon réfrigérant.

#### **II.3.3.4. Préparation de nanomatériaux de carbone**

Il existe plusieurs nanomatériaux de carbone dont la synthèse demande l'utilisation d'hydrogène, parmi lesquels les nanotubes de carbones et le graphène. Leur usage est en croissance.

#### **II.3.3.5. Fabrication du verre**

Des mélanges gazeux d'hydrogène et d'azote sont utilisés dans la production de verre flotté.

#### **II.3.3.6. Traitement thermique des pièces métalliques**

Pour donner à des pièces mécaniques en acier, aluminium ou autres alliages des propriétés supérieures, l'industrie métallurgique a fréquemment recours aux traitements thermiques. Le recuit, la nitruration, la carburation, la cémentation sont les principales opérations mettant en œuvre de l'hydrogène.

#### **II.3.3.7. Applications électronique**

Les procédés de fabrication de semi-conducteurs utilisent des gaz actifs et un flux de gaz porteur contenant de l'hydrogène de haute pureté pour produire des dispositifs semi-conducteurs. L'hydrogène est donc utilisé pour apporter différentes fonctions dans ces procédés.

#### **II.3.4. Usages médicaux et scientifique**

L'hydrogène est utilisé depuis longtemps dans le milieu médical et scientifique comme gaz d'étalonnage, pour le calibrage des instruments de contrôle ou d'analyse, ainsi que pour alimenter certains équipements ou dispositifs expérimentaux.

### **II.4 Le stockage de l'hydrogène**

L'hydrogène étant un gaz très léger son stockage est un défi à relever. Des moyens technologiques de stockage cryogénique ou haute pression sont nécessaires. En travaillant sur des solutions de stockage d'hydrogène, nous espérons faire progresser ce domaine à grande échelle. Car ce gaz est aussi une opportunité pour intégrer fortement les énergies renouvelables dans le mix énergétique [54].

#### **II.4.1 Stockage par compression**

Procédé qui consiste à maintenir sous pression su gaz dans des réservoirs plus ou moins résistants, est plus simple à mettre en œuvre que le stockage par liquéfaction, mais l'hydrogène obtenu est tout de même beaucoup moins dense que l'hydrogène liquide.

Ainsi, à une pression de 1 bar, la masse volumique de l'hydrogène liquide est de 71,1 kg/m<sup>3</sup> à 20 K, 0,0827 kg/m<sup>3</sup> à 1 bar pour l'hydrogène gazeux à 293 K, 14,49 kg/m<sup>3</sup> à 200

bars  $23,66 \text{ kg/m}^3$  à 350 bars. Par conséquent, pour obtenir une grande quantité d'énergie utilisable par mètre cube, il est nécessaire d'augmenter la pression de stockage et donc d'augmenter le travail de compression. Cependant, des pressions de stockage élevées entraînent une augmentation des contraintes appliquées au réservoir. D'ailleurs, la résistance de réservoir signifie une augmentation de son poids à vide, ce qui limite le poids supplémentaire d'hydrogène à stocker [43].

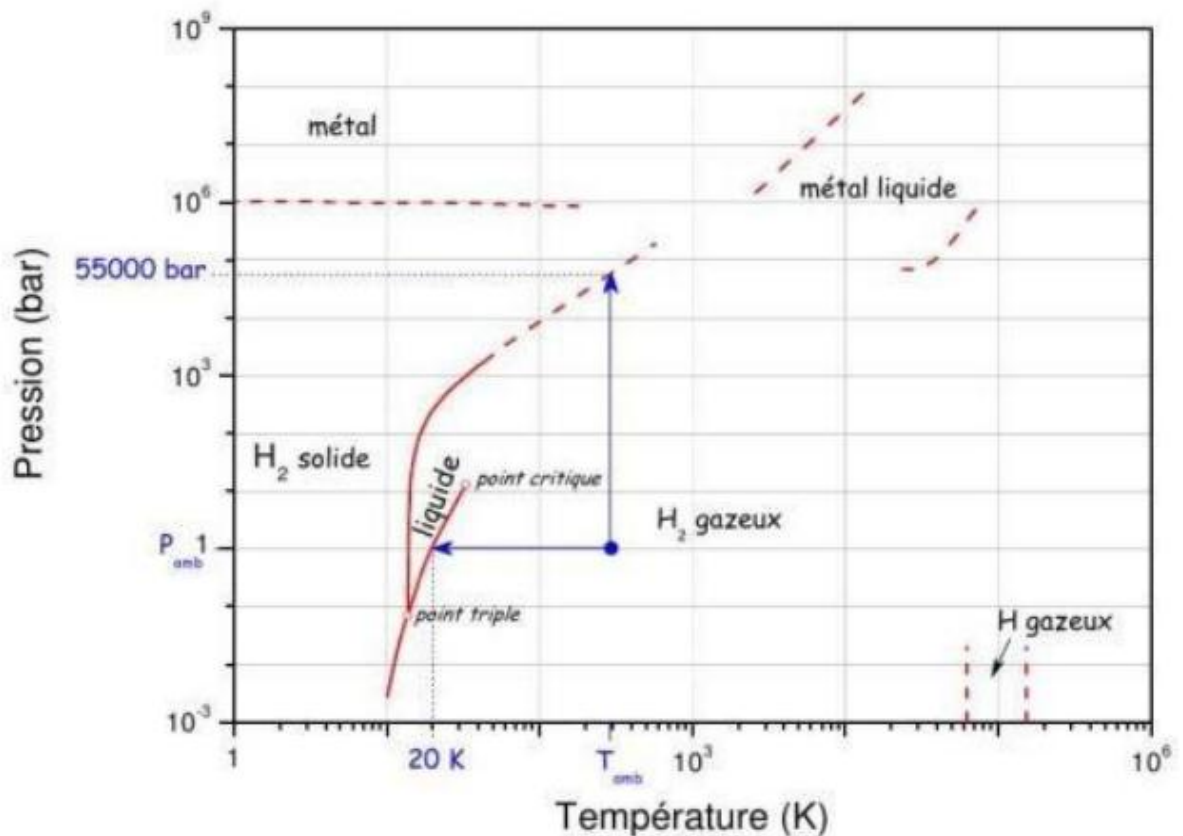


Fig. II.23: Diagramme de phase d'hydrogène [43].

#### II.4.2 Stockage liquide

La liquéfaction exploite le grand changement de densité entre les états gazeux et liquide (à la bonne température, la pression du liquide se rapproche de la pression atmosphérique).

La capacité volumétrique est importante, mais les températures extrêmement basses restent un problème majeur pour la technologie. De plus, l'énergie de liquéfaction n'est élevée.

Les avantages de cette méthode de stockage de l'hydrogène sont :

- Le réservoir nécessite moins d'espace qu'un réservoir sous pression.
- La farce est une technique maîtrisée par le regretté Professional service station.

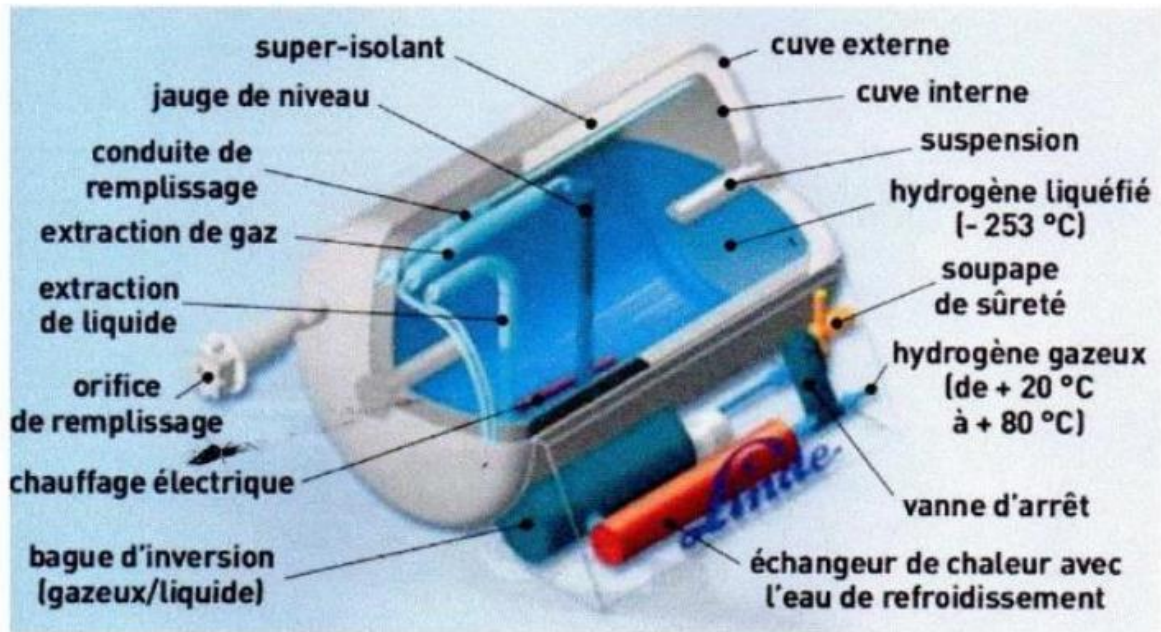


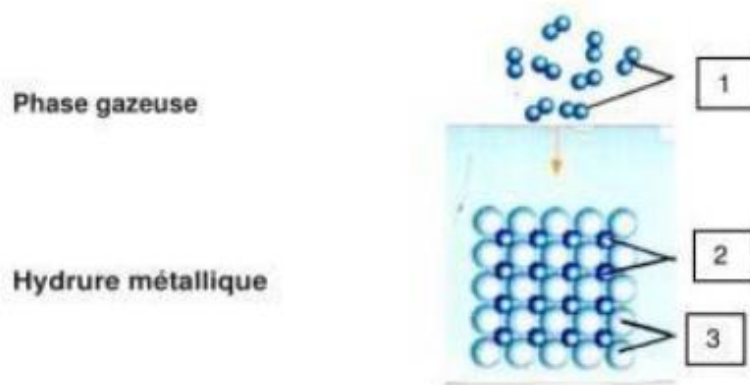
Fig. II.24: Schéma de structure d'un réservoir d'hydrogène liquide (LINDE) [43].

### II.4.3. Stockage solide

Le stockage de l'hydrogène sous forme solide est plus sûr que les méthodes traditionnelles de stockage par compression ou liquéfaction. Il se fait généralement à des pressions de l'ordre de 5 bars, bien inférieure à celles d'un gaz comprimé, et atteint une densité comparable à celle de l'hydrogène liquide à température ambiante. Il existe deux méthodes d'incorporation d'hydrogène dans les solides : la physisorption et la chimisorption. La physisorption de l'hydrogène par les solides implique des liaisons de type Van Der Waals. Elle correspond à l'augmentation de la densité de ce gaz à la surface du solide due à l'action des forces intermoléculaires. Cette adsorption augmente avec l'augmentation de la pression du gaz et devient plus importante avec la diminution de la température.

L'adsorption d'hydrogène se produit généralement sur des surfaces solides nanostructures, telles que les nano fibres et les nanotubes de carbone. Étant purement physique, il est complètement réversible. Elle diminue lorsque la pression diminue et/ou à température augmente. La chimisorption est la liaison chimique réversible de l'hydrogène à un solide. Une liaison métallique se forme entre l'atome d'hydrogène et le matériau.

L'hydrogène moléculaire est en effet absorbé par une variété de métaux et d'alliages métalliques. Le composé solide ainsi formé est un hydrure métallique.



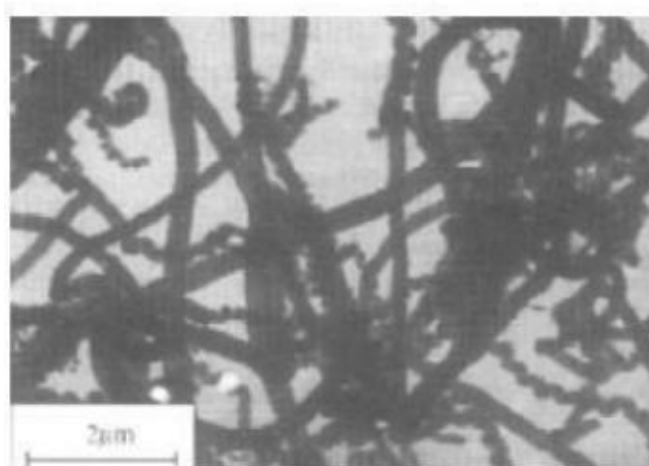
**Fig. II.25:**Modélisation de la chimisorption : 1-molécules d'hydrogène ; 2-atomes d'hydrogène liés aux atomes du métal ; 3-atomes du métal [43].

#### II.4.4. Le stockage par adsorption

Certains matériaux poreux ont la propriété d'adsorber efficacement les gaz. Ces matériaux peuvent être des structures carbonées ou des hydrures métalliques.

##### II.4.4.1. Stockage dans des structures carbonées

Ces structures sont constituées de cristallites graphitiques enchevêtrées pour former un réseau de pores de diamètre de l'ordre du nanomètre (figure II.7). Lorsqu'ils s'accumulent, les surfaces latérales des pores correspondent à une surface considérable de certaines à milliers de mètres carrés par gramme de charbon actif. C'est sur cette surface que les molécules d'hydrogène peuvent être adsorbées, diffusant à travers le réseau de pores qui forme.



**Fig. II.26:**Nano fibres avant le processus d'adsorption [43].

#### II.4.4.2. Stockage de l'hydrogène sous forme d'hydrures

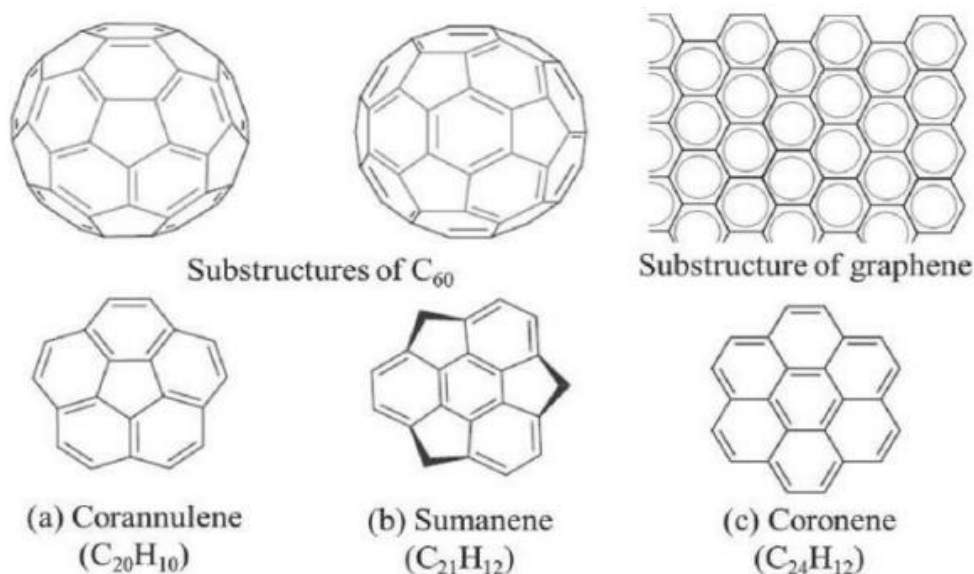
Certains métaux et alliages ont la propriété d'immobiliser de manière réversible l'hydrogène par une réaction exothermique pour former des hydrures solides.

Les variations de température et de pression permettent à l'équilibre de se déplacer. Certains hydrures métalliques sont disponibles dans le commerce et ne posent pas de problème lorsque le poids est pris en compte dans une bonne solution de stockage d'hydrogène.

#### II.4.4.3. Matériaux à base de carbone

Des matériaux comprenant des nanotubes, des nano fibres, des nanoscrolls, des buckybowls, des matériaux de charbon actif et des feuilles de graphène ont été analysés expérimentalement et théoriquement. Cependant, en raison de la faible interaction entre  $H_2$  et le carbone pur, ces matériaux n'ont pas une capacité de stockage suffisante pour une utilisation commerciale dans des conditions de fonctionnement ambiantes. Le réglage des matériaux à base de C pour améliorer l'interaction entre  $H_2$  et les absorbeurs, puis l'amélioration de l'adsorption physique de  $H_2$  est crucial pour le développement du stockage de l'hydrogène.

Les exemples les plus simples de tels systèmes sont le quadrannulène ( $C_{16}H_8$ ,  $C4v$ ), le corannulène ( $C_{20}H_{10}$ ,  $C5v$ ) et le sumanène. ( $C_{21}H_{12}$ ,  $C3v$ ), mais le corannulène est le plus petit fragment incurvé de  $C_{60}$  fullerène.



**Fig. II.27:** Composés organiques, buckminsterfullerene  $C_{60}$  et de graphite [43].

**Conclusion**

L'hydrogène continuera à jouer un rôle important dans le raffinage et la chimie. Du fait de sa combustion non polluante, certains voient également l'hydrogène comme un futur vecteur énergétique, à condition que sa production ne soit pas elle-même polluante.

Ainsi, les attentes de l'industrie portent avant tout sur une production propre et économiquement viable. Le stockage et la distribution de l'hydrogène sont deux points clés pour l'hydrogène en tant que vecteur énergétique. De même, si les enjeux de sécurité de l'hydrogène dans ce contexte industriel sont bien connus et maîtrisés, les futurs usages énergétiques de l'hydrogène pour le transport ou la cogénération posent de nouveaux enjeux de sécurité qu'il convient de prendre en compte [55].

## *Chapitre III*

## Introduction

L'hydrogène ( $H_2$ ) jouera un rôle clé dans la future société énergétique à faible émission de carbone. La production industrielle d'hydrogène implique des réactions chimiques et des étapes de purification. L'adsorption modulée en pression (PSA) est un procédé polyvalent capable de produire de l'hydrogène ultra pur (+99,99%) à partir de divers mélanges gazeux, ce qui donne lieu à la technologie de purification la plus répandue dans le monde. En particulier, le système PSA, doté de plus de six lits et d'une configuration de cycle complexe, s'est avéré maximiser la récupération de  $H_2$  et le débit de  $H_2$ , dépassant respectivement 90 % et  $265000Nm^3h^{-1}$  par train unique [56].

### III.1. Description de l'unité 900

#### III.1.1. Généralité [57]

L'unité de purification d'hydrogène (Unité 900) est conçue pour produire de l'hydrogène de haute pureté pour l'unité 500 et les unités 700, 701, 702, 703.

L'unité HPU se compose du compresseur de gaz d'alimentation, du package PSA, du compresseur des effluents gazeux. Le gaz riche en  $H_2$ , provenant de l'unité Magnaforming (unité 100) et de l'unité de Reforming catalytique (unité 103), est comprimé par le compresseur de gaz d'alimentation (900-K-51 A/B). Le procédé d'adsorption du package PSA exige une pression élevée (environ  $24kg/cm^2G$ ).

L'hydrogène de haute pureté est produit par le procédé d'adsorption d'écart de pression (PSA). Le PSA est basé sur les phénomènes d'adsorption physique, tandis que les composés très volatils avec une faible polarité, tel que représenté par l'hydrogène ou l'hélium, sont pratiquement non adsorbable par rapport aux molécules telles que  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $N_2$  et les hydrocarbures. Ainsi la plupart des impuretés dans un courant, contenant de l'hydrogène, peuvent être adsorbées sélectivement et des produits de haute pureté d'hydrogène peuvent être obtenus. L'hydrogène de haute pureté, conforme aux spécifications, est soutiré dans la ligne du produit hydrogène en tête des ballons d'adsorption actuellement en adsorption.

Les effluents gazeux, séparés du gaz riche en  $H_2$ , sont envoyés, à l'aide du compresseur des effluent gazeux (900-K-52A / B), au collecteur de gaz combustible.

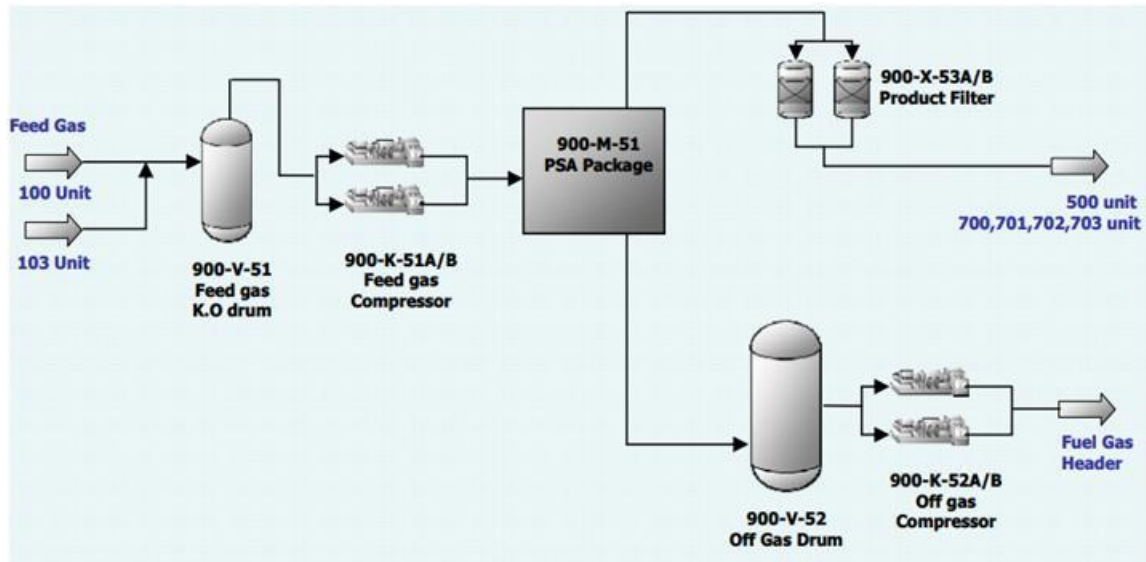


Fig. III28: l'unité 900 [57].

### III1.2.Base de conception

#### III1.2.1.Objectif du design [57]

L'unité HPU est installée en aval d'un Magnaformer (unité 100) et d'un Platformer (unité 103) qui peuvent mélanger leurs courants en toutes proportions. En outre, la charge du Magnaformer (unité 100) peut être mélangée en toutes proportions des deux différents courants RA1K et HBNS. Cette HPU est conçue pour produire  $12\,582\text{ Nm}^3/\text{h}$  d'hydrogène d'une pureté de 99,90% mol à partir d'une charge gazeuse de  $20\,256\text{ Nm}^3/\text{h}$  à un taux de récupération d'hydrogène de 88%. L'unité est capable de traiter le gaz d'alimentation, résultant de n'importe quel mélange à partir des charges de l'unité 100 et 103.

#### III1.2.2.Données principales du design [57]

Tab. III8: les données principales du design [57].

Capacité du gaz d'alimentation	$20\,256\text{ Nm}^3/\text{h}$
Pression du gaz d'alimentation	$24.3\text{ kg/cm}^2(\text{g})$
Taux de production	$12\,582\text{ Nm}^3/\text{h}$
Pression du produit	$23.8\text{ kg/cm}^2(\text{g})$
Pureté du produit	99.9 % $\text{H}_2$
Récupération d'hydrogène	88 %
Pression des effluents gazeux	$0.3\text{ kg/cm}^2(\text{g})$
Limite de réduction du débit (débit minimum)	20 %
Nombre de ballons d'adsorption	6

### III.1.2.3. Cas de fonctionnement & mode de process [57]

Pour une meilleure flexibilité de fonctionnement, le package PSA a été conçu pour les cas suivants :

**Tab. III.9:** le package du PSA pour une meilleure flexibilité [57].

RA1K-EOR 1140 kg/h Prod.	Cas 02 Design	Mode de 6 Adsorbeur
RA1K-SOR 1140 kg/h Prod.	Cas 01	Mode de 6 Adsorbeur
HBNS-SOR 790 kg/h Prod.	Cas 03	Mode de 6 Adsorbeur
HBNS-EOR 790 kg/h Prod.	Cas 04	Mode de 6 Adsorbeur
Flux400 18340Nm <sup>3</sup> /h Feed.	Cas 05	Mode de 6 Adsorbeur
RA1K-SOR+ Flux 400 1140 kg/h Prod.	Cas 06	Mode de 6 Adsorbeur
RA1K-EOR+ Flux 400 1140 kg/h Prod.	Cas 07	Mode de 6 Adsorbeur
HBNS-SOR+Flux 400 790 kg/h Prod.	Cas 08	Mode de 6 Adsorbeur
HBNS-EOR+Flux 400 790 kg/h Prod.	Cas 09	Mode de 6 Adsorbeur

Le design couvre le fonctionnement du package PSA avec 6 adsorbeurs. Dans le cas d'une défaillance de l'instrument du site, le programme de contrôle PSA met automatiquement l'adsorbeur défaillant hors service, assurant le fonctionnement continu de l'installation avec un nombre réduit d'adsorbeurs. Le nombre minimum d'adsorbeurs est de 4.

CAS 31 RA1K-EOR Mode de 5 Adsorbeurs.

CAS 32 RA1K-EOR Mode de 4 Adsorbeurs.

### III.1.2.4. Capacité de l'unité [57]

**Tab. III.10:** la capacité de l'unité [57].

	RA1K/SOR	RA1K/EOR	HBNS/SOR	HBNS/EOR
Débit, kg/hr (Max.)	1140	1140	790	790

L'alimentation de l'unité HPU sera un mélange de gaz riches en hydrogène disponible à partir de l'unité Magnaforming (U100) et de l'unité Platforming (U103). La disponibilité de gaz riches en hydrogène de l'unité 100 et de l'unité 103 sera tel que présenté dans le tableau 09.

**Tab. III11:** La disponibilité de gaz riches en hydrogène de l'unité 100 et de l'unité 103 [57].

Unité/Cas	U100 RA1K/ SOR U	RA1K/ EOR	U100 HBNS/ SOR	U100 HBNS/ EOR	U103*
Débit	(kg/hr)	20596	25299	19528	24596

Le taux d'alimentation de HPU sera, en conséquence, défini par l'entrepreneur EPC, en fonction de la quantité et de la qualité des gaz d'alimentation disponibles à partir des unités en amont et de la quantité d'hydrogène produit à partir de HPU.

### III1.2.5. Caractéristiques de l'alimentation

#### III1.2.5.1. Composition (mol %) [57]

La composition des flux d'alimentation provenant de l'unité 100 et de l'Unité 103 sera tel que représenté dans le tableau III 12.

**Tab. III13:** Caractéristiques de l'alimentation [57].

Composants	Unité 100				Unité 103
	RA1K- SOR	RA1K- EOR	HBNS- SOR	HBNS- EOR	Flux 400°
Hydrogène	80.06	70.26	84.05	75.51	74.59
Méthane	5.98	9.16	4.64	7.34	9.2
Ethane	5.51	8.40	4.29	6.79	8.55
Propane	4.29	6.47	3.32	5.28	5.32
Butane	2.64	4.04	2.25	3.46	2.03
Pentane	0.80	1.09	0.76	0.95	0.26
C <sub>6+</sub> (MW moy=89)	0.70	0.60	0.70	0.65	0.05
Eau	0.02	0.00	0.00	0.03	0.0
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Poids Mol	8.82	11.90	7.65	10.30	9.30

Unité 103 (Flux 400) La composition est fondée sur le Cas : 1 du PFD.

#### III1.2.5.2. Impuretés du gaz d'alimentation [57]

**Tab. III14:** Impuretés dans le gaz riche en hydrogène [57].

Composants :	Spécifications, ppmv, (max)
Chlorure d'hydrogène	2.0
H <sub>2</sub> S	5.0
COS	1.0

CO+CO <sub>2</sub>	Nil
Nitrogène	1.0

### III.1.2.6. Spécifications du produit [57]

Le produit d'hydrogène à partir de HPU aura les spécifications représentées dans le tableau III.15.

**Tab. III.16:** Spécifications du produit [57].

Composants	Spécifications
Teneur en hydrogène, mol% (min)	99.9
Chlorure, ppmv (max)	1.0
H <sub>2</sub> S, ppmv (max)	5.0
H <sub>2</sub> O, ppmv (max)	50
COS, ppmv (max)	1.0
CO+CO <sub>2</sub> , ppmv (max)	Nil
Azote, ppmv (max)	1.0
Hydrocarbures	Bilan

## III.2. La purification de l'hydrogène (procédé PSA)

### III.2.1. Définition du procédé PSA

L'adsorption par inversion de pression, appelée aussi adsorption à pression modulée (APM) ou PSA (en anglais Pressure Swing Adsorption) est un procédé de séparation de mélanges de gaz au cours duquel ont lieu alternativement l'adsorption d'un gaz par un solide ou un liquide à une pression donnée, puis sa désorption à une pression plus faible<sup>1</sup>.

Il consiste à retirer un gaz d'un mélange gazeux, en utilisant son affinité chimique et ses caractéristiques particulières vis-à-vis d'un matériau solide, l'adsorbant exposé à une oscillation de pression rigoureusement contrôlée. Une adsorption sélective se produit grâce à des capacités d'équilibre différentes (adsorbant d'équilibre) ou par des différences dans les taux d'absorption (adsorbant cinétique) [58].

### III.2.2. Description du procédé [57]

Le gaz d'alimentation de PSA est fourni par une unité Magnaforming et une unité de Platforming. Après compression, le gaz est refroidi et le liquide est séparé du gaz dans le coalesceur. Le courant de gaz comprimé et refroidi (2-phases) entre à l'étape 3 du Coalesceur du gaz d'alimentation, qui sépare la phase liquide (y compris le mince brouillard) de la phase

gazeuse. La première étape agit comme un coalesceur qui sépare le condensat liquide du gaz dans la chambre inférieure du ballon. La deuxième étape, les filtres du coalesceur, transforment le mince brouillard de vapeur (hydrocarbures) en forme de gouttelettes, qui descendent à la surface des cartouches filtrantes et elles sont recueillies dans la chambre supérieure ou inférieure du filtre coalesceur. Les petites gouttelettes peuvent être entraînées par le courant de gaz et elles sont retenues par la 3ème étape, le demister, en tête du ballon, où elles forment de plus grosses gouttes, et tombent et sont finalement recueillies dans la chambre supérieure du ballon. Le flux de gaz, quittant le coalesceur, ne contient plus aucun liquide ni de vapeurs d'hydrocarbures. Il est dirigé vers l'unité PSA pour la purification d'hydrogène. Afin d'éviter toute condensation ou formation de brouillard d'hydrocarbures, la tuyauterie de PSA est tracée à la chaleur. Le gaz saturé est acheminé vers l'unité PSA à une pression de  $24,3 \text{ kg/cm}^2 \text{ (g)}$  et une température de  $40^\circ \text{ C}$ . L'hydrogène produit à partir du Package PSA d'une pureté de 99,9% et à une pression de  $23,8 \text{ kg/cm}^2 \text{ (g)}$  est déchargé dans le collecteur d'hydrogène de la raffinerie. Les impuretés adsorbées ainsi que le gaz de purge sont homogénéisés dans le ballon des effluents gazeux à  $0,3 \text{ kg/cm}^2 \text{ (g)}$  et sont envoyés vers les compresseurs.

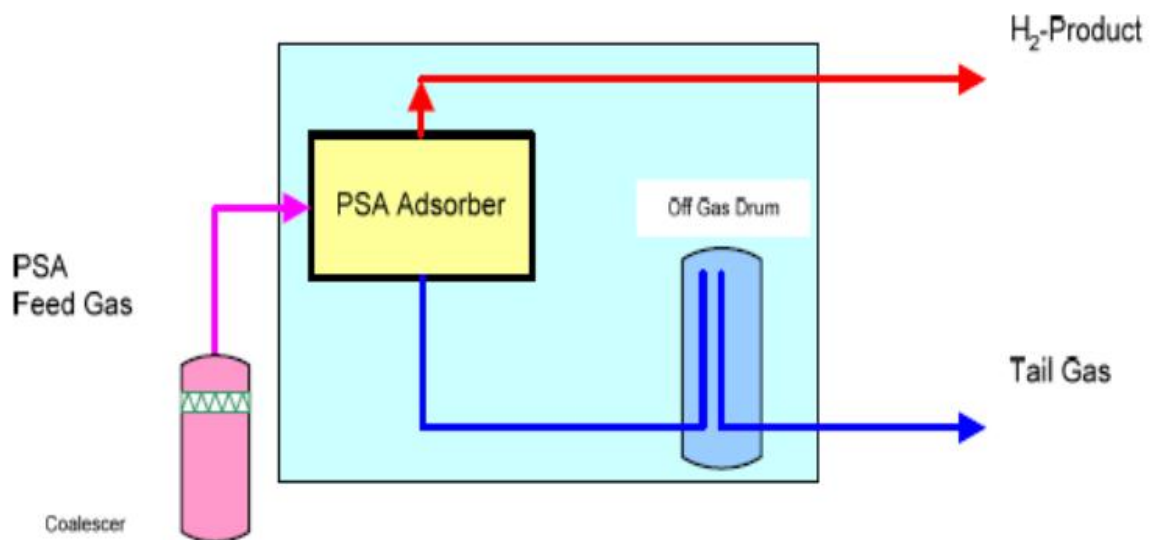


Fig. III.29: Diagramme du procédé de PSA [57].

### III.2.3. Procédé de base de PSA

#### III.2.3.1. Généralités [57]

Le procédé de PSA (pressure swing adsorption process) fonctionne entre deux niveaux de pression :

- L'Adsorption.
- La Désorption ou la Régénération.

### III.2.3.1.1. L'adsorption [57]

Le gaz d'alimentation brut s'écoule à travers l'adsorbant, dans le sens de bas en haut, jusqu'au sommet et les impuretés telles que le CO<sub>2</sub>, les hydrocarbures et le CO sont sélectivement adsorbés à la surface intérieure du matériau adsorbant. L'hydrogène purifié quitte l'adsorbant au sommet et il est évacué vers le collecteur de produit. Le procédé PSA apparaît extérieurement comme un procédé continu, intérieurement il est un procédé discontinu constitué d'un certain nombre de séquences qui fonctionnent en parallèle.

### III.2.3.1.2. La désorption (la régénération) [57]

Après le chargement pendant les séquences d'adsorption, l'adsorbant est régénéré en quatre étapes de base :

- L'adsorbant est dépressurisé à (Co-courant) une pression basse dans le même sens que le courant d'alimentation. La dépressurisation utilise l'hydrogène stocké dans l'adsorbant pour pressuriser ou pour purger d'autres adsorbants.
- L'adsorbant est dépressurisé à contre-courant des effluents gazeux (séquence de rejet) afin d'éliminer les impuretés de l'adsorbant.
- L'adsorbant est purgé à la pression des effluents gazeux avec l'hydrogène fourni par les adsorbants en séquences de purge ou par de l'hydrogène pur à partir du collecteur d'hydrogène afin de désorber les impuretés résiduelles de l'adsorbant.
- L'adsorbant est pressurisé, par étapes, à la pression d'adsorption avec de l'hydrogène fourni par les adsorbants en phase de dépressurisation ou par de l'hydrogène pur à partir du collecteur d'hydrogène.

### III.2.3.2. Cycles d'adsorption et de régénération [57]

En général, chaque adsorbant effectue un cycle PSA spécifique qui se répète de manière cyclique.

La phase de régénération elle-même est une chaîne de sous-phases qui consiste en :

- Transition de la haute pression à la basse pression : Expansion, purge d'alimentation et de rejet.
- Purge à basse pression.
- Transition de retour de basse pression à haute pression d'adsorption : Pressurisation Le procédé de séparation par adsorption avec une alimentation en produit continue est constitué d'un certain nombre de ballons remplis d'une matière adsorbante, de la tuyauterie d'interconnexion et de vannes de contrôle correspondantes. Pendant le fonctionnement, au

moins un adsorbant est en service à haute pression et il sépare les impuretés du courant de process pendant que les autres adsorbants sont en régénération.

La figure ci-dessous illustre le procédé de PSA. Elle montre les isothermes de l'adsorption qui décrivent la relation entre la pression partielle d'un composant et son chargement d'équilibre sur le matériau adsorbant à une température constante.

La charge de l'adsorbat =  $k.P^{1/n}$

Tel que :  $k$  et  $n$  sont des paramètres fonction de la température ainsi de la nature du gaz et de l'adsorbant [57].

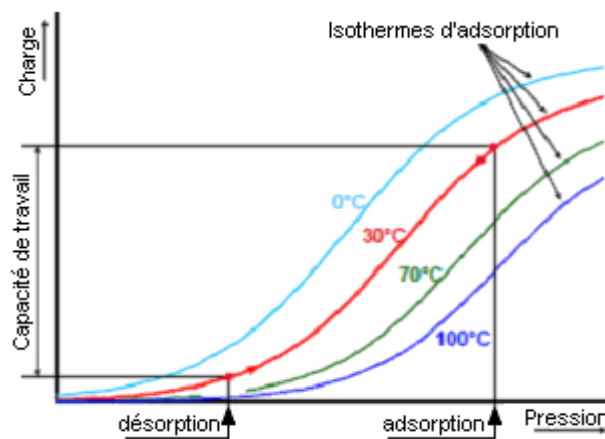


Fig. III30: Isothermes d'adsorption [59].

### III.2.3.3. Produit hydrogène [57]

L'hydrogène de haute pureté conforme aux spécifications est envoyé dans la ligne d'hydrogène à partir de la tête des ballons d'adsorption durant la phase adsorption. Sa pression est égale à la pression du gaz d'alimentation moins la perte de charge à travers le Package PSA.

### III.2.3.4. Effluents gazeux [57]

Le système des effluents gazeux effectue l'homogénéisation des variations de la composition, du débit et de la pression des effluents gazeux. Il se compose d'un ballon des effluents gazeux et de dispositifs de contrôle appropriés pour limiter les variations de débit, de pression et de poids moléculaire.

### III.2.3.5. Influence des conditions de process sur unité PSA [57]

La capacité du gaz d'alimentation du Package PSA est exprimée par la quantité de gaz d'alimentation qui peut être purifié dans les conditions de fonctionnement données. La récupération de H<sub>2</sub> est le chiffre exprimant le rendement en H<sub>2</sub> sur la teneur totale en H<sub>2</sub> du

gaz d'alimentation. Voici les conditions principales du procédé qui influent sur la capacité d'adsorption et de récupération :

- **Capacité du gaz d'alimentation par rapport à la pression d'adsorption**

La quantité de composants du gaz tels que CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>, etc. qui peut être chargée sur le matériau adsorbant augmente avec l'augmentation de la pression d'adsorption. La capacité d'adsorption est plus grande à haute pression et elle est moindre à basse pression

- **Récupération de H<sub>2</sub> par rapport à la pression d'adsorption**

La récupération de H<sub>2</sub> est en général plus élevée à haute pression d'adsorption et elle est plus basse à basse pression d'adsorption. L'influence de la pression d'adsorption est modérée.

- **Capacité du gaz d'alimentation par rapport à pression de désorption**

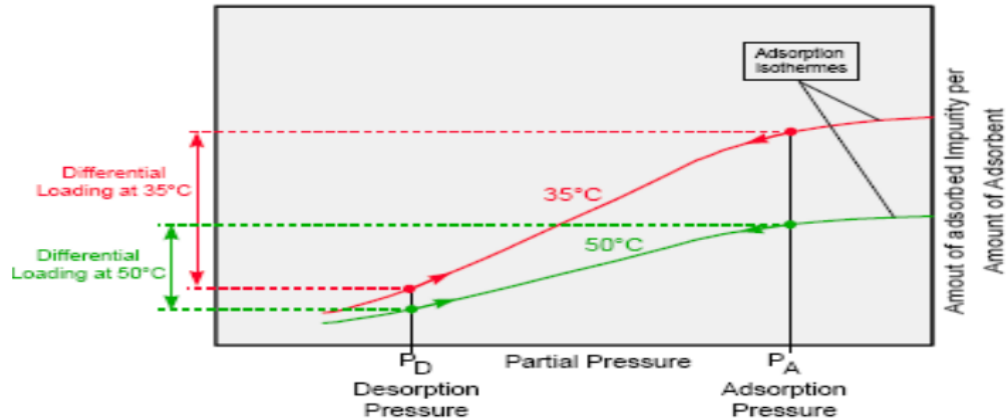
Comme un adsorbant chargé est régénéré en abaissant la pression, la meilleure régénération est réalisée à la pression de désorption la plus basse. Si la pression de désorption augmente, la charge résiduelle de l'adsorbant augmente aussi et, par conséquent, la capacité de l'adsorbant diminue.

- **Récupération de H<sub>2</sub> par rapport à la pression de désorption**

La récupération de H<sub>2</sub> est généralement plus élevée à basse pression et elle est plus basse à haute pression. Comme illustré par le diagramme ci-dessus, à basse pression de désorption, la capacité de l'unité est mieux exploitée et cela a un effet positif sur la récupération. L'influence de la pression de désorption est forte.

- **Capacité du gaz d'alimentation par rapport à la température d'adsorption et de désorption**

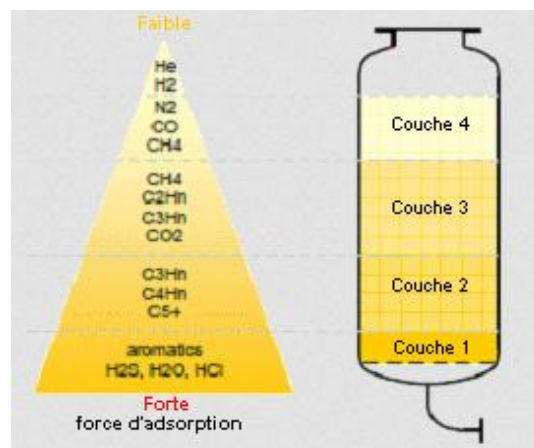
La capacité du gaz d'alimentation du matériau adsorbant diminue avec une température d'alimentation plus élevée, mais l'effet de la purge est meilleur à température plus élevée. La température optimale pour le process PSA est comprise dans l'intervalle de 20 °C à 40 °C. Des températures plus élevées sont permises, mais l'augmentation de température réduit la capacité d'adsorption. L'adsorption aux températures inférieures à 20 °C doit être évitée en raison de l'impact négatif des basses températures sur l'effet de purge. En augmentant la température, le gradient de l'isotherme d'adsorption diminue. Aux pressions d'adsorption et de désorption données, cet effet se traduit par une faible charge différentielle. La figure ci-dessous explique cet effet.



**Fig. III 31:** Capacité du gaz d'alimentation par rapport aux températures d'adsorption et de désorption [57].

### III.2.3.6. Composition du gaz d'alimentation

En général, une plus faible concentration de  $H_2$  et par conséquent une plus forte concentration des "impuretés" (= tous les composants à l'exception de  $H_2$ ) dans le gaz d'alimentation réduit la capacité globale de PSA (en  $Nm^3 / h$ ). Pour un procédé en continu, les impuretés adsorbées pendant la phase d'adsorption doivent être retirées du lit d'adsorption durant la phase de régénération. Cela signifie que les forces de liaison entre le composant d'impureté et l'adsorbant doit être suffisamment élevée pour l'adsorption à haute pression, mais aussi suffisamment faibles pour la désorption à basse pression. Pour éliminer toutes les impuretés en continu, les installations de PSA ont généralement un lit en couches et la couche inférieure (avec les plus faibles forces de liaison) supprime les composants les "plus lourds", et la couche supérieure supprime les composants "légers" :



**Fig. III32:** Adsorption des impuretés dans les différentes couches de l'absorbent [60].

Les impuretés peuvent être divisées en 2 groupes :

- **Groupe 1:**

CO, N<sub>2</sub>, Cl, C<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, He .Les impuretés qui ne peuvent pas provoquer une surcharge irréversible du matériau adsorbant.

- **Groupe 2:**

Tous les composants non répertoriés dans le groupe 1, en particulier : CO<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4+</sub>, H<sub>2</sub>O (vapeur).

### III.2.3.7.Pureté du produit

La capacité de l'adsorbant est toujours inférieure à une pureté du produit élevée et elle est plus élevée pour une pureté du produit faible. L'unité ne devrait jamais être exploitée avec des puretés du produit inférieures à la pureté minimale du design sans test par un spécialiste Linde, parce que cela peut conduire à la détérioration d'une ou de plusieurs couches de l'adsorbant.

### III.2.3.8.Les adsorbants

Les Adsorbants sont des matières solides avec une surface particulière au volume large, qui se compose essentiellement de la surface interne construit par les macropores, mésopores et micropores.

**Tab. III17:** les différents adsorbants utilisés [61].

Adsorbant	Surface interne particulière
Charbon actif	900-1400[m <sup>2</sup> /g]
Gel silice	300-800[m <sup>2</sup> /g]
Gel d'oxyde d'aluminium	300[m <sup>2</sup> /g]
Tamis moléculaire au carbone	400-600[m <sup>2</sup> /g]
Tamis moléculaire au Zéolite	700-1100[m <sup>2</sup> /g]

### III.2.4.Contrôle des paramètres du procédé PSA [57]

#### III.2.4.1.Pression du gaz d'alimentation

En fonction des conditions réelles du procédé, la pression d'alimentation est contrôlée comme suit:

- **Fonctionnement normal** : La pression du gaz d'alimentation se traduit par la pression du produit, contrôlée par le régulateur PIC-1302. Pendant le fonctionnement normal, la pression de H<sub>2</sub> se dirigeant vers les unités en aval est contrôlée par la PV-1301.
- **Consommation de H<sub>2</sub> trop faible** : La pression du gaz d'alimentation se traduit par la pression du produit, contrôlée par le régulateur de pression PIC-1302 du produit, ainsi qu'une perte de charge supplémentaire à travers PSA.

### III.2.4.2. Contrôle de la pression du procédé

En fonctionnement normal, la pression du process de PSA est contrôlée par le régulateur de pression du produit PIC-1302 afin de maintenir une pression constante du procédé PSA. Ce régulateur maintient également la pression dans PSA si la demande d'hydrogène est supérieure à la production d'hydrogène. Si la consommation d'hydrogène est inférieure à la production d'hydrogène, l'hydrogène en excès est envoyé vers la torche par le contrôleur du produit PIC-1302 afin de maintenir le débit des effluents gazeux et la composition inchangés. En fonctionnement normal, la vanne PIC-1302 est fermée.

### III.2.4.3. Température du produit

La température du produit dépend essentiellement de la température du gaz d'alimentation et de la performance du procédé. En fonctionnement normal, la température du produit est légèrement supérieure à la température du gaz d'alimentation. Le contrôle de la température n'est pas nécessaire.

### III.2.4.4. Pureté du produit

Les teneurs des composants suivants dans le produit hydrogène sont mesurées par l'analyseur en ligne. Le composant clé de l'impureté dans le produit PSA est le CH<sub>4</sub> et il est utilisé pour contrôler la pureté de PSA.

#### III.2.4.4.1. L'objectif du contrôle de la qualité

- Pour assurer la pureté requise de H<sub>2</sub>.
- Pour assurer le teneur spécifié en CH<sub>4</sub>.
- Pour protéger le matériau adsorbent d'une surcharge par des hydrocarbures lourds.

### III.2.4.5. Contrôle des effluents gazeux

Le système des effluents gazeux est utilisé pour homogénéiser les fluctuations de la composition des effluents gazeux, du débit et de la pression, causées par les différentes désorptions des impuretés lors des différentes étapes de la régénération (rejet et purge).

### III.2.5. Les avantages de l'adsorption modulée en pression de l'hydrogène

- Possibilité de produire de l'hydrogène H<sub>2</sub> ultra haute pureté (99,9 à 99,999 %) avec des taux de récupération élevés. Les conceptions de modules de processus standard facilitent la construction, réduisent les risques de planification et, en fin de compte, réduisent les coûts du projet.
- Performances du système sûres, fiables et garanties.

- Les systèmes PSA qui effectuent la séparation prévue à l'aide d'adsorbants éprouvés dans le commerce et capables d'éliminer plusieurs impuretés telles que le sulfure d'hydrogène, les hydrocarbures, les oxydes de carbone et l'eau des flux d'alimentation en H<sub>2</sub> bruts.
- Des équipes de projet expérimentées ayant le savoir-faire pour exécuter la portée du projet PSA à temps, et la compréhension des activités du projet pour l'intégration du système PSA avec les autres équipements de l'usine (compression, systèmes d'approvisionnement en H<sub>2</sub> produit, systèmes de combustible), les communications avec le contrôle de l'usine systèmes, les examens HAZOP et la fourniture de services consultatifs pour la construction et le démarrage de l'usine[62].

## Introduction

Dans le domaine de l'analyse et de la caractérisation des substances chimiques, l'analyse chimique de base, en particulier la détermination de la masse molaire, est cruciale pour l'identification des molécules. Il existe différentes manières de connaître la masse d'une molécule. Des méthodes plus anciennes applicables aux petites molécules telles que les méthodes colligatives (ébulliométrie, cryométrie, tonométrie, osmométrie) ainsi que des méthodes utiles appliquées dans le domaine de la chimie macromoléculaire sont discutées. Il s'agit de l'ultracentrifugation, de la viscosité, de la chromatographie d'exclusion stérique, des méthodes liées à la diffusion de la lumière [63].

## III.1. Généralités sur la chromatographie

### III.1.1. Définition

La chromatographie, méthode d'analyse physico-chimique, sépare les constituants d'un mélange (les solutés) par entraînement au moyen d'une phase mobile (liquide ou gaz) le long d'une phase stationnaire (solide ou liquide fixé), grâce à la répartition sélective des solutés entre ces deux phases. Chaque soluté donc soumis à une force de rétention (exercée par la phase stationnaire) et une force de mobilité (due à la phase mobile). L'origine du mot chromatographie vient peut-être de la séparation des composés colorés physique chroma (κρῶμα) en grec, signifie couleur et graphein signifie écrire.

- Phase : toute partie homogène d'un système, trois états physiques d'une phase : liquide, gazeuse et solide.
- La séparation de solutés se réalise entre deux phases :
- Une phase stationnaire, par définition immobile ; choisie pour sa grande affinité pour les divers solutés.
- Une phase mobile qui entraîne les divers solutés, en fait, les solutés se partagent entre la phase stationnaire et la phase mobile.
- La séparation des composants entraînés par la phase mobile, résulte soit leur adsorption et de leur adsorption successive sur la phase stationnaire, soit leur solubilité différente dans chaque phase.
- L'échantillon contenant une ou plusieurs espèces est entraîné par un courant de phase mobile (liquide, gaz ou fluide supercritique) le long d'une phase stationnaire (papier, gélatine, silice, polymère, silice greffé etc.); chaque espèce se déplace à une vitesse propre dépendant de ses caractéristiques et de celles des deux phases.

- Cette technique d'analyse chimique peut être couplée à un détecteur en vue d'une analyse qualitative ou quantitative du milieu [64].

### III.1.2.Principe

Dans toute méthode chromatographique, les séparations sont fondées sur la distribution des solutés entre deux phases non miscibles, l'une fixe dite phase stationnaire, l'autre en mouvement dite phase mobile (figure III.33). De la sorte, l'opération de partage des espèces à séparer entre les deux phases se trouve répétée automatiquement un très grand nombre de fois pour chaque espèce de manière continue permettant ainsi l'exploitation de différences minimales du coefficient de distribution des espèces entre les deux phases. Alors que la phase mobile tend à entraîner les espèces à séparer dans son mouvement, la phase stationnaire tend à les retarder, d'autant plus fortement que les interactions mises en jeu sont plus intenses, nombreuses et plus énergétiques ; il en résulte que les analyses ont, pour la plupart, des vitesses de déplacement différentes et inférieures à celle de la phase mobile, d'où la notion de rétention et la possibilité de séparations. Couplé à un système d'injection des échantillons à analyser et à un système de détection en continu au sein d'un chromatographe, un tel système de séparation permet des analyses fines d'une grande qualité dans la mesure où les différents constituants des mélanges sont des développements technologiques récents ont mené à des appareils entièrement automatique pilotés par microprocesseur [65].

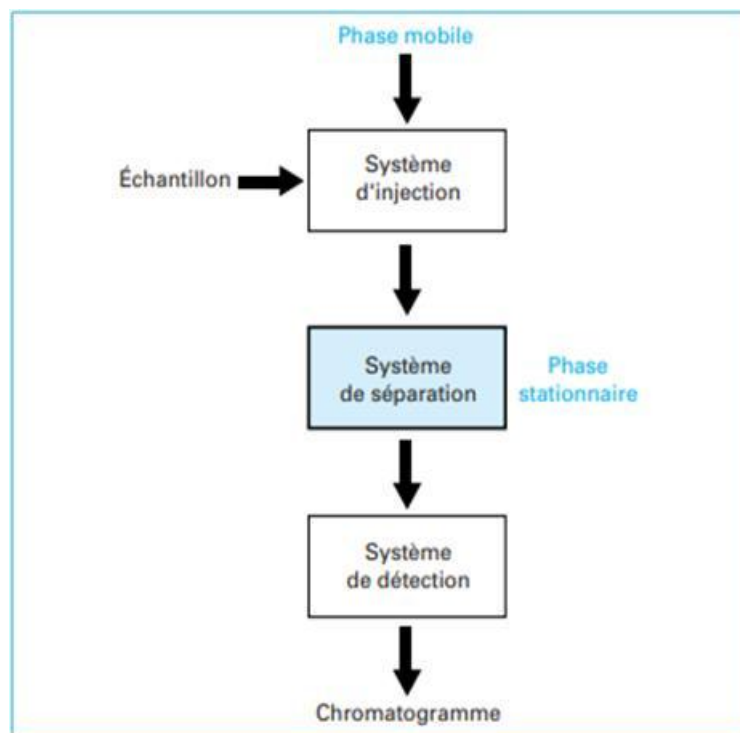


Fig. III.34: schéma d'un système chromatographie [65].

### III.1.3. Classification des techniques chromatographiques

#### III.1.3.1. Selon la nature de la phase mobile

- ✓ La chromatographie sur couche mince (CCM ou TLC en anglais) : est une chromatographie dans laquelle les solutés restent en contact avec la phase mobile et la phase stationnaire durant la même période de temps [66].
- ✓ La chromatographie en phase gazeuse (CPG ou GC en anglais) : également appelée CPV (chromatographie en phase vapeur) : La phase mobile est un gaz, dit gaz vecteur, et les solutés sont introduits sur la colonne directement s'il s'agit d'un échantillon gazeux ou après volatilisation dans la chambre d'injection chauffée s'il s'agit d'un échantillon liquide (éventuellement après dilution ou dissolution dans un solvant adéquat) [65].
- ✓ La chromatographie en phase liquide (CPL ou LC en anglais) : la phase mobile est constituée d'un solvant pur ou le plus souvent d'un mélange plus ou moins complexe de solvants de grande pureté ; elle est introduite sur la colonne à débit constant par un système de pompage [62].
- ✓ La chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP ou HPLC en anglais) : cette technique est basée sur la migration progressive des composants dans une colonne analytique, supportant les hautes pressions, avec des vitesses moyennes différentes [67].

La chromatographie en phase supercritique (CPS ou CFC en anglais) : la phase mobile est un fluide supercritique, c'est-à-dire porté au-delà des coordonnées en séparés avant d'être déterminés quantitativement (figure III.35).

- ✓ pression et température du point critique, point à partir duquel il n'existe plus de frontière définie entre les états liquide et gazeux.

#### III.1.3.2. selon la nature des phénomènes [64]

- ❖ **la chromatographie de partage** : C'est une chromatographie liquide-liquide. La phase stationnaire est un liquide fixé sur un support inerte (ex. : de l'eau sur la cellulose d'un papier). Cette chromatographie est ainsi dénommée car elle est basée sur le partage du soluté dans les deux phases liquides.
- ❖ **La chromatographie d'exclusion** : On l'appelle également chromatographie d'exclusion diffusion, tamisage moléculaire, gel-filtration ou perméation de gel. La phase stationnaire est un solide poreux : les grosses particules sont exclues de la phase fixe, en revanche, les petites particules incluses diffusent dans les pores du gel.
- ❖ **La chromatographie d'adsorption** : C'est une chromatographie liquide-solide. La phase stationnaire est un adsorbant solide polaire.

- ❖ **La chromatographie d'adsorption en phase inverse** : C'est une chromatographie liquide solide dans laquelle la phase stationnaire est apolaire.
- ❖ **La chromatographie sur échangeurs d'ions** : La phase stationnaire est un échangeur d'ions constitué par une résine porteuse de groupements ionisés négativement ou positivement, exerçant des interactions de type électrostatique avec les solutés ioniques du milieu.
- ❖ **La chromatographie d'affinité** : La phase stationnaire est un support macromoléculaire chimiquement inerte, sur lequel est greffé un effecteur qui présente une affinité biologique (bioaffinité) pour un soluté de l'échantillon à analyser (affinité enzyme-substrat, ligand récepteur, antigène-anticorps).

### III.1.3.3. Selon le support de la phase stationnaire

- **La chromatographie sur colonne** : (regroupant notamment HPLC et CPG) : la phase stationnaire est dans un tube étroit et la phase mobile progresse par gravité ou différence de pression.
- **La chromatographie planaire** : (qui recouvre CCM et chromatographie sur papier) : La phase stationnaire est sur la surface d'un support plat (CCM) ou dans une feuille de cellulose poreuse (chromatographie papier) et la phase mobile se déplace par capillarité ou par gravité.

Dans le premier cas, l'analyste exploite les différences de vitesses de déplacement des différentes espèces en déterminant le temps mis par chacune pour parcourir une longueur égale à celle de la colonne (les solutés sont injectés en mélange à une extrémité de la colonne et détectés à l'autre) : on étudie la distribution isoplane des espèces (c'est-à-dire à distance parcourue fixée).

Dans le second cas, l'analyste exploite ces mêmes différences en termes de distance parcourue par chaque espèce à temps de développement donné : quand le « front » de solvant a parcouru une distance fixée, on repère la position de chaque soluté, par révélation par un système adéquat et on détermine le rapport des vitesses de déplacement (rate factor) que l'on identifie comme étant identique à celui des distances parcourues ; on étudie la distribution isochrone (c'est-à-dire à temps de développement constant) [65] .

## III.2. La chromatographie en phase gazeuse (CPG ou GC)

### III.2.1. Historique

Depuis plusieurs décennies la chromatographie est connue et appliquée comme technique analytique. Cependant, un nouveau membre est récemment entré dans la famille des méthodes chromatographiques : la chromatographie des gaz, qui a pris une importance supérieure à tous

les autres et qui représente certainement le plus grand progrès du domaine de la chimie analytique de ces vingt dernières années. La naissance de la chromatographie des gaz comme méthode analytique remonte à 1952 avec l'ouvrage classique de MARTIN sur la détermination de mélange d'acide gras. Les principes théoriques fondamentaux furent toutefois décrits par MARTIN lui-même, plus de dix ans avant. Au cours de ces derniers, la chromatographie en phase gazeuse a été largement employée dans tous les secteurs de l'industrie et des laboratoires de recherche ; ceci vient aussi du fait que l'appareillage nécessaire à son application a subi un processus de perfectionnement rapide et continu.

### III.2.2. Définition

La chromatographie en phase gazeuse CPG est une méthode de séparation dont les principes généraux sont les mêmes que ceux énoncés pour la chromatographie en générale, c'est-à-dire fondés sur la migration différentielle des constituants du mélange à analyser au travers d'un substrat choisi. La particularité du procédé est d'opérer en tonalité sur des produits volatilisés, ce qui implique de maintenir une température minimale convenable, mais sans qu'il y ait volatilisation du substrat, et de travailler en circuit étanche aux gaz.

On distingue selon la phase stationnaire:

- **Chromatographie de partage** : La chromatographie gaz-liquide : la phase stationnaire est un liquide immobilisé sur un support solide par imprégnation ou par greffage.
- **Chromatographie d'adsorption** : La chromatographie gaz-solide : la phase stationnaire est un solide poreux, réservé à l'analyse de mélanges de gaz ou de liquides à bas points d'ébullition.

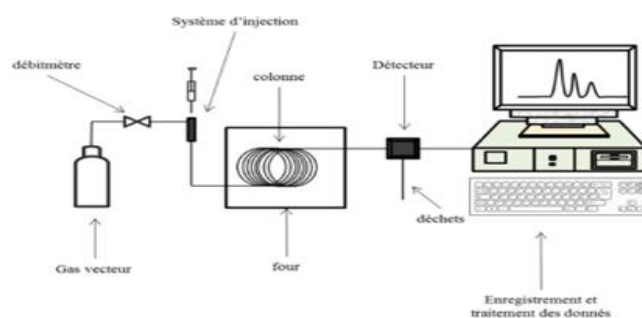
### III.2.3. Principe de la technique et appareillage

En CPG : Le mélange à analyser est vaporisé par chauffage à l'entrée d'une colonne chromatographique qui subit une montée en température progressive. Cette dernière, placée dans un four thermostaté, est un tube de faible section enroulé sur lui-même et contenant la phase stationnaire. Puis le mélange est transporté à travers la colonne à l'aide d'une phase mobile (ou gaz vecteur tel que hélium, azote, argon ou hydrogène) qui balaie en permanence la colonne. Les différentes molécules du mélange vont se séparer et sortir de la colonne les unes après les autres après un certain temps qui est fonction de l'affinité de la phase stationnaire avec ces molécules. On obtient un chromatogramme qui représente la distribution des molécules composant l'échantillon en fonction de leur point d'ébullition, sur une échelle de temps, appelé temps de rétention. Le temps de rétention est caractéristique d'un composé sur une colonne donnée. Les composés les plus légers apparaissent en début de chromatogramme dans les

premières minutes, les plus lourds à la fin. Le signal du détecteur est proportionnel à la quantité de composés présents. L'appareillage employé pour effectuer la séparation est un chromatographe dont (figure III.36) présente schématiquement les principaux éléments.



(a)



(b)

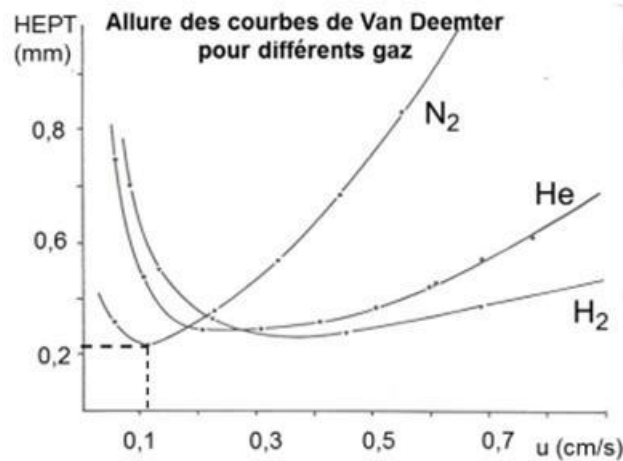
**Fig. III.37:** (a) et (b) photo et schémas d'un appareil de chromatographie phase gazeuse [64].

### III.2.3.1. Gaz vecteur

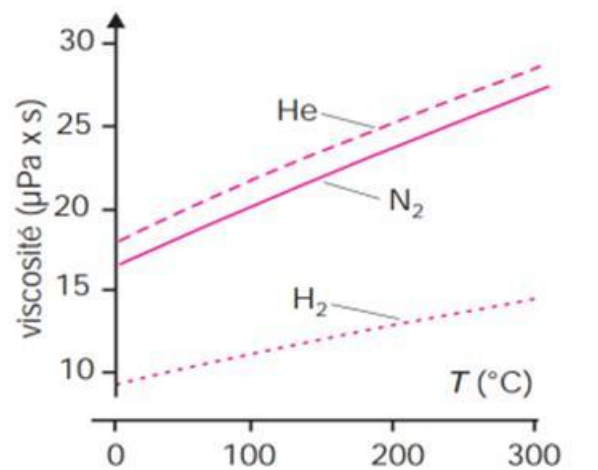
L'élution est assurée par un flux de gaz inerte appelé gaz vecteur ou porteur (phase mobile). Le gaz vecteur « phase mobile ou gaz porteur » doit répondre à certains critères :

- Il doit être inerte chimiquement vis-à-vis de substances à chromatographie (il ne doit pas réagir avec les constituants du mélange à séparer). C'est pourquoi on utilise le plus souvent l'hélium, de l'argon, de l'azote et de « l'hydrogène ».
- Il doit avoir une très grande pureté, il ne doit pas contenir, entre autres des traces d'eau ou d'oxygène souvent préjudiciables aux phases stationnaires.
- Il doit avoir une très faible viscosité. La viscosité ou le débit de gaz ont une influence sur la dispersion dans la colonne (équation de Deemter), donc sur l'efficacité et la sensibilité de la détection.
- Le choix du gaz vecteur est conditionné par l'efficacité de la séparation et la sensibilité du détecteur.
  - Catharomètre :  $N_2$ ,  $H_2$ , He.
  - Capture d'électron :  $N_2$  ou  $H_2$ .
  - ionisation de flamme :  $N_2$ .

Il n'y a pas d'interaction entre le soluté et la phase mobile en CPG.



**Fig. III.38:** Courbes de Van Deemter pour l'azote, l'hélium et l'hydrogène[64].



**Fig. III.39:** variation de la viscosité des trois gaz [64].

Les courbes de Van Deemter,  $H = f(u)$ , montrent : L'efficacité en fonction de la nature et de la vitesse linéaire du gaz vecteur. Ces courbes typiques de van Deemter montrent que l'H<sub>2</sub> est parmi ces 3 gaz celui qui permet les séparations les plus rapides à performances égales. Noter l'augmentation de la viscosité de ces gaz en fonction de la température. Malheureusement l'hydrogène est un gaz dangereux présentant des risques d'explosion. Pour ces raisons de sécurité, c'est l'hélium qui en général utilisé.

### III.2.3.2. Système injection

Le mélange à introduire dans un chromatographe, sans interrompre le flux gazeux, peut être sous forme d'un gaz, d'un liquide ou quelquefois même d'un solide, pourvu que, dans ces deux derniers cas, la vaporisation totale soit assurée de façon aussi instantanée que possible. On va donc dessiner des systèmes d'injection accomplissant toutes ces fonctions.

Le système d'injection joue plusieurs rôles, que l'échantillon se trouve sous forme solide, liquide ou gazeux:

- Rôle d'interface qui permet d'introduire l'échantillon dans le chromatographe
- Rôle de système de vaporisation (dans le cas d'un échantillon liquide ou solide)
- Rôle d'organe de transfert dans la colonne chromatographique.

Le choix de l'injecteur est dicté par le type de colonne utilisée (remplie ou capillaire) et par la nature des produits à séparer (leur résistance à la décomposition lorsqu'ils sont soumis à de hautes températures).

Il y'a plusieurs mode d'injections :

#### A. Injection par vaporisation directe

L'introduction du mélange se fait par l'intermédiaire d'une micro seringue dont le volume varie généralement 1 à 10 $\mu$ L et dont l'aiguille a un diamètre de l'ordre de 0,15 mm à travers un diaphragme, ou septum, en élastomère dans une chambre à vaporisation instantanée située au sommet de la colonne. La chambre d'injection est habituellement maintenue à environ 50°C au-dessus du point d'ébullition du constituant le moins volatil de l'échantillon.

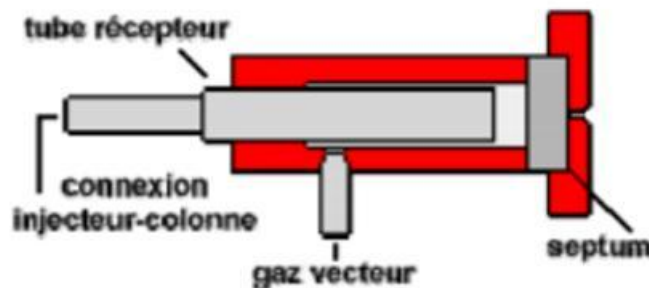


Fig. III40:injection avec vaporisation directe à chaud [64].

#### B. Injection « split/splitless »

Les systèmes d'injection pour colonnes capillaires sont:

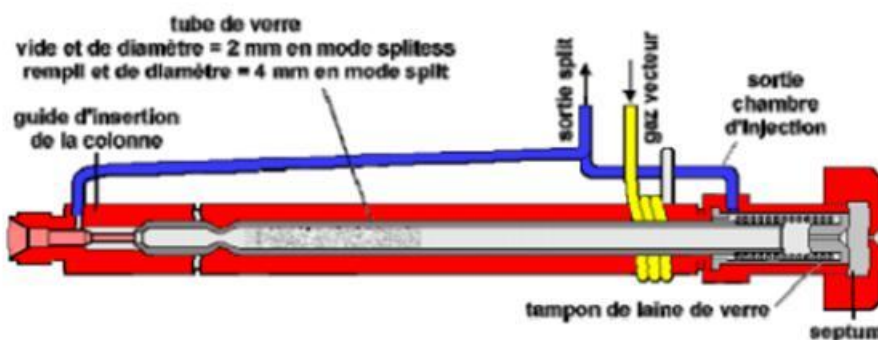
- les diviseurs d'entrée ou splitter (split).
- le splitless.

Il s'agit d'injecteurs pouvant fonctionner suivant deux modes, avec ou sans division (encore appelés split ou splitless).

- En mode split, le gaz vecteur arrive avec un grand débit dans la chambre de vaporisation ; une vanne de fuite sépare le courant gazeux en deux parties dont la plus petite est la seule à pénétrer dans la colonne. Seulement 1% de l'échantillon injecté passe réellement sur la

colonne. L'autre partie (99%) s'échappe par un système de fuite. Ce mode est utilisé dans le cas des colonnes capillaires à faible débit. L'inconvénient de ce mode d'injection est l'évaporation sélective des composés les plus volatils avec modification de la composition réelle de l'échantillon injecté.

- Le mode splitless ; la solution injectée est volatilisé puis entraîné dans les premières spires de la colonne capillaire où elle se condense. L'injecteur est ensuite balayé par le gaz vecteur qui élimine l'excès de solvant. Ce procédé est réservé aux échantillons très dilués.



**Fig. III41:** Injecteur split / splitless du modèle 8310 de la compagnie Perkin-Elmer [64].

### C. Injection à froid suivie d'une brusque montée de la température

Cette méthode est utilisée lors de la séparation de substances très fragiles. Cette technique permet la condensation à l'entrée de la colonne de produits qui ne supportent pas les hautes températures des injecteurs conventionnels. Une fois l'injection faite, la température de l'injecteur est très rapidement élevée de façon à ne chauffer les substances injectées que sur un temps beaucoup plus court que celui passé dans l'injecteur à chaud.

#### III.2.3.3. La température

On adopte généralement une température légèrement supérieure au point de vaporisation du constituant le moins volatil. D'un point de vue technique, la colonne est maintenue dans un four à bain d'air thermostaté.

#### III.2.3.4. Four

le four est une enceinte thermostatée dans laquelle se trouve la colonne possédant un système de ventilation. Au lieu de maintenir la température constante on peut l'astreindre à suivre une loi de variation donnée, généralement linéaire, pour obtenir une chromatographie à température programmée.

### III.2.3.5. Colonne

On distingue trois types de colonnes :

a) **Colonne remplie (à garnissage)** : Existant depuis les débuts de la CPG, elles sont faites avec des tubes spiralés 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, inerte et stable à température élevée, imprégné de 5 à 20% de phase stationnaire (Figure III.42 et III.43). Le support le plus utilisé est la terre de diatomées (silicates fossiles).

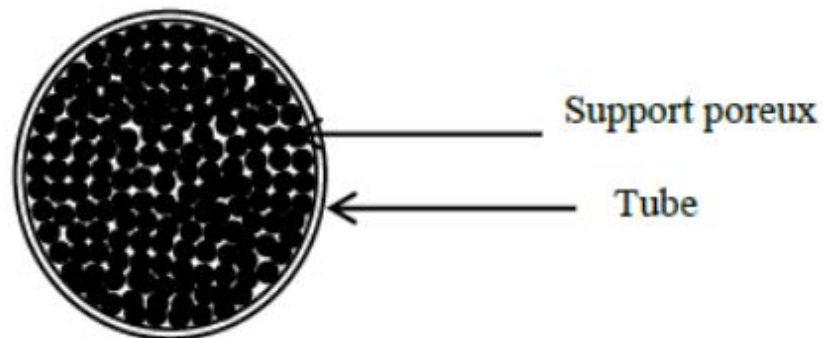


Fig. III.44: Colonnes remplies [64].

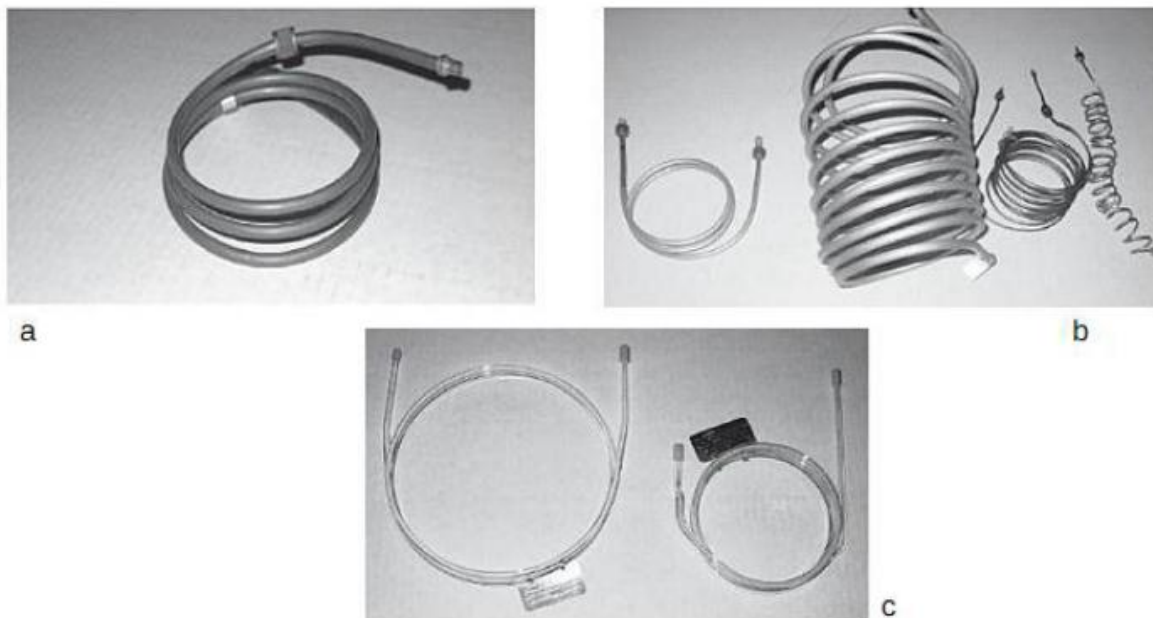
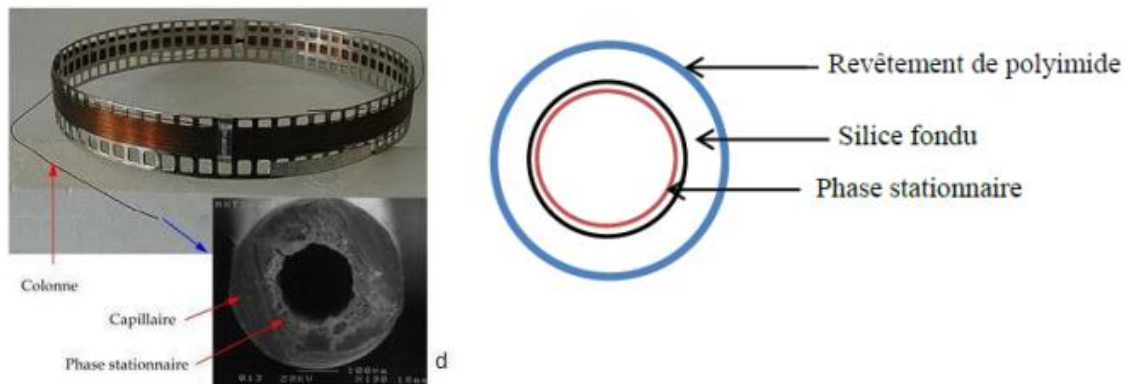


Fig. III.45: Photo colonnes remplies a) Cuivre; b) Aluminium ;c) Verre [64].

### b) Colonne à capillaire

Les colonnes capillaires ont un diamètre interne variant entre 0,05 et 0,35 mm et une longueur comprise entre 10 et 50 m enroulées en spirale. 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 déposée ou greffée sur la paroi interne de la colonne (sur la figure III.46 on observe la phase stationnaire déposée sur le métal). La faible quantité de phase stationnaire permet des analyses rapides mais impose l'injection d'une  $\mu\text{l}$  < quantité très faible d'échantillon.



**Fig. III.47:** photo et schéma d'une colonne capillaire et microphotographie électronique à balayage de son extrémité [64].

### c) Colonne semi-capillaire

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. Elles remplacent, à l'heure actuelle, les colonnes à remplissage sur les chromatographes anciens, tout en conservant les mêmes injecteurs et détecteurs. Elle supporte l'injection d'une quantité plus grande d'échantillon qu'une colonne capillaire mais la résolution est moins bonne (plus le diamètre d'une colonne est faible, meilleure est la résolution). La colonne, enroulée sous forme hélicoïdale, est reliée à l'injecteur à l'une de ses extrémités et au détecteur à l'autre.

#### III.3.2.6. Phase stationnaire

Les phases stationnaires les plus courantes, classées par ordre de polarité croissante et leurs noms commerciaux sont :

- **Phases apolaires 100%** : méthyle silicone, méthyl-phényl ou compositions diverses.
- **Phases peu polaires** : méthyle phényle silicone, sont de polarité moyenne.
- **Phases polaires** : Ce sont des dérivés de glycols, utilisés pour séparer les molécules de forte polarité.

### III.3.2.7. Les systèmes détecteurs

#### ✚ Détecteur à conductivité thermique (DCT) ou catharomètre

Le DCT est le détecteur le plus répandu aux débuts de la chromatographie en phase gazeuse, c'est un appareil à réponse universelle, mais relativement peu sensible. Il est fondé sur une comparaison continue entre le flux de chaleur emporté par le gaz vecteur pur et le flux de chaleur emporté par le gaz vecteur chargé des molécules de soluté. Ces flux de chaleurs sont produits par des thermistances, parcourues par un courant continu de tension fixe, dans une enceinte thermostatée avec précision. Les thermistances sont montées en pont de Wheastone et celui-ci permet de suivre l'évolution du courant en fonction de la variation des résistances consécutive aux variations de température autour des filaments. Un galvanomètre ou un potentiomètre enregistreur suivent le courant dans le pont. Le catharomètre présente l'avantage de ne pas détruire les substances analysée. Mais son principal inconvénient provient de sa faible sensibilité (de l'ordre du microgramme).

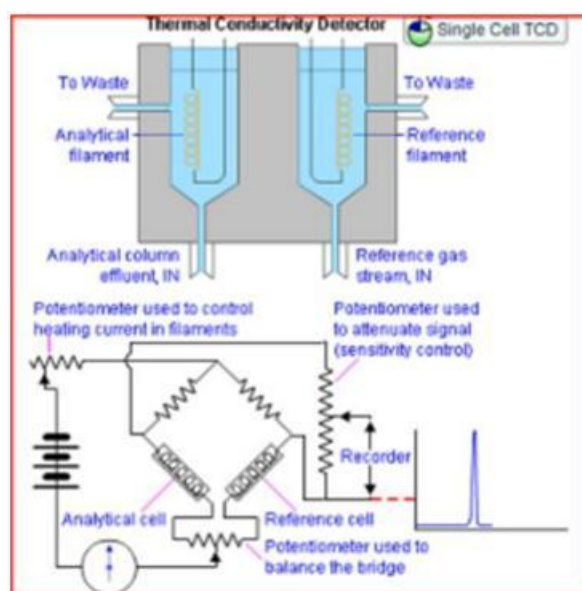


Fig. III48: Détecteur à conductivité thermique (DCT) [64].

#### ✚ Détecteur à ionisation de flamme (FID)

Un des détecteurs le plus répandu est le détecteur par ionisation à flamme (en anglais: FID). Les effluents à la sortie de la colonne sont brûlés dans une flamme alimentée par un mélange hydrogène-air. La combustion des composés organiques produit des ions qui sont collectés par une électrode entourant la flamme.

Les composés organiques se dégradent et génèrent les radicaux hydrogèneux-carboné qui vont s'oxyder et formé des cations, ces ions 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, à l'aide d'un système informatique nous obtenons un chromatogramme.

En sortie de la colonne les molécules arrivent dans la flamme ce qui entraîne la formation des radicaux:  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{C}$ .

L' $\text{O}_2$  et le  $\text{H}_2$  contenu dans la flamme forment des espèces excités ( $\text{O}_2^*$ ,  $\text{OH}^*$ ), la réaction entre les deux espèces produit des cations du a la perte de l'électron, ces cation sont collecté d'un électrode. La réponse du détecteur FID est proportionnelle à la masse du soluté qui passe dans le brûleur.

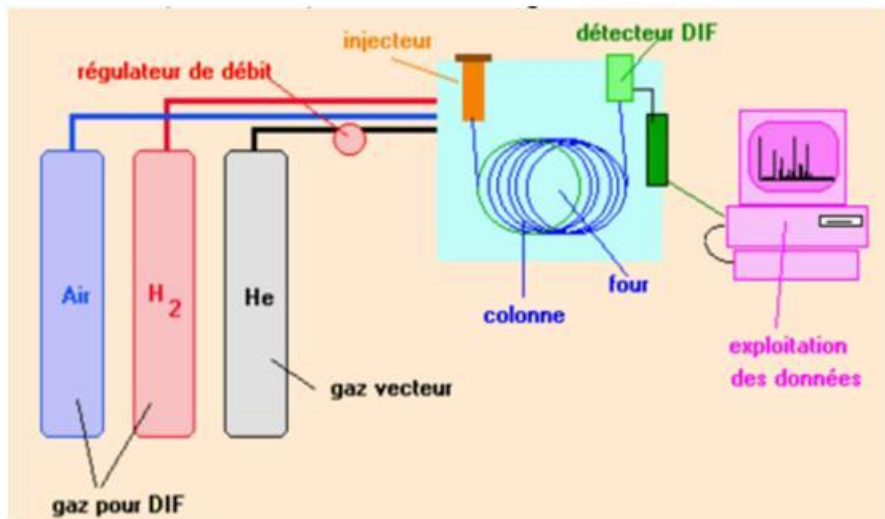


Fig. III49:schéma d'un détecteur à ionisation de flamme [64].

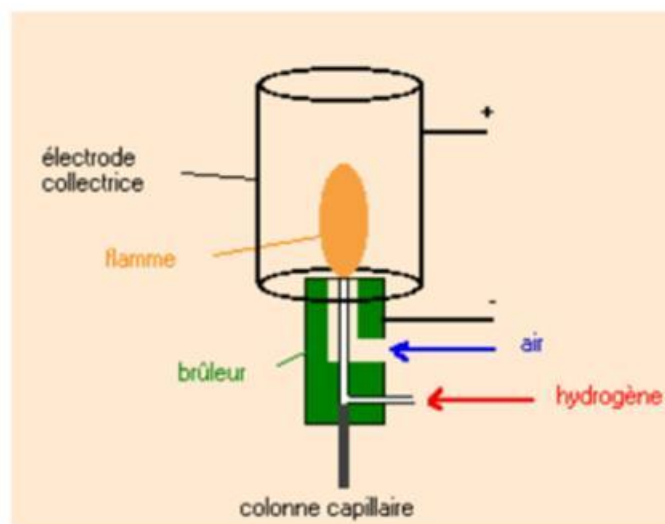


Fig. III15 : schéma général d'un chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur à ionisation de flamme [64].

### III.2.4. La méthode chromatographique RGA

L'une des méthodes chromatographiques, l'analyse des gaz de raffinerie (RGA) est une méthode d'essai basée sur la chromatographie en phase gazeuse couramment utilisée pour caractériser les gaz produits lors du raffinage du pétrole brut, notamment les rejets de cheminée, les flammes et les flux de reformat. Bien que la composition des gaz varie, ils contiennent généralement des paraffines de C<sub>1</sub> à C<sub>5</sub>, des paraffines supérieures à C<sub>6</sub>, des oléfines de C<sub>2</sub> à C<sub>5</sub> des gaz non condensés[68].

L'analyse RGA couvre un spectre de composés vaste, des plus petites molécules inertes (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, He) jusqu'aux hydrocarbures en C<sub>7</sub>.

Grace à la programmation de température, il est parfois possible de s'affranchir d'un 4 module. Principalement, le module alumine permet l'analyse détaillée des C<sub>2</sub> à C<sub>5</sub>. Elle permet également l'analyse de l'hexane et de l'heptane[69].

### Conclusion

La chromatographie en phase gazeuse permet non seulement de séparer les composants d'un échantillon, mais aussi de mesurer la pureté de l'hydrogène. Cette technique est donc utile pour permettre aux chimistes d'analyser des mélanges complexes, tant sur le plan qualitatif que quantitatif [70].

## *Chapitre IV*

## Introduction

Actuellement, 95% de l'hydrogène est produit à partir des hydrocarbures, en raison tout d'abord de leur intégration dans l'industrie pétrolière qui est l'une des premières consommatrices d'hydrogène. Les autres raisons sont, bien entendu, leur disponibilité actuelle ainsi que leur réactivité chimique et le coût global de production.

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de la raffinerie SKIKDA (RAK1). On a effectué des analyses d'hydrogène avant le procédé de purification (le gaz riche en H<sub>2</sub> qui vient de l'unité magnaforming et d'unité de reforming catalytique) et après la purification.

La procédure adoptée consiste à déterminer le pourcentage de la pureté d'hydrogène à l'aide du RGA.

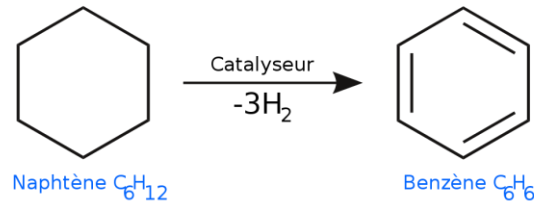
### IV.1. Technique de séparation de l'hydrogène au niveau de l'unité

La technique la plus répandue est le vaporeformage du méthane (steam méthane reforming ou SMR) : le gaz naturel, d'abord désulfuré, est ensuite traité à la vapeur d'eau autour de 900 °C sous une pression de 20 à 30 bars(6), un catalyseur au nickel transformant le gaz en gaz de synthèse. Une dernière étape consiste à isoler l'hydrogène par la technologie d'adsorption par inversion de pression, appelée PSA (pour *Pressure Swing Adsorption*), sorte de tamis moléculaire.

L'unité de reformage est constituée essentiellement d'une série de trois réacteurs contenant du catalyseur et un fractionnateur servant à séparer les différents produits à la sortie des réacteurs. Ce catalyseur est très sensible à la présence de produits sulfurés et azotés, aussi la charge de reformage doit être exempte de soufre, d'azote et de leurs dérivés.

La réaction se passe sous haute pression et à haute température (de l'ordre de 550 °C) avec production d'hydrogène venant des molécules naphthéniques. C'est une réaction endothermique : les liaisons dans les molécules naphthéniques s'ouvrent et libèrent de l'hydrogène et ces molécules donnent naissance à des molécules aromatiques dont le chef de file est le benzène (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>).

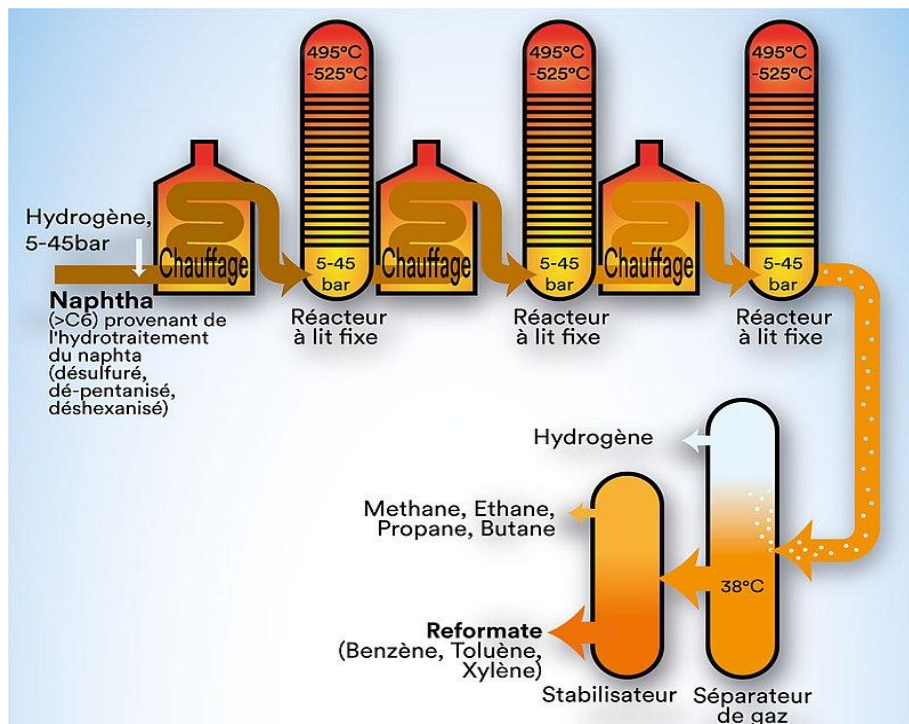
Dans l'unité, c'est par déshydrogénation partielle du cyclohexane (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>) que du benzène est obtenu, selon la réaction suivante.



Réaction de déshydrogénation

**Fig. IV.50:** la réaction de déshydrogénation du naphthène.

La charge de l'unité peut venir de différentes unités telles que le naphtha lourd de la distillation atmosphérique après passage à l'hydrotraitement ou bien de l'hydrocracker.



**Fig. IV.51:** Schéma présente la séparation de l'hydrogène des hydrocarbures.

L'hydrogène est utilisé pour l'hydrotraitement et l'hydrodésulfuration. Le fuel gaz est envoyé au réseau fuel gaz. La coupe C3/C4 est envoyée en charge vers le gas plant. La coupe pentane ainsi que le reformat sont envoyés au stockage pour servir de base aux mélanges de carburants.

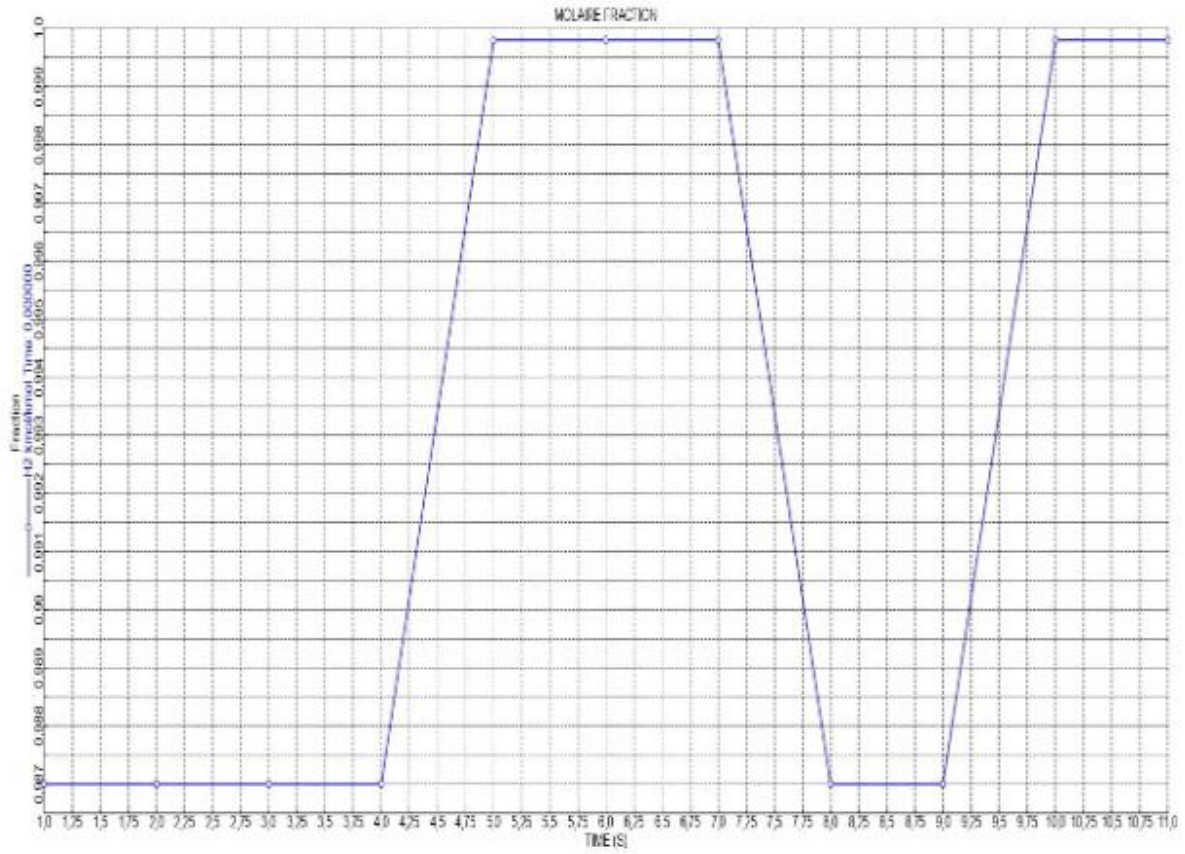


Fig. IV.52 : La variation de la fraction molaire de l'hydrogène pendant le cycle de PSA dans le lit.

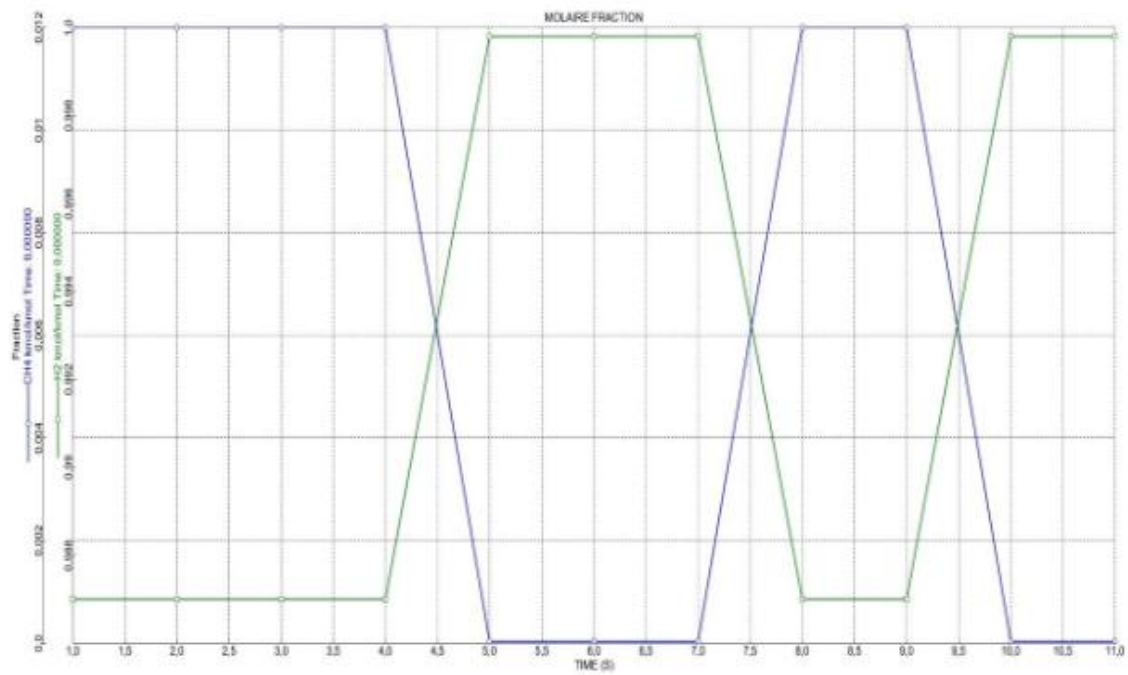
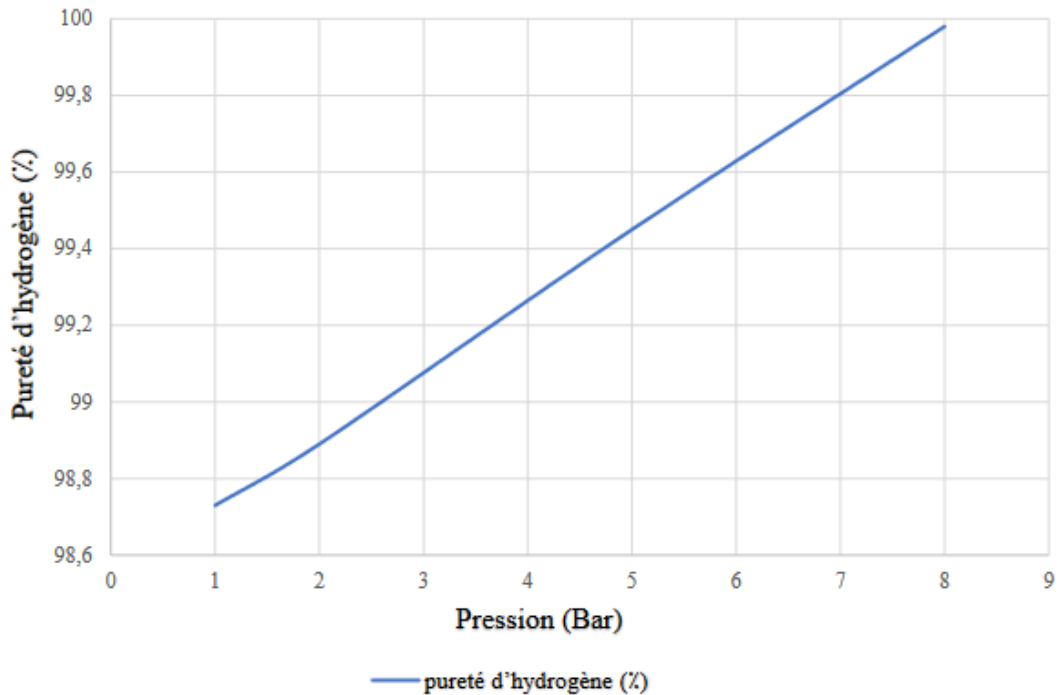
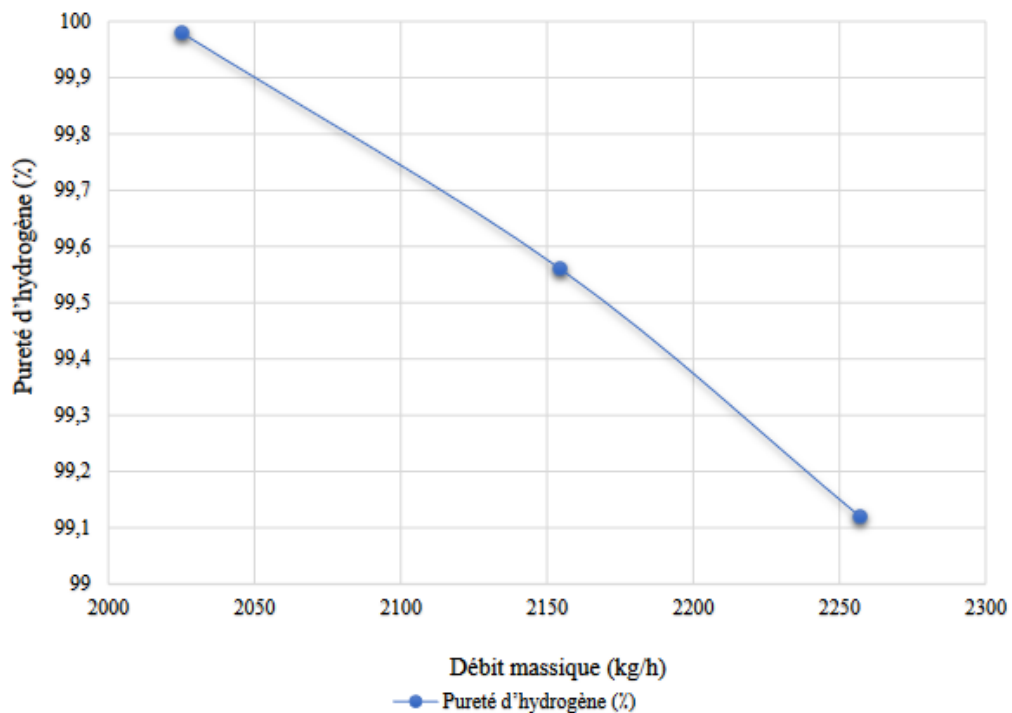


Fig. IV.53: la variation de la fraction molaire du H<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> pendant le cycle de PSA dans le lit 1.



**Fig. IV.54:** L'influence de la pression sur la pureté.

L'augmentation de la Pression du lit fait augmenter la pureté d'hydrogène. Cela est dû à la diminution des effluents gazeux ( $\text{CH}_4$  et les impuretés).



**Fig. IV.55:** l'influence du débit massique sur la pureté.

L'augmentation du débit de la charge fait diminuer la pureté d'hydrogène. Ce dernier résulte du fait que l'augmentation du débit de la charge fait diminuer les forces d'interaction

mises en jeu traduite par la diminution de la surface spécifique d'adsorbant ou le temps de séjour des molécules à la surface de l'adsorbant du package PSA diminue.

## IV.2. Les analyses au niveau de laboratoire

### IV.2.1. Mode d'opérateur

Dans ce travail, nous voulons faire une analyse qualitative de gaz d'hydrogène par la méthode chromatographique RGA, pour vérifier sa pureté par l'analyse d'un échantillon.

#### ➤ Le produit à analyser

L'hydrogène avant et après la purification.

### IV.2.2 Les conditions de travail

- **L'injecteur** : backflush.
- **Colonne** : alumine 10mm.
- **Température de la colonne** :
  - 115 pendant 20 secondes.
  - >>170 pendant 30 secondes.
- **Pression** : 24 psi.
- **Gaz vecteur** : l'hélium.

### IV.2.3. L'échantillonnage

L'échantillonnage à la source de l'échantillon et au chromatographe doit toujours être effectué de manière à garantir qu'un échantillon représentatif est analysé.

Le manque de précision et d'exactitude dans l'utilisation de cette méthode d'essai peut le plus souvent être attribué à des procédures d'échantillonnage inappropriées.

Il est fortement suggéré d'utiliser un cylindre d'échantillonnage du type à piston et que l'échantillon soit mis sous pression à 1380 kPa (200 psi) au-dessus de la pression de vapeur de l'échantillon avant l'échantillonnage.

Avant de connecter le cylindre, inverser le et purger une petite partie aliquote de l'échantillon à travers la valve sur le cylindre d'échantillon pour éliminer toute humidité.

L'échantillon est injecté à l'aide de deux vannes d'échantillonnage, et l'analyse est effectuée dans des conditions isothermes.

L'hydrogène et l'hélium sont dosés sur une colonne de tamis moléculaire 13X à l'aide d'un gaz porteur d'azote et d'un détecteur de conductivité thermique (TCD). Le reste des composants de l'échantillon est déterminé à l'aide de gaz porteur d'hydrogène, une série de quatre colonnes reliées par des vannes rotatives à 6 et 10 voies, et une seconde TCD. Les quatre colonnes séparent des portions spécifiques de l'échantillon total. Les deux premières colonnes résolvent

les gaz dans la plage d'ébullition C3-C5, le dioxyde de carbone, le sulfure d'hydrogène et les oléfines C5 et/ou C6+ composé d'hydrocarbures. La troisième colonne résout les composants dans la plage d'ébullition intermédiaire, l'éthylène et l'éthane. Les gaz légers, composés d'oxygène et/ou d'argon, d'azote, de méthane et de monoxyde de carbone, sont résolus par la quatrième colonne.

#### IV.2.4. Prélèvement d'échantillon

Les échantillons sont prélevés par une baudruche : Cette méthode est pour les gaz, il faut bien vider la baudruche à l'aide d'une pompe à vide chaque baudruche pour un gaz.




Fig. IV.56: Baudruche pour le prélèvement des gaz.

#### IV.2.5. Manipulation

1. Allumer le PC et démarrer l'équipement en appuyant sur le bouton **ON/OFF**.
2. Attendre jusqu'à la stabilisation (allumage voyant vert sur l'équipement).
3. Sur l'écran du PC :
  - Cliquer sur l'icône « **Compas CDS** » → cliquer sur « **OK** » → cliquer sur « **Systems** ».
  - Cocher la case « **GC1811G105** ».
  - Aller sur « **file** » → « **open** » → « **open séquence** » → cliquer sur la séquence « **Scion new.SEQU** ».
  - Choisir la méthode « **RGA\_RA1K METH** ».
  - Nommer l'échantillon à effectuer dans la case « **Run info** ».
  - Lancer l'analyse en cliquant sur le triangle vert (**Start**) sur l'écran du PC et attendre l'apparition du mot « **before Run** ».

#### IV.4. Sur l'équipement

- Ouvrir la vanne de la bonbonne et laisser le temps pour balayer le circuit jusqu'à l'apparition des bulles de barbotage.
- Appuyer sur le bouton « **bleu** » au-dessous de l'écran d'équipement.

4. Attendre le cycle d'analyse (6 min) jusqu'à l'affichage du mot « completed » sur l'écran du PC.
5. Lancer le logiciel de calcul des résultats « **Éclipse** » ().
6. cliquer sur « **analyses** » → « **import analysis** » → « **select** » → « **close** ».
7. Chercher le nom d'échantillon injecté dans le tableau et cliquer deux fois.  
Appuyer sur « **Report** » puis « **Show Report** ».



**Fig.IV.57:** L'appareil de la chromatographie RGA.



**Fig. IV.58:** Filtre du RGA.

Le filtre de chromatographie RGA (Résonance Gaz-Absorbant) est un élément clé utilisé dans les instruments de chromatographie en phase gazeuse (CPG) pour séparer et analyser les composants d'un mélange gazeux.

Le filtre RGA est généralement constitué d'une matrice poreuse spéciale, telle qu'un polymère poreux, qui est imprégné d'un adsorbant chimique spécifique. L'adsorbant est sélectionné en fonction des composants cibles que l'on souhaite séparer et analyser. Il peut s'agir, par exemple, de charbon actif, de silice ou de polymères spécifiques.

Lorsque le mélange gazeux passe à travers le filtre RGA, certains composants sont adsorbés sélectivement sur l'adsorbant, tandis que d'autres se déplacent plus rapidement à travers la matrice poreuse. Cela entraîne une séparation des composants du mélange en fonction de leur affinité pour l'adsorbant. Une fois que les composants sont séparés, ils peuvent être détectés et analysés à l'aide d'un détecteur approprié, tel qu'un détecteur à ionisation de flamme (FID) ou un détecteur à capture d'électrons (ECD), qui permettent de mesurer les quantités relatives des différents composants présents.

#### IV.2.6 Expression des résultats

Lire les résultats d'analyse affichés sur l'écran du PC.

**Tab. IV.18 :** Les résultats d'hydrogène après l'analyse chromatographique le 20/10/2022.

<b>Produits gazeux</b>	<b>Avant la purification (%)</b>	<b>Après la purification (%)</b>
H <sub>2</sub>	68.35	99.89
C <sub>1</sub>	10.15	0.01
C <sub>2</sub>	9.26	0.01
C <sub>3</sub>	6.64	0.02
IC <sub>4</sub>	1.99	0.04
NC <sub>4</sub>	1.85	0.01
IC <sub>5</sub>	0.92	0.01
NC <sub>5</sub>	0.47	0.01
C <sub>6</sub>	0.37	/

**Tab. IV.19:** Les résultats d'hydrogène après l'analyse chromatographique le 17/11/2022.

<b>Produits gazeux</b>	<b>Avant la purification (%)</b>	<b>Après la purification (%)</b>
H <sub>2</sub>	68.24	99.92
C <sub>1</sub>	10.27	0.01
C <sub>2</sub>	9.17	0.01
C <sub>3</sub>	6.67	0.01

IC <sub>4</sub>	2.05	0.01
NC <sub>4</sub>	1.99	0.01
IC <sub>5</sub>	0.86	0.01
NC <sub>5</sub>	0.44	0.01
C <sub>6</sub>	0.31	0.01

**Tab. IV.20** : Les résultats d'hydrogène après l'analyse chromatographique le 17/01/2023.

Produits gazeux	Avant la purification(%)	Après la purification (%)
H <sub>2</sub>	73.89	99.90
C <sub>1</sub>	8.87	0.03
C <sub>2</sub>	7.66	0.01
C <sub>3</sub>	5.86	0.01
IC <sub>4</sub>	1.55	0.01
NC <sub>4</sub>	1.18	0.01
IC <sub>5</sub>	0.65	0.01
NC <sub>5</sub>	0.25	0.01
C <sub>6</sub>	0.09	0.01

**Tab. IV.21**: Les taux d'hydrogène avant et après.

Taux d'hydrogène	Avant la purification	Après la purification
20/10/2022	68.35	99.89
17/11/2022	68.24	99.92
17/01/2023	73.89	99.90

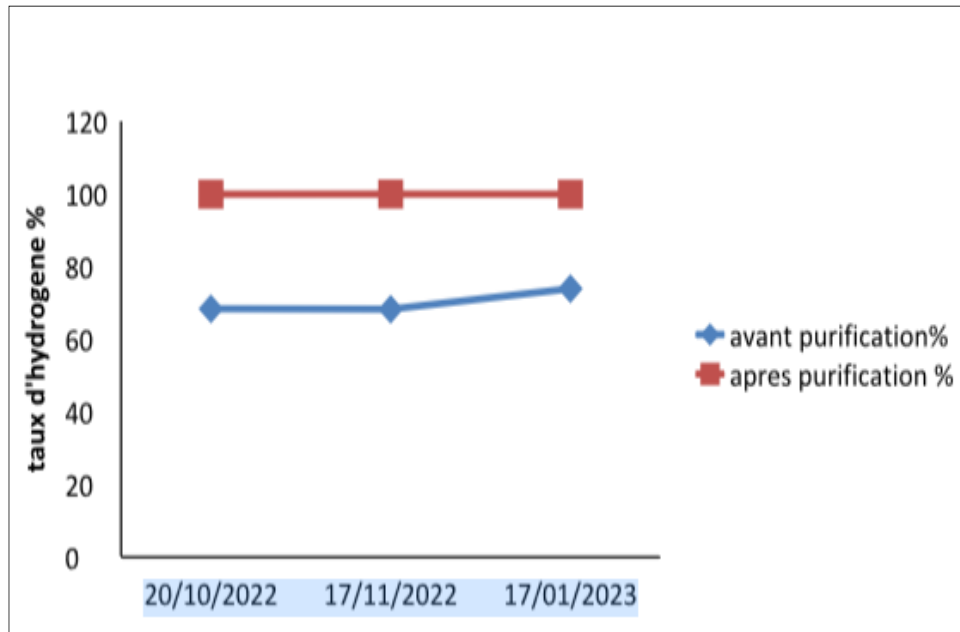
D'après les premiers tableaux (tableau IV.22), (tableau IV.2) et (tableau IV.3) On a remarqué que le pourcentage d'hydrogène après la purification est augmenté, et le pourcentage du C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, IC<sub>4</sub>, NC<sub>4</sub>, IC<sub>5</sub>, NC<sub>5</sub>, C<sub>6</sub> diminue.

- Dans le tableau IV.1 : La pureté d'hydrogène augmente de 68.35 jusqu'à 99.89.
- Dans le tableau IV.2 : Elle augmente de 68.24 à 99.92.
- Dans le tableau IV.3 : L'augmentation de la pureté de 73.89 jusqu'à 99.90.

Et d'après le quatrième tableau (IV.4) on a remarqué que le pourcentage d'hydrogène avant la purification dans les trois analyses n'est pas le même et n'est pas proche, c'est à cause des catalyseurs des unités 100 et 103.

Et la différence de la pureté après la purification (99.92 est la meilleure) plus la séparation est meilleure plus l'hydrogène est pur.

Les résultats quantitatifs sont obtenus à partir des surfaces mesurées les pics enregistrés par l'application de facteurs de réponse relatifs individuels, suivis d'une normalisation à 100 %.

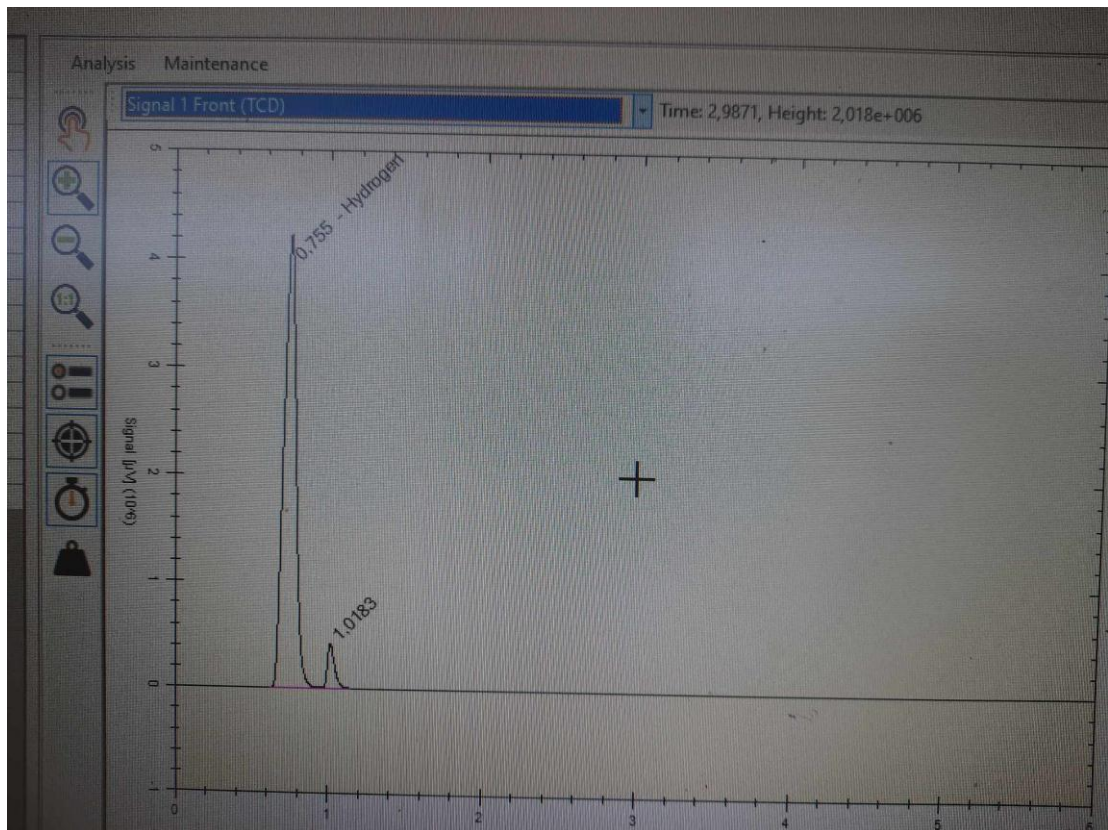


**Fig. IV.59:** Les taux d'hydrogène avant et après purification.

Cette figure représente le taux d'hydrogène en fonction des dates d'analyses effectués, Nous avons 2 courbes l'une avant et l'autre après la purification.

On remarque que le taux d'hydrogène avant la purification n'était pas stable surtout et il augmente de 68,35 à 73,89. Ce décalage est à cause du catalyseur du gaz d'alimentation.

Après la purification, le taux d'hydrogène sera presque le même malgré qu'il était différent avant le procédé, donc le taux d'hydrogène après la purification ne dépend pas des taux primaires (avant la purification)



**Fig. IV.60:** Le chromatogramme du RGA.

Cette figure représente le chromatogramme qui correspond à l'image obtenue en fin de chromatographie sur la phase fixe, il est constitué du linge de dépôt et surtout de l'ensemble des taches que l'on peut distinguer soit directement soit par révélation.

Dans ce chromatogramme on a le signal du détecteur en fonction des temps de rétention.

Dans la méthode chromatographique RGA, si on a un seul pic, ça veut dire on a un seul corps donc le produit analysée est pur à 100%.

D'après cette figure On observe un grand pic qui correspond à la quantité d'hydrogène pur présent dans l'échantillon. Ce pic est généralement étroit et bien définie, ce qui indique une haute pureté de l'hydrogène.

D'autre part, on observe un autre pic correspondant à la présence d'impuretés dans l'hydrogène. Ce pic peut être plus large et moins intense que celle de l'hydrogène pur, ce qui suggère que les impuretés présentes sont en quantités relativement faibles. Cependant, il est important d'identifier et de quantifier ces impuretés pour évaluer la qualité de l'hydrogène, car même de faibles concentrations d'impuretés peuvent avoir un impact significatif sur certaines applications .Il serait nécessaire de consulter les informations supplémentaires fournies avec le chromatogramme, telles que les temps de rétention spécifiques et les composants des

impuretés, pour une évaluation plus détaillée de la pureté de l'hydrogène. Cela permettrait de déterminer si les impuretés présentes sont acceptables selon les normes de pureté requises pour l'application spécifique envisagée.

### **Conclusion**

Les analyses du laboratoire permettent de donner une valeur exacte de la pureté de l'hydrogène à l'aide de la méthode chromatographique RGA.

Ces analyses donnent des valeurs exacte et précis de la pureté qui confirme que l'RGA c'est la meilleur méthode pour l'analyse du gaz de la raffinerie.

La pureté de l'hydrogène sera supérieur à 99% donc la séparation du gaz est parfaite alors on conclut que la méthode de pression modulé par adsorption est très efficace pour la pureté de l'hydrogène.

## *Conclusion Générale*

## **Conclusion Générale**

---

L'unité de purification d'hydrogène permet de produire l'hydrogène à haute pureté par le procédé d'adsorption d'écart pression PSA qui est basé sur les phénomènes d'adsorption physique. Le fonctionnement de PSA est adapté automatiquement aux différentes conditions de procès telles que la pression du gaz d'alimentation, la température du gaz d'alimentation ou la pression des effluents gazeux.

La méthode chromatographique RGA a toujours été une technique analytique très utilisée pour les gaz issus à partir des hydrocarbures. Nombre de ses progrès sont d'ailleurs issus de laboratoires de l'industrie pétrolière. De plus son utilisation s'est accrue ces dernières années avec les progrès de l'instrumentation et les coûts relativement faibles des appareillages.

En conclusion, notre étude est une contribution pour une meilleur connaissance de la qualité du gaz qui purifier dans l'unité 900.

Cette étude consiste a analyser un échantillon d'hydrogène avant la purification et après. Cette dernière est déterminée par une analyse chromatographique RGA précise et plus détaillé avec des conditions d'opérateur optimisés.

Les résultats obtenus de ce travail confirme la pureté du produit qui confirme que la séparation dans l'unité était meilleure, et montre l'importance de la chromatographie dans l'industrie pétrolière.

## *Références bibliographiques*

## Références bibliographiques

---

- [1] : <https://www.ifpenergiesnouvelles.fr/enjeux-et-prospective/decryptages/energies-fossiles/tout-savoir-petrole>, visiter le 10/06/2023.
- [2] : [https://www.airliquid.com/fr/histoires/hydrogene/le-saviez-vous-air-liquide-et-lhydrogene-une-histoire-de-longue-date#:~:text=I'hydrog%C3%A8ne%20a%20%C3%A9t%C3%A9%20d%C3%A9couvert,de%20tous%20les%20%C3%A9l%C3%A9ments%20chimiques](https://www.airliquid.com/fr/histoires/hydrogene/le-saviez-vous-air-liquide-et-lhydrogene-une-histoire-de-longue-date#:~:text=I%27hydrog%C3%A8ne%20a%20%C3%A9t%C3%A9%20d%C3%A9couvert,de%20tous%20les%20%C3%A9l%C3%A9ments%20chimiques), visiter le 10/06/2023.
- [3] : <https://www.ifpenergiesnouvelles.fr/enjeux-et-prospective/decryptages/energies-fossiles/tout-savoir-petrole> ,visité le 15/04/2023.
- [4] : <https://www.geo.fr/environnement/hydrocarbone-definition-classification-et-utilisation-193625>, visité le 15/04/2023.
- [5] : [https://www.actu-environnement.com/ae/dictionnaire\\_environnement/definition/hydrocarbone.php4](https://www.actu-environnement.com/ae/dictionnaire_environnement/definition/hydrocarbone.php4), visité le 15/04/2023.
- [6] : [http://tpepetrole09.free.fr/photo/hydrocarbone%20mol%C3%A8cule%20\(futura-sciences.com\).jpg](http://tpepetrole09.free.fr/photo/hydrocarbone%20mol%C3%A8cule%20(futura-sciences.com).jpg), visité le 15/04/2023.
- [7] : <https://mrnf.gouv.qc.ca/documents/energie/hydrocarbures/etudes/GENV22-23.pdf>, visité le 15/04/2023.
- [8] : Cour rappel de theorie introduction aux hydrocarbures support de formation cours EXP-PR-RT030, visité le 15/04/2023.
- [9] : Cours de Chimie Organique. Consulté le 5 11, 2023, sur <http://www.lablcbosn.com/wp-content/uploads/2019/05/Microsoft-Word-cours-CHO-L2.pdf>, visité le 15/04/2023.
- [10] : <https://i0.wp.com/www.chem.ucla.edu/~harding/IGOC/C/cyclohexane01.png>, visité le 15/04/2023.
- [11] : <https://i0.wp.com/pediaa.com/wp-content/uploads/2017/02/Difference-Between-Hexane-and-Cyclohexane-1.png?resize=550%2C535>, visité le 15/04/2023.
- [12] : <https://www.cnrtl.fr/definition/all%C3%A8ne>, visité le 15/04/2023.
- [13] : <https://www.definitions360.com/hydrocarbone/>, visité le 15/04/2023.
- [14] : <http://sb.uta.cl/ebooks/Handbook%20of%20Industrial%20Hydrocarbon/3-s2.0-B978075068632710009X-main.pdf> page 330 -335, visité le 15/04/2023.
- [15] : <https://www.studysmarter.fr/resumes/physique-chimie/chimie/reaction-de-combustion/>, visité le 15/04/2023.
- [16] : <https://www.cacsup.org/congocoro/coroapp/public/cours/942168985.pdf>, visité le 15/04/2023.
- [17] : <https://www.nagwa.com/fr/videos/193120740405/>, visité le 15/04/2023.
- [18] : <http://sb.uta.cl/ebooks/Handbook%20of%20Industrial%20Hydrocarbon/3-s2.0-B978075068632710009X-main.pdf>, visité le 15/04/2023.

## Références bibliographiques

---

- [19] : <https://www.kidsvacances.fr/fiches-de-cours/lycee/chimie/reactions-alcanes-alcenes-polymeres.html>, visité le 15/04/2023.
- [20] : <https://www.nagwa.com/fr/explainers/268186586415/>, visité le 15/04/2023.
- [21] : [https://www.mt.com/ca/fr/home/applications/L1\\_AutoChem\\_Applications/L2\\_ReactionAnalysis/alkylation-reactions.html](https://www.mt.com/ca/fr/home/applications/L1_AutoChem_Applications/L2_ReactionAnalysis/alkylation-reactions.html), visité le 15/04/2023.
- [22] : <https://www.aquaportail.com/pictures1910/alkylation-de-friedel-crafts.jpg>, visité le 15/04/2023.
- [23] : <https://www.studysmarter.fr/resumes/physique-chimie/chimie/craquage/>, visité le 15/04/2023.
- [24] : <https://www.nagwa.com/fr/explainers/310150720143/>, visité le 16/04/2023.
- [25] : <https://www.linde-gas.fr/shop/fr/fr-ig/traitement-et-raffinage-petrochimique>, visité le 16/04/2023.
- [26] : <http://schwendiplasturgie.free.fr/cours/dupetroleauxplastiques/Du%20P%C3%A9trole%20aux%20Plastiques.html?LaPolymrisation.html>, visité le 16/04/2023.
- [27] : [https://www.mt.com/ca/fr/home/applications/L1\\_AutoChem\\_Applications/L2\\_ReactionAnalysis/L2\\_Polymerization.html](https://www.mt.com/ca/fr/home/applications/L1_AutoChem_Applications/L2_ReactionAnalysis/L2_Polymerization.html), visité le 16/04/2023.
- [28] : Cour chimie et physico chimie des polymères ,Mme,THABET Habiba,chapitre 2 : synthèse des polymères – polymérisation en Chaîne Polymérisation Anionique, visité le 16/04/2023.
- [29] : Cour chimie et physico chimie des polymères, Mme,THABET Habiba, chapitre 4 : synthèse des polymères – polymérisation en chaîne polymerisation radicalaire, visité le 16/04/2023.
- [30] : [https://www.euro-petrole.com/re\\_05\\_details\\_mot.php?idMot=36](https://www.euro-petrole.com/re_05_details_mot.php?idMot=36), visité le 16/04/2023.
- [31] : Manuel opératoire, Y.SAADI(Novembre2020), Procédés pétrochimiques, IAP, visité le 16/04/2023.
- [32] : [https://studymind-co-uk.translate.goog/notes/hydrocarbon-properties/?x\\_tr\\_sl=en&x\\_tr\\_tl=fr&x\\_tr\\_hl=fr&x\\_tr\\_pto=sc](https://studymind-co-uk.translate.goog/notes/hydrocarbon-properties/?x_tr_sl=en&x_tr_tl=fr&x_tr_hl=fr&x_tr_pto=sc), visité le 16/04/2023.
- [33] : [https://chemistry-elmhurst-edu.translate.goog/vchembook/501hcboilingpts.html?x\\_tr\\_sch=http&x\\_tr\\_sl=en&x\\_tr\\_tl=fr&x\\_tr\\_hl=fr&x\\_tr\\_pto=sc](https://chemistry-elmhurst-edu.translate.goog/vchembook/501hcboilingpts.html?x_tr_sch=http&x_tr_sl=en&x_tr_tl=fr&x_tr_hl=fr&x_tr_pto=sc), visité le 16/04/2023.
- [34] : [https://chemistry-elmhurst-edu.translate.goog/vchembook/501hcboilingpts.html?x\\_tr\\_sch=http&x\\_tr\\_sl=en&x\\_tr\\_tl=fr&x\\_tr\\_hl=fr&x\\_tr\\_pto=sc](https://chemistry-elmhurst-edu.translate.goog/vchembook/501hcboilingpts.html?x_tr_sch=http&x_tr_sl=en&x_tr_tl=fr&x_tr_hl=fr&x_tr_pto=sc), visité le 16/04/2023.
- [35] : <https://www.eve.eus/Conoce-la-Energia/Que-sabes-de/Los-Hidrocarburos?lang=fr-fr>, visité le 16/04/2023.
- [36] : <https://www.ilo.org/global/industries-and-sectors/oil-and-gas-production-oil-refining/lang--fr/index.htm> visité le 16/04/2023.
- [37] : Production des gaz de synthèse par vaporeformage Auteur(s) : Fabrice

## Références bibliographiques

---

GIROUDIÈRE, André LE GALL, Relu et validé le 22 juil. 2022.

[38] : Biométhane de gazéification - évaluation du potentiel de production en France aux horizon 2020 et 2050 ; GrDF ( Société Anonyme a capital de 1 800 000 000 euros), rapport final- janvier 2013.

[39] : Fabrice GIROUDIÈRE, André LE GALL, « technique d'ingénieur »,2012.

[40] : <https://www.eve.eus/Conoce-la-Energia/Que-sabes-de/Los-Hidrocarburos?lang=fr-fr>,visité le 10/06/2023

[41] :<https://www.cder.dz>

[42] :<https://www.cea.fr/comprendre/pages/energies/renouvelables/essentiel-sur-hydrogene.aspx>

[43] : <https://www.engie.com/renouvelables/hydrogene/hydrogene-fonctionnement>

[44] : <https://srdp-lawfrim.com/fr/leurope-adopte-lhydrogene/>

[45] : <https://e-biblio.univ-mosta.dz/bitstream/handle/123456789/20433/MCHI107.pdf?sequence=1&isAllowed=y> , visiter le 18/05/2023

[46] : [Techniques\\_prod\\_H2\\_web.pdf](#)

[47] : G. Bourbonneux, Production d'hydrogène, Le Raffinage du Pétrole, T3 Procédés de transformation, (1998) 463-515

[48] : <https://www.h2life.org/fr/hydrogene/sources/vaporeformage>

[49] : [Techniques\\_prod\\_H2\\_web\[1\].pdf](#)

[50] : E. Marty, La filière hydrogène : L'hydrogène, vecteur énergétique du futur ?, UCL (2002)

[51] : manuel opératoire U-900\_fr.pdf

[52] : K. Aasberg-Petersen, J.-H. Bak Hansen, T. S. Christensen, I. Dybkjaer, P. Seier Christensen, C. Stub Nielsen, S. E. L. Winter Madsen, J. R. Rostrup-Nielsen, Appl. Catal. A, 221 (2001) 379-387

[53] : [ED\\_usages\\_hydrogene\\_2022\\_MERN.pdf](#)

[54] : <https://www.terega.fr/le-stockage-dhydrogene-un-enjeu-pour-le-developpement-de-la-filier> , visiter le 18/05/2023.

[55]: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/fabrication-des-grands-produits-industriels-en-chimie-et-petrochimie-42319210/hydrogene-j6368/conclusions-perspectives-j6368v2niv10007.html>, visiter le 10/04/2023.

[56] : <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360319922002877>

[57] : Manuel opératoire de Sonatrach unité 900 .

[58] : <https://www.samsunggroup-com.translate.goog/en/products-applications/solutions/pressure-swing->

## Références bibliographiques

---

adsorption/?mdrv=www.samsongroup.com&\_x\_tr\_sl=en&\_x\_tr\_tl=fr&\_x\_tr\_hl=fr&\_x\_tr\_pto=sc, visité le 13/04/2023

[59] : [http://processs.free.fr/Pages/VersionWeb.php?page=2530#Effet de la pression d'E2%80%99adsorption](http://processs.free.fr/Pages/VersionWeb.php?page=2530#Effet de la pression d%E2%80%99adsorption), visité le 13/04/2023

[60] : [http://processs.free.fr/Mementos/images/PSA\\_couches.gif](http://processs.free.fr/Mementos/images/PSA_couches.gif)

[61] : document power point de sonatrach, l'unité 900.

[62] : <https://www.airproducts.fr/equipment/psa-hydrogen-purification#/> visité le 08/04/2023

[63] : <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/etudes-de-structure-et-caracterisation-42386210/caracterisation-par-la-determination-des-masses-molaires-p595>, visité le 10/06/2023.

[64] : [memoire fehd et rahim final \[1\].pdf](#)

[65] : [Méthodes chromatographiques - Introduction.pdf](#)

[66] : [https://blog\\_fr.interchim.com/guide-chromatographie-couche-mince-ccm/](https://blog_fr.interchim.com/guide-chromatographie-couche-mince-ccm/)

[67] : [https://microniologie-clinique.com/hplc-chromatographie-liquide-haute-performance.htm #:~:text=la20%chromatographie20%liquide%20%C3%A0%20haute,%C3%A0%20l'20%C3%A9tat%20de%20traces](https://microniologie-clinique.com/hplc-chromatographie-liquide-haute-performance.htm#:~:text=la20%chromatographie20%liquide%20%C3%A0%20haute,%C3%A0%20l'20%C3%A9tat%20de%20traces).

[68] : <https://www.agilent.com/cs/library/applications/application-refinery-gas-analysis-990-micro-gc-5994-1043fr-fr-agilent.pdf>. visité le 28/06/2023.

[69] : <https://www.chemlys.com/portfolio/analyse-gaz-de-raffinerie-rga/>. Visité le 20/06/2023.

[70] : <https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-analytique/chromatographie/la-chromatographie-en-phase-gazeuse-principe>, visité le 07/07/2023.