

# Carburants: le plein de propreté

Analyze<sup>IT</sup>, outil pointu de dosage des carburants à faible teneur en soufre

Bill Johnson

**De fortes concentrations de soufre dans un carburant, notamment l'essence, n'ont rien de bon: les composants soufrés font considérablement chuter les performances des pots catalytiques et accroissent d'autant les émissions d'hydrocarbures imbrûlés (HC), de monoxyde de carbone (CO), de particules et autres polluants atmosphériques.**

**Pour réduire les niveaux de ce composant naturel du pétrole brut dans les carburants, de nombreuses régions du monde ont déjà imposé une très sévère réglementation antipollution, appelée à se durcir avec la perspective de limites moyennes de soufre dans l'essence fixées à 5-50 ppm. A terme, tous les pays développés adopteront ces normes.**

**Cette conformité normative nécessite des mesures, notamment dans les raffineries, qui exigent à leur tour un analyseur précis, fiable et en ligne: le PGC2007 d'ABB.**



**L**e *Clean Air Act*, loi américaine sur la qualité de l'air promulguée en 1990, a amorcé un virage historique dans la maîtrise des émissions de CO<sub>2</sub>: fabricants et revendeurs de carburants pour véhicules à moteur ont dû réduire la consommation, l'évaporation et l'émission de composés précurseurs de l'ozone, de CO et autres gaz polluants d'origine automobile. Première cible de la législation sur les carburants: la teneur en soufre de l'essence et du gazole.

Les composés soufrés sont des constituants naturels du pétrole brut dont on tire les carburants. Des études ont prouvé qu'ils peuvent diminuer l'efficacité des pots catalytiques automobiles et limiter leur capacité de stockage d'oxygène (principale mesure de leur perfor-

mance). D'où une hausse des émissions de HC, NO<sub>x</sub>, CO et de particules et, a contrario, une baisse de la qualité de l'air dont les effets néfastes sur la santé sont aujourd'hui bien connus.

## **La Californie montre la voie**

Les carburants vendus aux Etats-Unis accusent pour la plupart une forte teneur en soufre. Selon une récente étude de l'industrie pétrolière, la concentration moyenne de soufre des carburants classiques (non reformulés) atteint environ 350 ppm avec le quart des échantillons contenant des niveaux de soufre supérieurs à 500 ppm; des valeurs revues à la hausse pour les carburants diesel. En règle générale, la teneur en soufre de l'essence reformulée s'élève à 150 ppm.

Pour y remédier, certaines régions du monde ont fixé des seuils: la Californie affiche les normes les plus sévères, avec des concentrations moyennes de soufre de 30 ppm pour l'essence (80 ppm maxi) et inférieures à 500 ppm pour le diesel.

Si raffineurs et constructeurs automobiles s'accordent sur cet impératif de carburants plus propres, il leur reste à débattre des limites précises à imposer à la teneur en soufre. Il devient évident que les seuils nord-américains de 5-50 ppm, tant pour l'essence que pour le gazole, feront référence dans les cinq années à venir.

Autre sujet d'intérêt dans cette quête de propreté: le pétrole brut «doux», à faible teneur en composants soufrés, constitue la matière première privilégiée des raffineurs. Hélas, les ressources de pétrole diminuant, de plus en plus de pétrole «sulfuré», riche en soufre, investit le marché. Ces concentrations élevées de soufre dans l'huile extraite des puits contribuent à l'accroissement des teneurs moyennes en soufre trouvées dans le pétrole brut arrivant en raffinerie.

Ces facteurs contradictoires (un pétrole brut contenant davantage de soufre et des produits raffinés répondant aux normes antipollution) ont accru la demande de mesures en ligne fiables des faibles teneurs en soufre dans le carburant. Sont ainsi concernés l'essence et les carburants diesel, en Amérique du Nord, en Europe et en Asie.

Jusqu'à une date récente, le dosage des faibles teneurs en soufre des carburants était l'apanage des essais hors ligne en



laboratoire; très peu d'analyseurs de procédé en ligne étaient en effet capables de mesurer avec précision et fiabilité le soufre total, aux faibles niveaux proposés ou appliqués aujourd'hui. La technique mise en œuvre par l'analyseur de soufre total PGC2007 d'ABB change la donne.

#### Le bon choix technologique

Pendant des années, la teneur en soufre des carburants se chiffrait, sur la plupart des continents, en centaines ou en milliers de ppm; beaucoup des méthodes utilisées étaient alors parfaitement capables de mesurer ces valeurs. Mais aujourd'hui, l'abaissement considérable des seuils réglementaires pose un nouveau défi que renforce le durcissement de la législation environnementale sur la limitation du soufre total dans l'essence.

Face à cet enjeu, il existe plusieurs méthodes d'analyse de l'essence et du gazole: citons la fluorescence X dispersive en énergie, l'acétate de plomb,

la fluorescence UV et la chromatographie en phase gazeuse, chacune ayant ses avantages et ses limites. Ce sont pour la plupart des techniques de laboratoire qui ont eu du mal à s'adapter à la mesure en ligne et à prouver leur fiabilité.

En 2002, des tests interlaboratoires ASTM ont porté sur la fluorescence X, la microcoulométrie, la fluorescence UV et les méthodes électrochimiques d'analyse d'échantillons. Les 70 labos participant à

ces essais ont recueilli plus de 5600 données. Verdict de cette campagne d'essais très

**Certifié *Industrial<sup>IT</sup>* Enabled,**  
le PGC2007 peut sans peine s'intégrer à toutes les installations bénéficiant de cette plate-forme.

coûteuse: deux de ces méthodes n'ont pas satisfait aux critères ASTM, les deux autres n'étant pas à la hauteur des exigences de précision. Il fallait donc aux raffineurs une autre technique pour garantir la faible teneur en soufre de leurs produits.

#### ABB: une longue expérience du dosage du soufre

C'est en 1975 qu'ABB Analytical présen-

#### 25 ans de réglementation US

- Essence sans plomb (début des années 70)
- Essence à faible évaporation (1989)
- Essence oxygénée en hiver (1992)
- Carburant diesel à teneur en soufre inférieure à 85 % (1993)
- Essence reformulée (1995)
- Essence à combustion plus propre (1996)

## Chromatographie en phase gazeuse (CPG)

La CPG est une méthode d'analyse visant à séparer les constituants d'un mélange gazeux. L'appareillage se compose d'un tube fin contenant une phase fixe qui peut être un solide adsorbant ou un revêtement liquide non volatil imprégnant un support solide (chromatographie gaz-liquide). Pour certaines analyses, la paroi interne d'une très fine colonne peut elle-même faire office de support. Il en va ainsi de la colonne remplie citée dans cet article.

Dans notre cas, le mélange à analyser est introduit dans la colonne par un courant d'air régulé en pression. Les composants échantillonnés présentant diverses affinités pour la phase fixe, ils sont adsorbés à différents niveaux et traversent donc la colonne à des vitesses variables. Les pics des composants sont détectés en sortie de colonne à l'aide, par exemple, d'un détecteur par photométrie de flamme. Dans certaines conditions, ces composants peuvent être identifiés par leur temps de passage dans la colonne. Le signal électrique issu du détecteur est transcrit sous forme graphique par un enregistreur pour donner un tracé variable en fonction du temps ou « chromatogramme ».

te le premier chromatographe gaz à détection par photométrie de flamme. Depuis, des centaines d'applications de dosage visant aussi bien le soufre total que des espèces chimiques, au sein de complexes procédés en continu, ont fait usage de cette technologie.

Moins de deux ans après la promulgation du *Clean Air Act* fixant les valeurs limites de soufre total dans l'essence reformulée, ABB annonce l'analyseur en ligne Vista Model 3107, auquel succède en 1997 le Vista Model 2007.

A la lumière de cette solide expérience, la conception d'un appareil adapté à la mesure des faibles teneurs en soufre semble relativement simple. Or il n'en est rien. ABB a dû beaucoup investir dans le perfectionnement de son matériel et affiner ses méthodes de mesure pour atteindre le niveau de performances requis par les nouvelles limites. Cet investissement a porté ses fruits en débouchant sur un analyseur amélioré et une méthode capable d'effectuer des mesures dans la plage de 0 à 10 ppm.

### La problématique

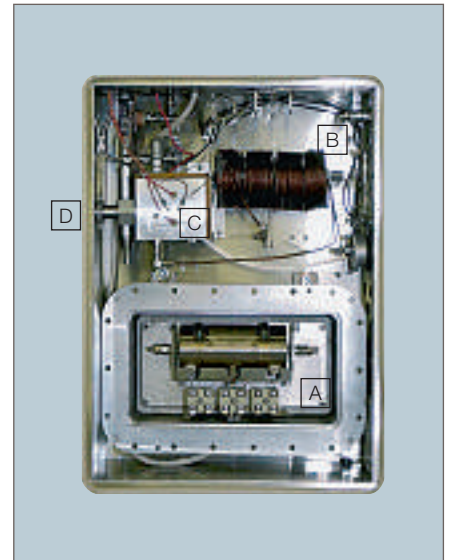
Le dosage d'une substance simple, même à ces faibles concentrations, ne pose en principe pas de problème. Mais la réalité est toute autre.

Premier constat, les composés soufrés sont partout: réduire au minimum les risques de transfert ou de contaminations croisées dans les échantillons n'est pas une mince affaire. Il faut soigneusement choisir les matériaux de construction, non seulement dans les parties de l'analyseur exposées à l'échantillon, mais aussi dans les conduites de transport et le matériel de conditionnement de l'échantillon. Lors de la conception, il importe de minimiser les volumes morts et recoins susceptibles de retenir les plus infimes quantités d'échantillon. Ces minuscules poches de « vieil » échantillon risquent de contenir des niveaux élevés de soufre qui contaminent la mesure et faussent les résultats.

Les différents constituants de l'analyseur (vanne d'injection, colonnes et détecteur) doivent aussi être manipulés et assemblés avec un soin extrême. Certaines parties métalliques reçoivent un traitement spécial (*revêtement silco*)

1

La détection FPD et la simplicité du four garantissent la stabilité de l'analyse.



A = Four  
B = Colonne  
C = Brûleur du FPD  
D = Photomultiplicateur

pour rendre les surfaces au contact de l'échantillon à chromatographier plus inertes ou inactives.

Les analyseurs doivent être étalonnés au moyen d'une référence connue. Pour mesurer 10 ppm de soufre dans le carburant diesel, il faut avoir pour étalon un hydrocarbure de même densité que le diesel et d'une teneur en soufre garantie de 8 à 10 ppm, autrement dit, un hydrocarbure dépourvu de soufre pouvant être dosé avec la quantité adéquate de soufre. Petit problème: nous l'avons dit, rares sont les hydrocarbures dans le monde à ne pas contenir de soufre. La recherche de ces étalons primaires sans soufre pouvant servir de référence n'est pas chose facile.

Le produit fini doit lui aussi être robuste: un analyseur de procédé doit souvent fonctionner en continu et sans intervention humaine, à proximité du point de prélèvement de l'échantillon, dans des environnements dangereux et instables; le respect des normes et directives de sécurité (NEC, CSA,



ATEX...) est indispensable. Il faut également assurer une communication totale avec le système de contrôle-commande du site.

### Simplicité sur toute la ligne

Le PGC2007 **1** d'ABB utilise la chromatographie en phase gazeuse (CPG) et un four à oxydation pour doser le soufre total. A la différence d'autres méthodes mentionnées plus haut, exigeant un matériel lourd, l'appareil d'ABB emploie la détection par photométrie de flamme (FPD), réputée pour sa fiabilité et sa simplicité. Les spécificités et performances de ce système d'analyse complet font d'ABB Analytical le champion de l'analyse chromatographique du soufre total.

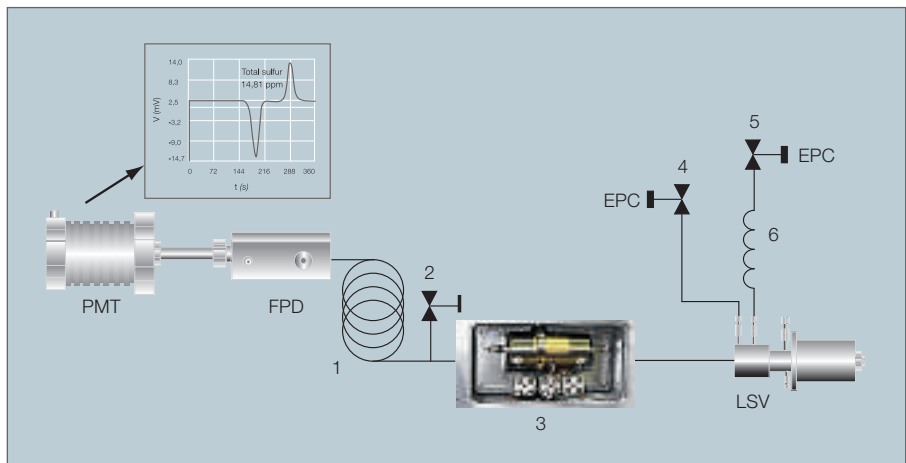
La plate-forme de mesure est bien connue des raffineurs; qui plus est, son four simple et son détecteur FPD éprouvé garantissent l'excellente stabilité de l'analyse. Un régulateur de pression électronique permet à l'appareil de se plier aux dures contraintes qui lui sont imposées.

### Détection par photométrie de flamme

Pour permettre une détection sélective et ultrasensible de composés précis, la chromatographie en phase gazeuse est couplée à différents détecteurs. Vieille de plus de 30 ans, la détection par photométrie de flamme, plus connue sous l'abréviation anglaise «FPD» (*Flame Photometric Detection*), est une méthode de choix pour les composants soufrés.

Dans un FPD, l'échantillon soufré issu de la colonne chromatographique est brûlé dans une flamme riche en hydrogène (dont la combustion est différente de celle du four du PGC2007). Les espèces chimiques excitées retournent à l'état fondamental en restituant par chimiluminescence une partie de l'énergie sous forme de lumière de 320 à 460 nm de longueur d'onde; celle-ci est détectée et amplifiée par un photomultiplicateur (refroidi par procédé thermoélectrique pour réduire le bruit thermique de la chaleur ou du courant d'obscurité), puis traitée sur ordinateur. Le signal de sortie donne un chromatogramme qui révèle la quantité de soufre présent dans l'échantillon analysé. L'ajout d'une concentration connue de soufre améliore la sensibilité et la linéarité du détecteur.

**2** Le PGC2007 allie un mode opératoire très simple et des constituants éprouvés.



EPC = Régulateur de pression électronique	1 = Colonne	2 = Injecteur diviseur
FPD = Détecteur par photométrie de flamme	3 = Four	4 = Gaz vecteur
LSV = Boucle d'échantillonnage liquide	5 = Balayage de l'échantillon	6 = Colonne capillaire
PMT = Photomultiplicateur		

L'analyse du soufre avec le PGC2007 se décompose en trois étapes élémentaires **2** et dure environ 5 à 6 minutes:

- 1) La boucle d'échantillonnage liquide d'ABB (LSV) injecte un volume fixe de carburant liquide.
- 2) Un gaz porteur entraîne l'échantillon dans le four où il s'oxyde en CO<sub>2</sub>, en eau et en SO<sub>2</sub>.
- 3) Des colonnes remplies séparent ces composants qui sont ensuite identifiés et dosés par le détecteur FPD.

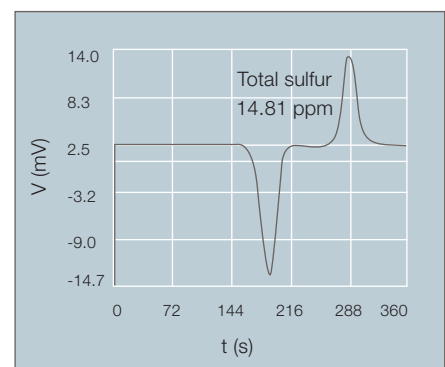
Le débit de la boucle d'échantillonnage est variable: faible au départ, il augmente dans le temps pour minimiser les traînées. L'emploi de gaz vecteur comme l'hydrogène ou l'hélium améliore la vaporisation des échantillons lourds. Le PGC2007 met en œuvre une nouvelle méthode de régulation de débit: le flux traversant la LSV peut être maintenant réglé indépendamment de la colonne, ce qui améliore le temps de réponse, la stabilité, la quantité minimale détectable et la linéarité. Ainsi, le PGC2007 ne se contente pas d'accroître la sensibilité en optimisant les débits d'hydrocarbures, il élimine aussi la chambre de mélange utilisée pour réduire le débit d'échantillon ainsi que la vanne de séparation servant à compenser la mauvaise sépa-

ration du CO<sub>2</sub> et du SO<sub>2</sub>. Sont également réduites les interférences croisées dues aux variations de composition de l'échantillon.

La boucle d'échantillonnage LSV comprend un dispositif de vaporisation monobloc et des réglages de charge basse tension autorisant des mois de fonctionnement sans modification.

Dans un chromatographe, la qualité de la séparation des composants de l'échantillon, avant mesure, est primor-

**3** Chromatogramme du PGC2007 montrant la séparation du CO<sub>2</sub> (pic négatif) et du soufre total.





diale. La figure 3 illustre un exemple de chromatogramme du PGC2007 pour la séparation du CO<sub>2</sub> et du SO<sub>2</sub>.

### Répétabilité

La répétabilité est un bon indicateur de performances d'un analyseur de procédé. Pour cela, on injecte et on mesure à diverses reprises, durant plusieurs heures, un échantillon connu. L'écart type de la mesure reflète précisément les performances de l'analyseur et donne une bonne idée de son comportement sur des échantillons du procédé ; en d'autres termes, il renseigne sur l'exactitude de la lecture de l'analyseur, par rapport à la valeur effective et correcte, pour mesurer le soufre dans les essences ou le gazole. Il rend également compte de la reproductibilité ou «fidéli-

té» de l'analyseur pour un même niveau réel de soufre dans l'échantillon, d'un jour ou d'une semaine à l'autre.

Or plus on abaisse la plage de mesure (0–10 ou 0–100 ppm), plus la répétabilité de l'analyse s'avère difficile: concrètement, un très bon analyseur doit pouvoir afficher, par exemple, une répétabilité de  $\pm 1-2\%$  de la pleine échelle, soit 1–2 ppm pour une plage de 0–100 ppm. La figure 4 illustre la répétabilité du PGC2007 pour l'essence et le diesel.

Le PGC2007 d'ABB offre donc d'excellentes répétabilité et reproductibilité analytiques. Des travaux sont d'ailleurs en cours pour obtenir la conformité ASTM de la méthode mise en œuvre par l'appareil: de quoi doter les raffineurs

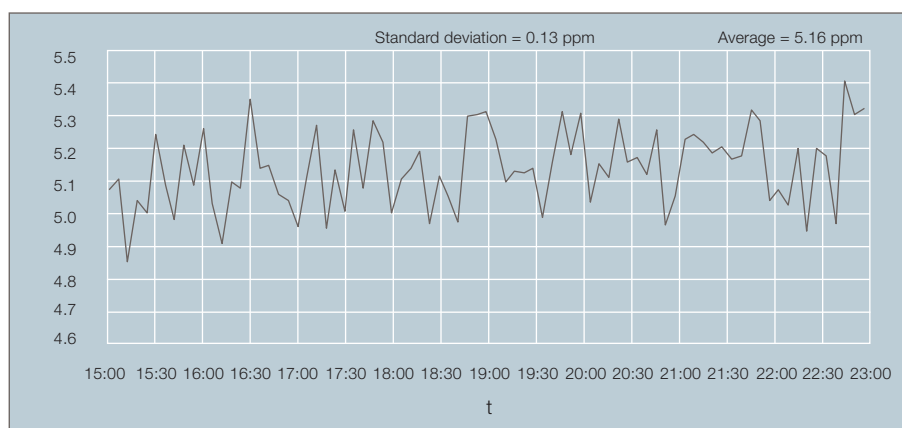
d'une mesure fiable des faibles niveaux de soufre dans les carburants et d'une méthode de dosage reconnue.

### Sous le signe Industrial<sup>IT</sup>

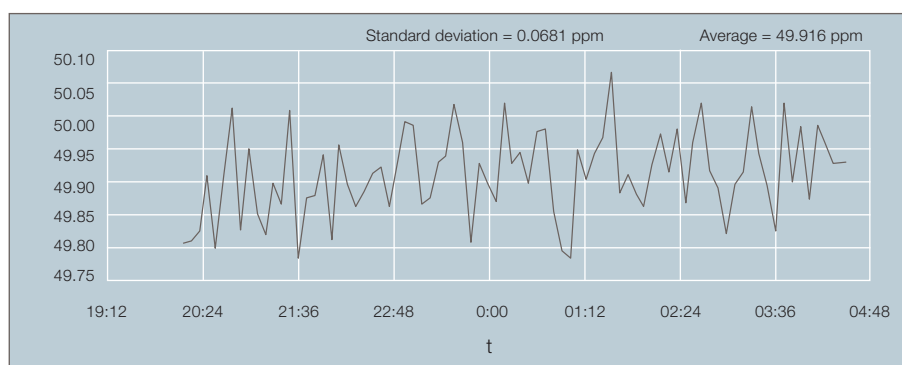
Installé dans plus de 100 sites répartis dans 18 pays à travers le monde, le PGC2007 s'affirme de plus en plus comme un analyseur de procédé précis et fiable, dédié au dosage du soufre total.

Il devient évident que les seuils nord-américains de 5–50 ppm, tant pour l'essence que pour le gazole, feront référence dans les cinq années à venir.

**4a** Données de répétabilité du PGC2007 applicables au gazole



**4b** Données de répétabilité du PGC2007 applicables à l'essence



En parallèle, l'architecture Industrial<sup>IT</sup> d'ABB investit les process du monde entier. Résultat: le PGC2007, certifié *Industrial<sup>IT</sup> Enabled*, peut sans peine s'intégrer à toutes les installations bénéficiant de cette plate-forme.

L'abaissement des seuils réglementaires de concentration de soufre dans les carburants à base d'hydrocarbures a multiplié les défis posés aux industriels du raffinage et de l'instrumentation. La CPG à détection par photométrie de flamme y a répondu tout en prouvant sa fiabilité dans le dosage de faibles concentrations de soufre dans les carburants. Au nombre de ses atouts figurent la simplicité de fonctionnement, la fiabilité et la répétabilité, ainsi qu'une indéniable conformité à ces nouvelles exigences de mesure.

**Bill Johnson**  
ABB Process Analytics  
Lewisburg, WV 24901  
USA  
bill.w.johnson@us.abb.com