

UNIVERSITE D'ALGER

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE GENIE - CHIMIQUE

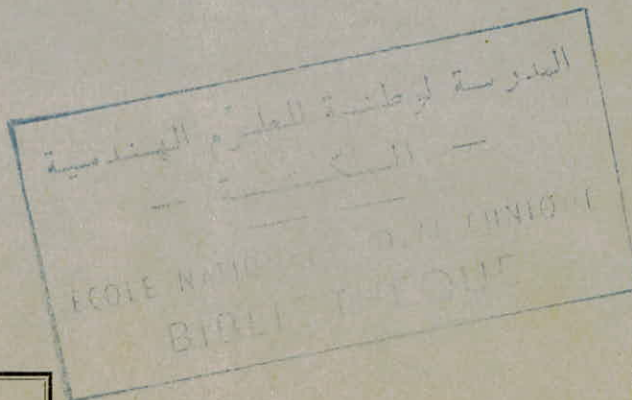
5/78

1er

PROJET DE FIN D'ETUDES

ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE
EN PHASE GAZEUSE D'UNE SERIE
DE FRACTIONS PETROLIERES

Janvier 1978



Proposé par:

Mr S. E. CHITOUR
Maitre de Conférences

Etudié par

Mlle D. LABGAA

— A mes parents

— A mes frères

REMERCIEMENTS.

- Qu'il me soit permis de remercier vivement mon promoteur M^r S.E. CHITOUR pour son aide constante et ses précieux conseils .

- Mes vifs remerciements s'adressent aussi à tous ceux qui ont participé de loin ou de près à l'élaboration de ce projet.

- Je remercie également mes camarades de Génie Chimique pour leur sympathie et surtout leurs encouragements.

MEMBRES DU JURY

Président :

M^r. GUERMOUCHE , Maître de conférences à l'université d'Alger.

Examineurs :

M^{rs}. AIDER , Chef de département de chimie à l'INH.

BETTAHAR , Maître de conférences à l'USTA .

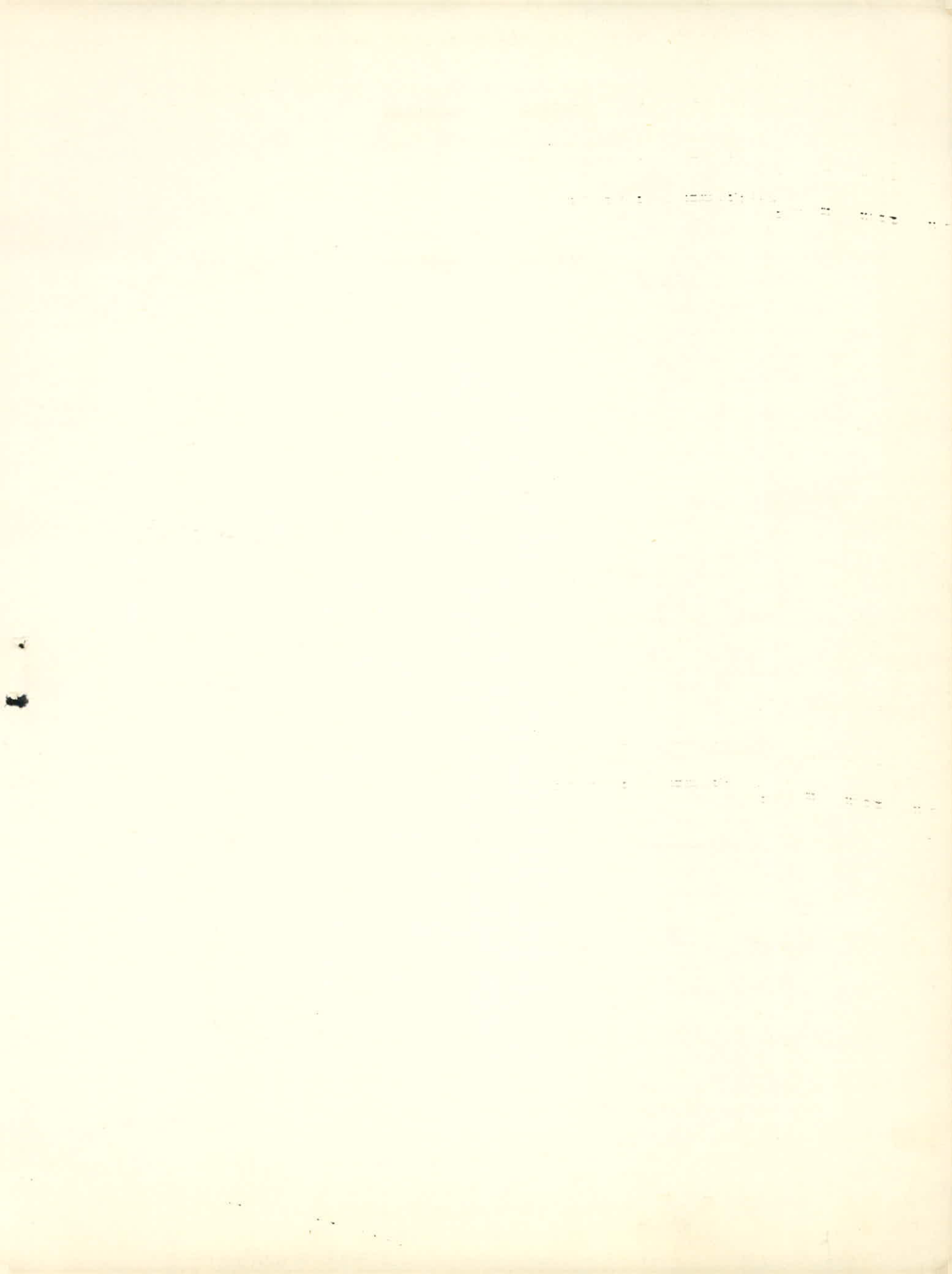
CHITOUR , Maître de conférences à l'ENPA .

AMANDVITCZ , Maître de conférences à l'ENPA .

Je remercie messieurs les membres du jury d'avoir
bien voulu examiner mon travail .

SOMMAIRE

	page
Introduction	1
<u>Partie théorique</u> : Méthodes d'analyses	
I Distillation fractionnée	2
II Méthodes nd.M. et nd.PA.	4
III Chromatographie en phase gazeuse	10
<u>Partie expérimentale</u>	
I Distillation fractionnée	16
1°) Appareillage	16
2°) Etalonnage de l'enregistreur	16
3°) Distillation proprement dite	18
II Analyse ndM	26
1°) Indice de réfraction	26
2°) Densité	27
3°) Masse molaire moyenne	27
III Analyse chromatographique	37
1°) Analyse des aromatiques	44
2°) Analyse des paraffines	67
IV Conclusion	83
<u>Partie annexe</u>	
Appareil de distillation PODBIELNIAR	85
Principe d'un catharomètre	89
Principe d'un détecteur à ionisation de flamme	90
BIBLIOGRAPHIE	91



INTRODUCTION

La manière de conduire les analyses des produits pétroliers est, bien sûr, différente selon qu'il s'agit d'un gaz ou d'un liquide.

En ce qui nous concerne, nous nous sommes intéressés à l'analyse assez détaillée d'une coupe pétrolière appelée "Kérosène" (P.I. = 140°C , P.F. = 250°C) livrée par la raffinerie d'Alger.

Deux méthodes d'analyses ont été utilisées :

- La première que l'on peut appeler "analyses globales" constitue un travail préliminaire indispensable qui consiste en la distillation fractionnée, la détermination du pourcentage d'aromatiques, de naphthènes et de paraffines à partir de la densité, l'indice de réfraction, le point d'aniline et la masse molaire moyenne pour chaque fraction étroite recueillie.

- La deuxième que l'on peut appeler "analyses d'individus" fait appel à la chromatographie en phase gazeuse (ou C.P.G.) qui est la plus utilisée car elle présente l'avantage d'être rapide.

Cependant, l'analyse par C.P.G. reste limitée faute de certains produits de référence.

مقدمة

لأن الطريقة المؤدية لتحليل المواد البترولية لصحيح تختلف بالنسبة لما يتعلق الأمر بجسم غازي أو سائل وما يهمنا نحن هو أننا اهتمنا بتحليل مقطع بترولي يدعى "الكيروزان" (نقطة البداية 140 درجة و نقطة الإختفاء 250 درجة) والذي تحصلنا عليه من معمل تكرير البترول بالجزائر العاصمة.

ولتحليل المقطع البترولي المذكور هناك طريقتان استعملناها :

- فالطريقة الأولى نستطيع أن نسميها بالتحليل الإجمالية .
- والطريقة الثانية هي طريقة التحليل المتشغلة والتي تستلزم الكروماتولوجية في الحالة الغازية وهي مستعملة كثيرا لأنها تفيدنا السرعة. غير أن التحليل بالكروماتولوجية في الحالة الغازية يبقى محدودا لعدم بعض المواد الضرورية .

PARTIE
THEORIQUE

LES METHODES D'ANALYSES

Parmi les nombreuses méthodes d'analyse de produits pétroliers nous allons présenter :

- La distillation fractionnée
- la méthode ndM
- la méthode ndPA
- la chromatographie en phase gazeuse

I Distillation fractionnée :

La distillation est une opération qui permet de séparer un pétrole brut ou une partie de celui-ci en "coupes" d'hydrocarbures de propriétés assez voisines. Autrement dit, il s'agit là d'un procédé de séparation qui utilise la différence des points d'ébullition entre les divers constituants d'un mélange.

A cet effet, on utilise une colonne à garnissage équivalente à environ dix plateaux théoriques et pouvant fonctionner avec un taux de reflux de 5 [3].

Un schéma de l'appareillage est donné par la fig. 1

Un tel procédé nous permet d'obtenir, en notant la température de la vapeur en fonction du pourcentage distillé, une courbe dite "True Boiling Point" (ou TBP) ou courbe des points d'ébullition vrais.

Cela signifie que les corps purs passent successivement en phase vapeur en tête de colonne à leur température d'ébullition et à la

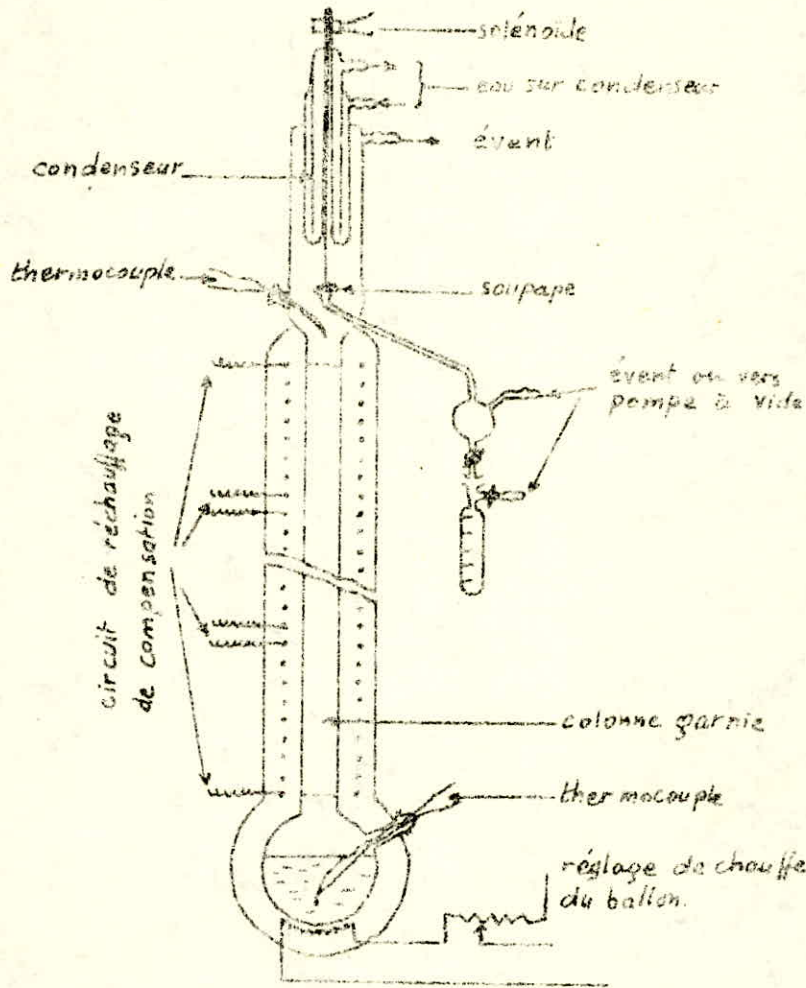


Fig. 1 Schéma d'un appareil de distillation, type TBP.

pression de marche de la colonne .

Pour un mélange constitué d'un nombre limité de constituants, la courbe T.B.P. est formée d'une succession de paliers horizontaux, la longueur de chaque palier étant proportionnelle à la concentration du corps pur bouillant à cette température dans le mélange . fig. 2 [1].

Si le mélange est complexe (pétrole brut ou coupe pétrolière), la succession des paliers n'est plus visible car les composants sont très nombreux, avec des points d'ébullition voisins, et la courbe T.B.P. est, en fait, une courbe continue [3]. fig. 2'

Chaque point de cette courbe représente le point milieu d'une fraction étroite qui, elle-même, est caractérisée par deux points:

- le point initial
- le point final .

Le point initial correspond à la température d'ébullition du composant le plus volatil et le point final à la température d'ébullition du composant le moins volatil .

II Méthodes ndM et ndPA

Certaines caractéristiques physiques des produits pétroliers sont liées directement à la structure moléculaire .

Ainsi, connaissant certaines propriétés, on peut se faire une idée de la nature chimique moyenne d'une fraction pétrolière.

En effet, comme la distillation nous a permis de classer les hydrocarbures en fonction de leur température d'ébullition, on peut alors, pour chaque fraction, mesurer:

.../...

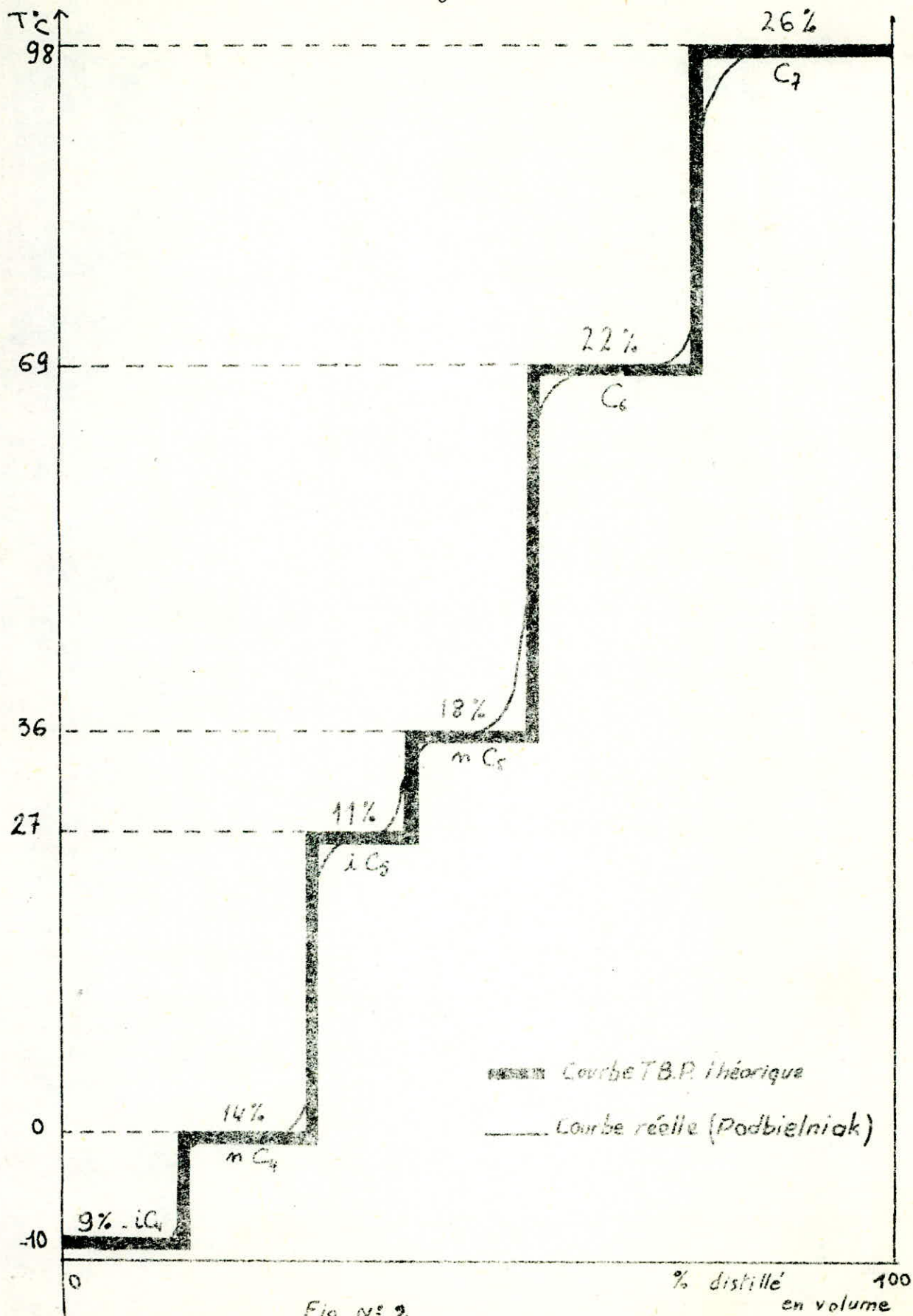


Fig. N° 2

- la densité d_4^{20}
- l'indice de réfraction n_D^{20}
- le poids moléculaire moyen M
- ou le point d'aniline P.A.

Ces mesures nous permettent à l'aide de formules (Voir tableaux 1 et 1') [3], de calculer directement soit les pourcentages d'atomes de carbone C_p , C_n , et C_a présents dans les éléments paraffiniques, naphténiques et aromatiques des diverses molécules contenues dans chacune des fractions, soit encore le nombre de cycles aromatiques R_A et naphténiques R_N .

Remarque :

La méthode ndM donne une précision de l'ordre de $\pm 1,5\%$ pour les pourcentages en carbone et de $\pm 0,8\%$ pour le nombre de cycles par molécule, à condition que le poids moléculaire soit supérieur à 200, que le pourcentage en carbones aromatiques C_a soit inférieur à $1,5 C_n$ et que le pourcentage en carbones paraffiniques C_p soit supérieur à 25% [3].

Formules concernant le poids moléculaire moyen M :

Le poids moléculaire moyen peut être calculé :

- soit à partir de la formule de M. Robert [9] :

$$M = 1705,45 n_D^{20} + 7,9293 d_4^{20} + 4,553 P.A. - 3287$$

- soit à partir de la formule de M. Hersch [9] :

$$\log_{3,0} M = 0,001978 P.E.^{\circ}C + 1,9394 + \log_{3,0} (2,15 - n_D^{20})$$

- soit à partir du diagramme du facteur de caractérisation Kuop. (fig. 3).

n ET d MESURES A 20°C		n ET d MESURES A 70°C	
	$V = 2,51(n-1,4750) - (d-0,3510)$ $W = (d-0,3510) - 1,11(n-1,4750)$		$V = 2,42(n-1,4600) - (d-0,8280)$ $W = (d-0,8280) - 1,11(n-1,4600)$
V > 0	$\% C_A = 430V + 3660/M$ $R_A = 0,44 + 0,055 MV$	V > 0	$\% C_A = 410V + 3660/M$ $R_A = 0,44 + 0,055 MV$
V < 0	$\% C_A = 670V + 3660/M$ $R_A = 0,44 + 0,080 MV$	V < 0	$\% C_A = 720V + 3660/M$ $R_A = 0,41 + 0,080 MV$
W > 0	$\% C_R = 820W - 33 + 10,000/M$ $R_T = 1,33 + 0,146M(W-0,0055)$	W > 0	$\% C_R = 775W - 35 + 11500/M$ $R_T = 1,55 + 0,146M(W-0,0055)$
W < 0	$\% C_R = 1440W - 35 + 10660/M$ $R_T = 1,33 + 0,180M(W-0,0055)$	W < 0	$\% C_R = 1410W - 35 + 12100/M$ $R_T = 1,55 + 0,180M(W-0,0055)$
$\% C_N = \% C_R - \% C_A$ $\% C_P = 100 - \% C_R$		$R_N = R_T - R_A$	

Méthode n.d.P. TABLEAU N° 1

n ET d MESURES A 20°C
$\% C_A = 1050,4n - 470,4d - 0,315 PA - 1094,3$ $\% C_N = -1573,3n + 840,15d - 0,4619 PA + 1662,2$ $\% C_P = 100 - (\% C_A + \% C_N)$

Méthode n.d.P.A. TABLEAU N° 1'

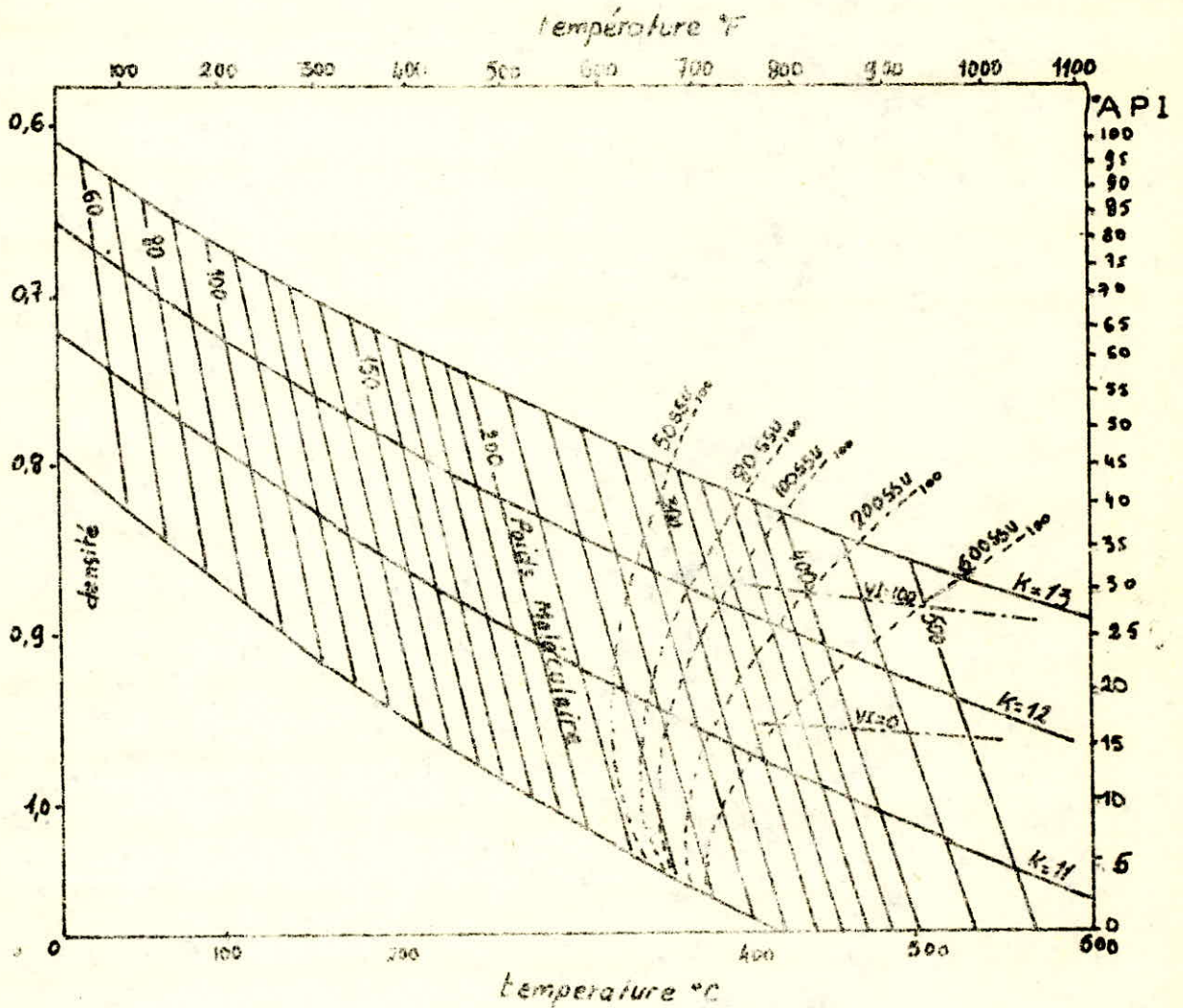


Fig. N° 3 courbes iso-propriétés du diagramme du facteur de caractérisation

1) Chromatographie en phase gazeuse:

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode physique de séparation des composants d'un mélange comparable à la distillation ou à l'entraînement à la vapeur. Elle est devenue une des principales méthodes analytiques dans les différents domaines de la recherche scientifique et de l'industrie.

1°) Appareillage:

Un appareil de chromatographie se compose essentiellement :

- d'une chambre d'introduction
- d'une colonne de séparation
- d'un détecteur

Il peut être muni :

- d'un dispositif de régulation
- d'un débitmètre pour la mesure du débit du gaz vecteur.
- d'un montage éventuel permettant la collecte des fractions à la sortie du détecteur.

Un schéma de principe d'un chromatographe est donné par la fig. 4

2°) Principe:

Une colonne chromatographique est généralement représentée par un simple tube à demi rempli d'un produit appelé phase fixe, ou stationnaire, et parcouru par un gaz vecteur, ou porteur, appelé phase mobile :

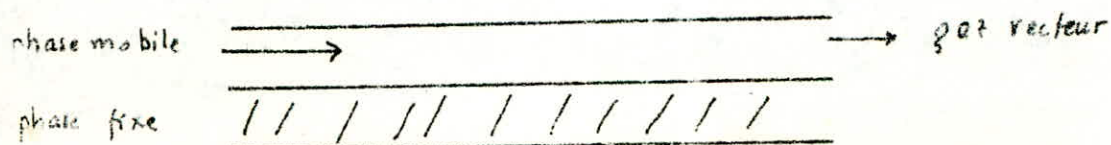
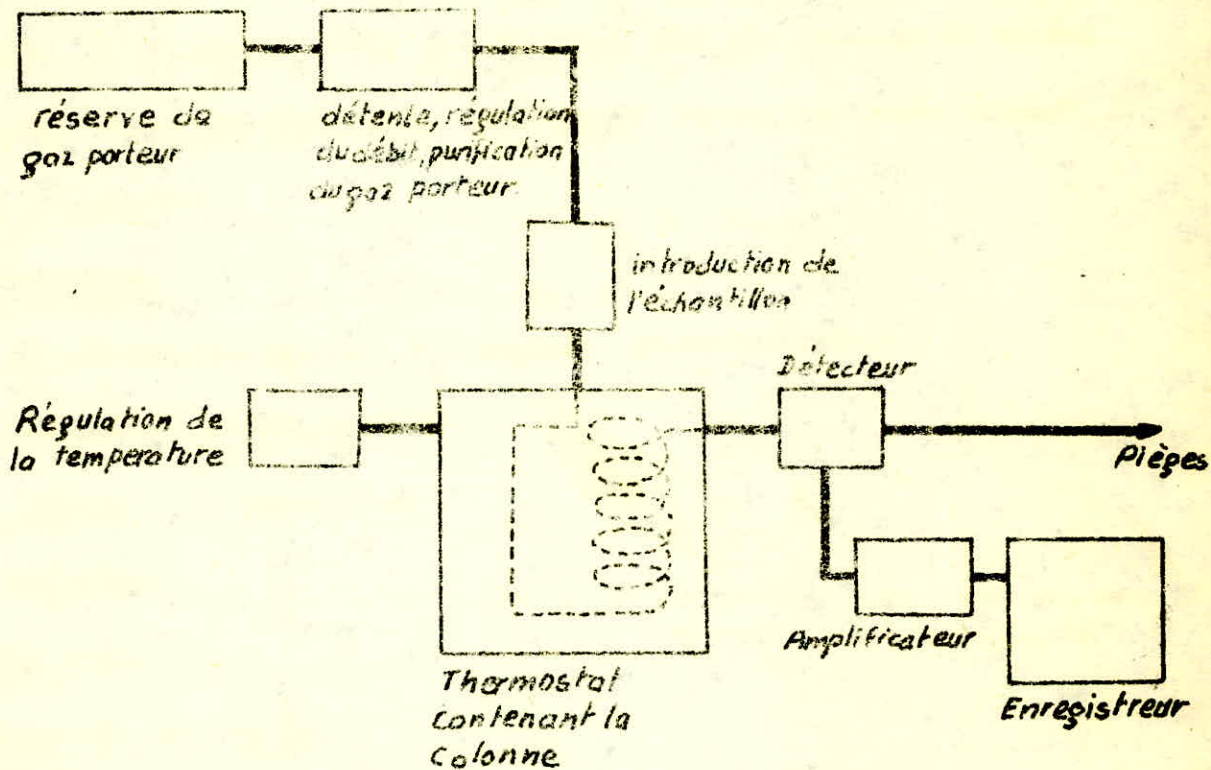


schéma d'une colonne chromatographique.



SCHEMA D'UN CHROMATOGRAPHE

Fig. 4

Lorsqu'un mélange traverse cette colonne à une certaine vitesse, la séparation des divers constituants de ce mélange se traduit par l'obtention de pics séparés. L'ensemble de ces pics porte le nom de chromatogramme.

Un chromatogramme -type est donné par la fig. 5.

Chaque pic est caractérisé, par :

- t_R : temps de rétention du soluté dans la colonne.

- t'_R : " " corrigé du soluté

- t_a : " " de l'air

- d_R : distance de rétention

- h : hauteur du pic

- σ : demi-largeur du pic entre les points d'intersection de celui-ci avec ses tangentes d'inflexion.

- w : largeur du pic à la base.

3°) Influence des divers paramètres :

Les divers paramètres pouvant influencer la séparation en chromatographie en phase gazeuse sont :

- La nature de la colonne (longueur, diamètre).

La longueur a pour effet d'allonger la rétention des pics et de favoriser dans une certaine mesure leur séparation.

Le diamètre de la colonne influe plutôt la séparation et la forme des pics. Les colonnes de grand diamètre (10mm et plus) sont surtout utilisées en préparative où les conditions opératoires sont déjà optimisées.

La phase stationnaire influe sur la rétention et la séparation.

Une colonne trop imprégnée donnera des temps de rétention plus longs.

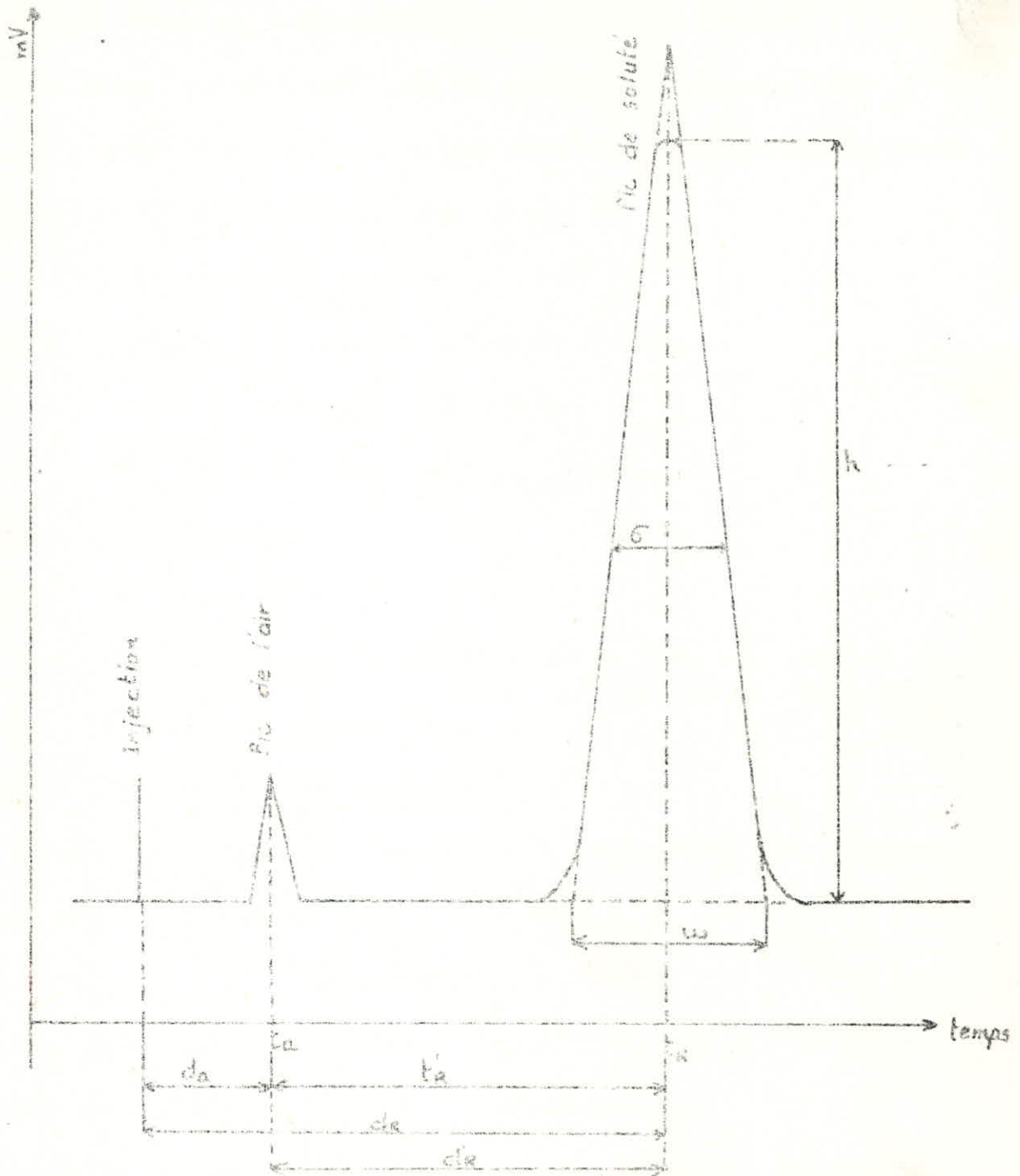


Fig. 5 CHROMATOGRAMME-TYPE.

- La température de la colonne : Elle a pour effet de diminuer le temps de rétention mais elle défavorise la séparation.

- La pression du gaz vecteur produit le même effet que la température.

Dans le but d'optimiser les séparations et la rétention, on utilise souvent la programmation de température qui consiste à faire évoluer la température de la colonne tout au long de la manipulation.

La programmation de pression et la technique de back flushing sont utilisées pour séparer les légers de corps lourds.

4°) Analyse qualitative:

Parmi les méthodes d'identification des pics d'un chromatogramme citons les deux suivantes :

- La méthode de l'étalon interne : Elle consiste à ajouter le produit pur soupçonné dans l'échantillon considéré. L'allongement du pic confirme la présence de ce produit.

- La méthode des indices de Kovats,

Par définition, l'indice de Kovats (I) d'un alcane normal est égal à $100n$, n étant le nombre d'atomes de carbone de l'alcane considéré.

Il peut être calculé à partir de la formule suivante :

$$I = 100 \left[m \frac{\log t'_z - \log t'_z}{\log t'_{m+3} - \log t'_z} + 3 \right] \quad [4]$$

où t'_z = temps de rétention de l'alcane à z atomes de C

t'_{m+3} = " " " "

m = différence d'atomes de C entre les deux alcanes.

Cette méthode est basée sur la propriété fondamentale suivante: le logarithme décimal de la distance de rétention réduite (d_R) des n -paraffines est une

est une fonction linéaire du nombre n d'atomes de carbone. [14].

A partir des distances de rétention réduites des différents pics, on déduit de cette courbe l'indice de Kovats correspondant à chaque pic.

Cet indice de Kovats nous permet, à son tour, d'avoir la température d'ébullition du soluté à partir de la courbe $I = f(T.E.b)$ des n -alcane pris comme référence.

Ainsi, on peut identifier tous les pics d'un chromatogramme.

PARTIE
EXPERIMENTALE

I Distillation fractionnée :

Il s'agit de fractionner une coupe pétrolière appelée "kérosène" dont les points initial et final sont respectivement 110°C et 250°C .

Cette coupe pétrolière est issue du brut de Hassi-Messaoud et nous a été livrée par la raffinerie d'Alger.

Les caractéristiques de cette coupe sont:

n_{D}^{20}	d_4^{20}	P.A. °C	% C _A	% C _N	% C _P
1,4480	0,7991 45,16° API	63	15	20	59

1°) Appareillage:

L'appareil de distillation dont dispose notre département de Génie-Chimique est du type DOBBIELNIAK décrit dans la partie annexe.

Cet appareil comprend un thermocouple, fer-constantan, qui sert à mesurer la température des vapeurs à cet endroit.

Pour cela, un enregistreur du type SERVOTRACE est relié au thermocouple.

2°) Etalonnage de l'enregistreur:

Avant de procéder à la distillation proprement dite de notre coupe, un étalonnage préalable de l'enregistreur est indispensable.

Mode opératoire:

La méthode consiste à utiliser un tube en verre, chauffé par une résistance électrique, et dans lequel on place la soudure chaude du thermocouple avec un thermomètre à mercure pour pouvoir lire la température. Voir fig. 7

La soudure froide est de la glace fondante. (0°C).

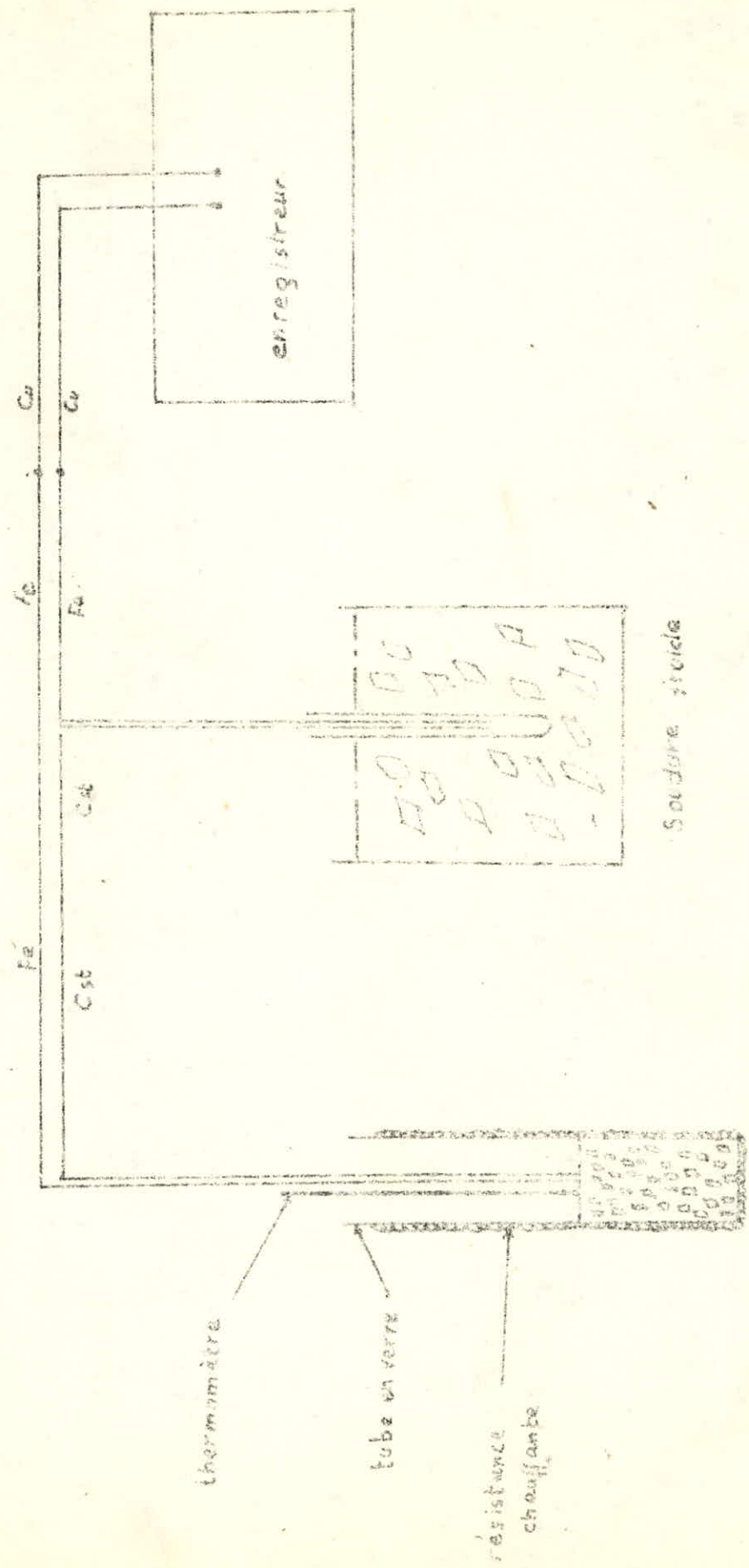


Fig. 7

Soudure chaude

Soudure froide

thermomètre

tube en verre

résistance
chauffante

enregistreur

Fe

Cst

Cst

Fe

Cu

Cu

Fe

Cu

Fe

Cu

Fe

Cu

Fe

Cu

Fe

Cu

Fe

Cu

Fe

Cu

Fe

Cu

Fe

Cu

Fe

Cu

Fe

Cu

Fe

Cu

Le tube en verre est chauffé jusqu'à une température suffisante pour être refroidi. Nous notons la température indiquée par le thermomètre en fonction du nombre de graduations donné par l'enregistreur.

Les résultats obtenus sont donnés par le tableau N° 2.

Remarque:

Notons qu'initialement nous avons utilisé de l'huile comme système de chauffage au lieu de la résistance électrique. Les résultats obtenus ainsi étaient loin d'être reproductibles et ce, à cause du brusque refroidissement de l'huile au début.

La courbe d'étalonnage $T = f(\text{nombre de graduations})$ obtenue est donnée par la fig. 8.

3°) Distillation proprement dite:

- Mode opératoire: Voir partie annexe

- Conditions opératoires:

- . Volume de la charge : 3l
- . Perte de charge : 11 mm Hg
- . Taux de reflux : 5
- . Temps de mise en équilibre de l'appareil : 4 heures.

Les distillats recueillis dans les tubes de recolle sont conservés dans des flacons bien bouchés pour éviter l'évaporation.

Pour chaque échantillon nous déterminons les points initial et final à l'aide de la courbe d'étalonnage.

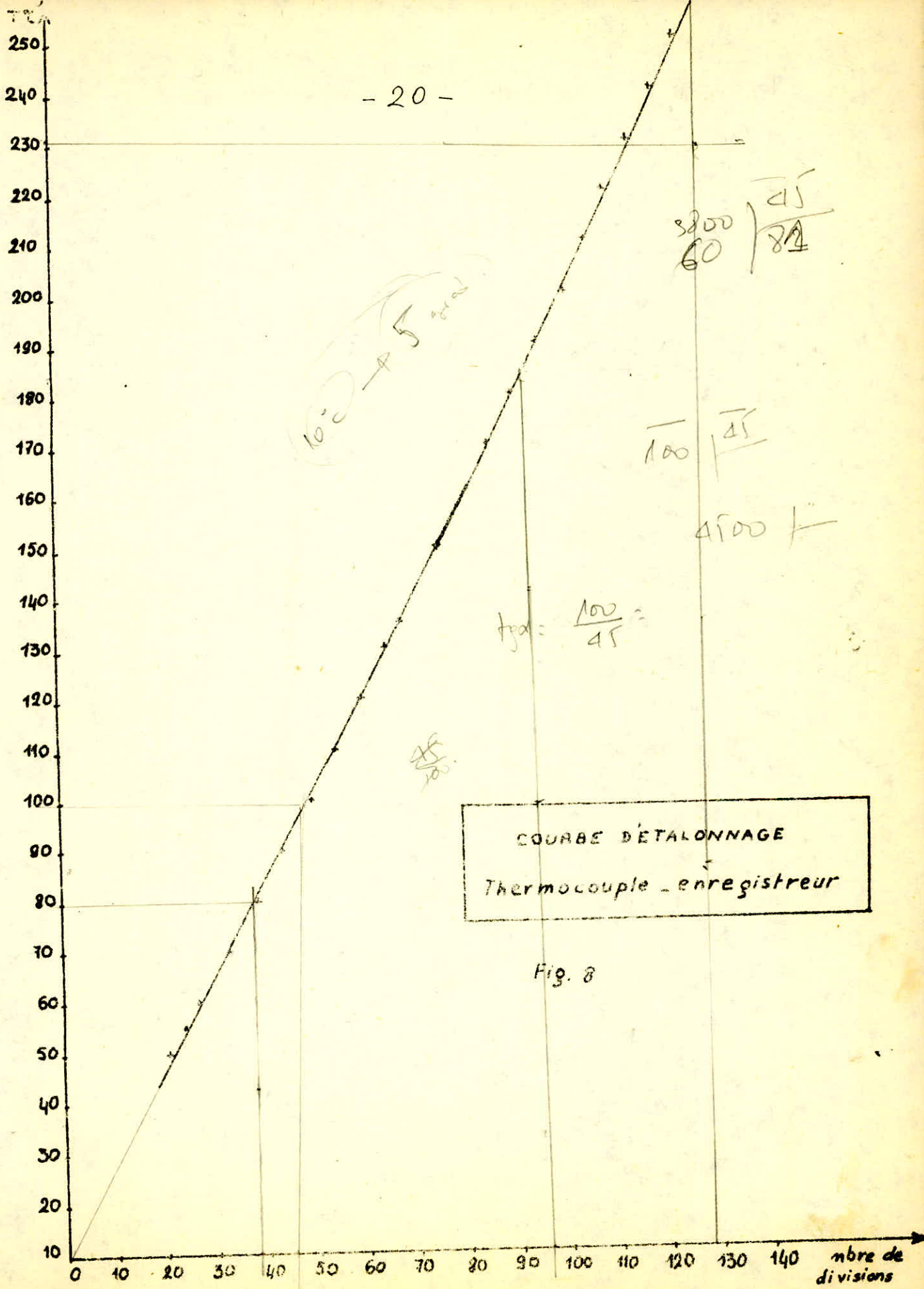
Les résultats obtenus sont donnés par le tableau N° 3.

Notons que la distillation Podbielniak est une opération qui exige une attention soutenue pendant plusieurs heures. ...)...

ETALONNAGE DE L'ENREGISTREUR.

<i>T°C donnée par le thermomètre</i>	<i>Nbre graduations données par l'enregistreur</i>
250	125
240	120
230	115
220	110
210	106
200	102
190	96
180	91
170	86
160	81
150	76
135	68
130	65
120	60
110	55
100	50
90	44
80	39
40	33
60	27
55	24
50	21

TABLEAU N° 2



N° de la fraction	Nombre de graduations donné par l'enregistreur.	T _f (°C)	% V
1	38	80	0,5
2	45	92,5	1,1
3	52	105	1,8
4	57	114	2,4
5	60	120	2,8
6	64	127	3,5
7	68	135	4,2
8	71,5	141	5,0
9	74,5	147	5,8
10	77	152	6,6
11	80	157	7,4
12	81	159	8,0
13	83	163	9,6
14	86	169	11,7
15	88	173	13,8
16	91	179	16
17	93	183	20
18	95	187	24

$\frac{49}{38} = 1,289$
 $\frac{100}{11} = 9,09$
 $100 \times 1,289 \times 9,09 = 1168$
 $1168 \div 11 = 106,18$
 $106,18 \times 1,1 = 116,8$
 $116,8 \times 1,1 = 128,48$
 $128,48 \times 1,1 = 141,328$
 $141,328 \times 1,1 = 155,4608$
 $155,4608 \times 1,1 = 171,00688$
 $171,00688 \times 1,1 = 188,107568$
 $188,107568 \times 1,1 = 206,9183248$
 $206,9183248 \times 1,1 = 227,61015728$
 $227,61015728 \times 1,1 = 250,371173008$
 $250,371173008 \times 1,1 = 275,4082903088$
 $275,4082903088 \times 1,1 = 302,94911933968$
 $302,94911933968 \times 1,1 = 333,244031273648$
 $333,244031273648 \times 1,1 = 366,5684344010128$
 $366,5684344010128 \times 1,1 = 403,22527784111408$
 $403,22527784111408 \times 1,1 = 443,547805625225488$
 $443,547805625225488 \times 1,1 = 487,9025861877480368$
 $487,9025861877480368 \times 1,1 = 536,69284480652284048$
 $536,69284480652284048 \times 1,1 = 590,362129287175124528$
 $590,362129287175124528 \times 1,1 = 649,3983422158926369808$
 $649,3983422158926369808 \times 1,1 = 714,338176437481900678912$
 $714,338176437481900678912 \times 1,1 = 785,7720940812300907468032$
 $785,7720940812300907468032 \times 1,1 = 864,34930348935309982148352$
 $864,34930348935309982148352 \times 1,1 = 950,784233838288409803631872$
 $950,784233838288409803631872 \times 1,1 = 1045,8626572221172507839950656$
 $1045,8626572221172507839950656 \times 1,1 = 1150,44892294432897586239457216$
 $1150,44892294432897586239457216 \times 1,1 = 1265,493815238761873448634029376$
 $1265,493815238761873448634029376 \times 1,1 = 1392,0431967626380607935074323136$
 $1392,0431967626380607935074323136 \times 1,1 = 1531,24751643890186687285817554496$
 $1531,24751643890186687285817554496 \times 1,1 = 1684,372268082792053560144093099456$
 $1684,372268082792053560144093099456 \times 1,1 = 1852,8094948910712589161585024094016$
 $1852,8094948910712589161585024094016 \times 1,1 = 2058,09044438017838480777435265034176$
 $2058,09044438017838480777435265034176 \times 1,1 = 2263,899488818196223288551787915375936$
 $2263,899488818196223288551787915375936 \times 1,1 = 2490,2894377000158456174069667069135296$
 $2490,2894377000158456174069667069135296 \times 1,1 = 2739,31838147001743017914766337760488256$
 $2739,31838147001743017914766337760488256 \times 1,1 = 3013,250219617019173197062430715365370816$
 $3013,250219617019173197062430715365370816 \times 1,1 = 3314,5752415787210905167686737869019078976$
 $3314,5752415787210905167686737869019078976 \times 1,1 = 3646,03276573659319956844554116559209868736$
 $3646,03276573659319956844554116559209868736 \times 1,1 = 4010,636042310252519525290095282151308556128$
 $4010,636042310252519525290095282151308556128 \times 1,1 = 4411,7006465412777714778191048103664394117376$
 $4411,7006465412777714778191048103664394117376 \times 1,1 = 4852,87071119540574862560101529140308335291136$
 $4852,87071119540574862560101529140308335291136 \times 1,1 = 5338,15778231494632348816111682054339168820224$
 $5338,15778231494632348816111682054339168820224 \times 1,1 = 5871,9735605464409558369772285025977308570224$
 $5871,9735605464409558369772285025977308570224 \times 1,1 = 6459,17091660108505142067495135285750394272448$
 $6459,17091660108505142067495135285750394272448 \times 1,1 = 7105,08800826119355656274244648814325433700096$
 $7105,08800826119355656274244648814325433700096 \times 1,1 = 7815,596809087312912219016691136957579770701056$
 $7815,596809087312912219016691136957579770701056 \times 1,1 = 8597,1564899960442034409183602506533377677711616$
 $8597,1564899960442034409183602506533377677711616 \times 1,1 = 9456,87213899564862378491019627571867154448927776$
 $9456,87213899564862378491019627571867154448927776 \times 1,1 = 10402,559352895213486163301215903290538698938216576$
 $10402,559352895213486163301215903290538698938216576 \times 1,1 = 11442,8152881847348347796313374936195925688320382336$
 $11442,8152881847348347796313374936195925688320382336 \times 1,1 = 12587,09681700320831825759447124298155182571524205696$
 $12587,09681700320831825759447124298155182571524205696 \times 1,1 = 13845,806498703529150083353918367279707008286766262656$
 $13845,806498703529150083353918367279707008286766262656 \times 1,1 = 15230,3871485738820650916893102040076777091154429312$
 $15230,3871485738820650916893102040076777091154429312 \times 1,1 = 16753,425863431270271600858241224408445680026987225216$
 $16753,425863431270271600858241224408445680026987225216 \times 1,1 = 18428,76845077439729876094406534684929024802968594816$
 $18428,76845077439729876094406534684929024802968594816 \times 1,1 = 20271,645295851837028637038471881534219272832654542976$
 $20271,645295851837028637038471881534219272832654542976 \times 1,1 = 22298,80982543702073150073431906968764120011591999744$
 $22298,80982543702073150073431906968764120011591999744 \times 1,1 = 24528,690807980722804651117750976656405320127551999328$
 $24528,690807980722804651117750976656405320127551999328 \times 1,1 = 26981,56088877879508511622952607432204685214030719932096$
 $26981,56088877879508511622952607432204685214030719932096 \times 1,1 = 29679,7169776566745936278524786817542515373543379193216$
 $29679,7169776566745936278524786817542515373543379193216 \times 1,1 = 32447,688675422342053000627726550929676731289771711232$
 $32447,688675422342053000627726550929676731289771711232 \times 1,1 = 35692,457542964576258300690500205822644404418748882304$
 $35692,457542964576258300690500205822644404418748882304 \times 1,1 = 39261,7032972610338841307595502217049088448606237709376$
 $39261,7032972610338841307595502217049088448606237709376 \times 1,1 = 43187,87362708713727254383550524387534972935268616768$
 $43187,87362708713727254383550524387534972935268616768 \times 1,1 = 47506,660989795851000808219055768242884702287954784$
 $47506,660989795851000808219055768242884702287954784 \times 1,1 = 52257,3270887754361008890409613450671731731167502624$
 $52257,3270887754361008890409613450671731731167502624 \times 1,1 = 57482,65979765297971097794505747957389049042842528896$
 $57482,65979765297971097794505747957389049042842528896 \times 1,1 = 63230,9257774182776820757395632275272795334712678176$
 $63230,9257774182776820757395632275272795334712678176 \times 1,1 = 69554,0183151601054502832735195502800074868183945984$
 $69554,0183151601054502832735195502800074868183945984 \times 1,1 = 76509,42014667611609531160087150528760823550023335936$
 $76509,42014667611609531160087150528760823550023335936 \times 1,1 = 84160,362161343727704842760958655815769059050366695296$
 $84160,362161343727704842760958655815769059050366695296 \times 1,1 = 92576,3983774781004753270370545213973463649554033632$
 $92576,3983774781004753270370545213973463649554033632 \times 1,1 = 101834,03821522591052285974076007353708100145034369952$
 $101834,03821522591052285974076007353708100145034369952 \times 1,1 = 112017,44203674850157514571483608089078910159537806944$
 $112017,44203674850157514571483608089078910159537806944 \times 1,1 = 123219,18624042335173266028631968897986801175491587648$
 $123219,18624042335173266028631968897986801175491587648 \times 1,1 = 135541,104864465686905926314951657877854812930407464096$
 $135541,104864465686905926314951657877854812930407464096 \times 1,1 = 148695,2153509122555965189464468236656202942234482112$
 $148695,2153509122555965189464468236656202942234482112 \times 1,1 = 162764,73688590348115617084109150603218232364579303232$
 $162764,73688590348115617084109150603218232364579303232 \times 1,1 = 177841,21057449742927178792521065663540055601037233536$
 $177841,21057449742927178792521065663540055601037233536 \times 1,1 = 193825,33163194717229896671773172230894061166141157248$
 $193825,33163194717229896671773172230894061166141157248 \times 1,1 = 211207,8147951419895288633895048945408346728275527296$
 $211207,8147951419895288633895048945408346728275527296 \times 1,1 = 229328,596274656188481749728455383994918140110308112$
 $229328,596274656188481749728455383994918140110308112 \times 1,1 = 252261,4559021220073309247013009223944139541213419232$
 $252261,4559021220073309247013009223944139541213419232 \times 1,1 = 277487,60193233421406401717143101463385531553347611584$
 $277487,60193233421406401717143101463385531553347611584 \times 1,1 = 304636,36212556763547041888857411610724084708682382736$
 $304636,36212556763547041888857411610724084708682382736 \times 1,1 = 334100,000338124409017460777431527717964831795506210176$
 $334100,000338124409017460777431527717964831795506210176 \times 1,1 = 367510,00037193684991920685517468048976121497505743232$
 $367510,00037193684991920685517468048976121497505743232 \times 1,1 = 404261,00040913053491112754069214853873733647256316704$
 $404261,00040913053491112754069214853873733647256316704 \times 1,1 = 444687,10044904358840224029476136339261107012021948224$
 $444687,10044904358840224029476136339261107012021948224 \times 1,1 = 489155,8104939477472424643242374997318721771322414304$
 $489155,8104939477472424643242374997318721771322414304 \times 1,1 = 538071,3915433425219667107566612497050603948454655808$
 $538071,3915433425219667107566612497050603948454655808 \times 1,1 = 591878,53069767677416338183232737467557643432991213888$
 $591878,53069767677416338183232737467557643432991213888 \times 1,1 = 651066,38376744445157972001556011214313407776290535296$
 $651066,38376744445157972001556011214313407776290535296 \times 1,1 = 716173,022144188896737692017116123357447485739195888$
 $716173,022144188896737692017116123357447485739195888 \times 1,1 = 787790,3243586077864114612188277356931922343131154752$
 $787790,3243586077864114612188277356931922343131154752 \times 1,1 = 866569,35679446856505260734071050926251145774442692224$
 $866569,35679446856505260734071050926251145774442692224 \times 1,1 = 953226,2924739154215578680747815601887626035188870272$
 $953226,2924739154215578680747815601887626035188870272 \times 1,1 = 1048548,92172130696371365488225971620764886386776615936$
 $1048548,92172130696371365488225971620764886386776615936 \times 1,1 = 1153403,8138934376600850203704856878284137502545428736$
 $1153403,8138934376600850203704856878284137502545428736 \times 1,1 = 1264744,19528278142609352240753425661125513528000000$
 $1264744,19528278142609352240753425661125513528000000 \times 1,1 = 1391218,61481105956870287464828768227238064880800000$
 $1391218,61481105956870287464828768227238064880800000 \times 1,1 = 1530340,47629216552557316211311645050061871368880000$
 $1530340,47629216552557316211311645050061871368880000 \times 1,1 = 1678874,5239213820781304783244280955506805850576880000$
 $1678874,5239213820781304783244280955506805850576880000 \times 1,1 = 1840761,97631352028594352615686090510574864356344880000$
 $1840761,97631352028594352615686090510574864356344880000 \times 1,1 = 2018838,17394487231453787877254699561632548791777280000$
 $2018838,17394487231453787877254699561632548791777280000 \times 1,1 = 2220721,991339359545991666650801695178058026715553280000$
 $2220721,991339359545991666650801695178058026715553280000 \times 1,1 = 2442794,1904732955005908333158818646958738293871100160000$
 $2442794,1904732955005908333158818646958738293871100160000 \times 1,1 = 2687073,60952062505065001664747005116346121232588160000$
 $2687073,60952062505065001664747005116346121232588160000 \times 1,1 = 2955780,970472687555715018312217056279807333554469760000$
 $2955780,970472687555715018312217056279807333554469760000 \times 1,1 = 3251359,067520956311286520143438761907788066914912640000$
 $3251359,067520956311286520143438761907788066914912640000 \times 1,1 = 3576494,974273051942415172157782638098566873606392320000$
 $3576494,974273051942415172157782638098566873606392320000 \times 1,1 = 3934144,471700357136656689373560901908423560970031360000$
 $3934144,471700357136656689373560901908423560970031360000 \times 1,1 = 4327558,91887039285032235831091699211926$

N° de la fraction	Nombre de graduations données par l'enregistreur	Tf (°C)	% V
19	98	193	32
20	100	197	31,6
21	103	203	42
22	105	207	46
23	108	213	52
24	110	217	57
25	112	221	60
26	114	225	63
27	116	229	67
28	118	233	72
29	120	238	76
30	122	242	79
31	124	246	82
32	125,5	249	84
33	127	252	85,5
34	128	254	89
35	129	256	90
Résidu	-	260*	97

$\frac{12900}{390} = \frac{107}{26}$

TABLEAU N° 3 (suite)

* Valeur calculée

* Tracé de la courbe TBP

La courbe TBP est obtenue en portant en abscisse le pourcentage volumique distillé (%V) et en ordonnée la température d'ébullition moyenne (T_m). fig. 9.

Remarque:

La raffinerie d'Alger mentionnait pour la coupe livrée un point initial de 140°C . Notre distillation nous montre que ce point initial vaut 67°C .

Pour confirmer ce résultat, nous avons pensé à la distillation ASTM.

. Distillation ASTM :

Cet essai fait l'objet de la norme NF M07.002 [3].

L'appareillage comporte un ballon de distillation pouvant contenir 100ml de produit que l'on chauffe à une vitesse déterminée. Les vapeurs formées sont condensées dans un tube en cuivre baignant dans de l'eau froide, puis recueillies dans une éprouvette graduée. On note la température d'apparition de la première goutte de condensat à la sortie du tube: C'est le point initial du produit considéré. En fin de distillation, la température passe par un maximum: C'est le point final de distillation.

Les résultats obtenus sont donnés par le tableau N° 4

Les courbes de distillation ASTM et TBP sont représentées par la fig. 9.

Remarque sur ces deux courbes:

On constate que le point initial obtenu par l'ASTM est supérieur à celui obtenu par la TBP. Par contre le point final de l'ASTM est inférieur à celui de la TBP. Ces résultats sont bien compatibles car la courbe ASTM est toujours située à "l'intérieur" de la courbe TBP.

On peut donc dire que notre coupe contient des légers tels que les C_5 .

Température (°C)	% V distillé
PI = 98 °C	
160	5
172	10
182	20
200	32
204	40
206	45
208	50
210	55
212	60
215	65
218	70
221	75
224	80
228	85
233	90
240	95
PF = 250 °C	

TABLEAU N° 4

Remarque sur le point final de la coupe kérosène :

Le point final a été calculé à partir du point 50% du résidu.

En effet, connaissant la densité du résidu et le poids moléculaire, on peut déterminer la température moyenne d'ébullition autrement dit le point 50% du résidu, à partir du diagramme Kuop. Ce point 50% est de 258°C . Or, le point initial du résidu est de 256°C , d'où le point final est de 260°C .

Conclusion:

L'intervalle de distillation de la coupe pétrolière ^{livrée} par la raffinerie d'Alger est donc le suivant: $PI = 70^{\circ}\text{C}$; $PF = 260^{\circ}\text{C}$

Ceci sera confirmé plus loin par l'analyse chromatographique.

II Analyse n.d.M.

Cette méthode nécessite la connaissance de trois paramètres, à savoir:

- l'indice de réfraction n_D^{20}
- la densité d_4^{20}
- la masse molaire moyenne M

1*) Indice de réfraction n_D^{20} :

Pour chaque fraction recueillie nous avons mesuré l'indice de réfraction à 20°C , et ce à l'aide d'un réfractomètre du type HILGER-WATTS.

Un réfractomètre est constitué essentiellement de deux prismes entre lesquels on place une mince couche de liquide à étudier. Un nettoyage indispensable se fait entre deux mesures à l'aide d'un solvant: acétone.

La température des deux prismes est réglée à l'aide d'un circuit d'eau thermostatée.

Rappelons que pour les coupes pétrolières, il n'est pas possible de connaître l'allure de l'indice de réfraction en fonction de la nature des fractions mais d'une façon générale l'indice de réfraction augmente avec la densité. Les résultats obtenus sont donnés par le tableau N° 5.

2°) Densité d_4^{20} :

La densité de chaque fraction est déterminée à 20°C par la méthode du picnomètre.

Un picnomètre est un petit flacon terminé par un bouchon muni d'un tube capillaire.

Le mode opératoire est le suivant :

- peser le picnomètre vide. soit p_1 .
- " " rempli d'eau distillée, après l'avoir placé dans un bain thermostaté à 20°C pendant environ 15 minutes. soit p_2 .
- peser le picnomètre rempli de produit dont on veut mesurer la densité, en procédant de la même manière qu'avec l'eau distillée. soit p_3 .

La densité du produit considéré est : $d_4^{20} = \frac{p_3 - p_1}{p_2 - p_1}$

Les résultats obtenus sont donnés par le tableau N° 6

3°) Masse molaire moyenne M .

La masse molaire moyenne de chaque fraction a été déterminée de deux manières :

a) Par calcul à partir de la formule de Hensch, à savoir :

$$\log_{10} M = 0,001978 \text{ P.E. } \% + 1,9394 + \log(2,15 - M_D^{20}).$$

b) Graphiquement, à partir du diagramme Kuop.

Les résultats obtenus sont donnés par le tableau N° 7

N° de la fraction	n_D^{20}
1	1.3920
2	1.4035
3	1.4100
4	1.4142
5	1.4165
6	1.4220
7	1.4247
8	1.4250
9	1.4280
10	1.4312
11	1.4350
12	1.4363
13	1.4370
14	1.4372
15	1.4380
16	1.4400
17	1.4404
18	1.4410

N° de la fraction	n_D^{20}
19	1.4432
20	1.4468
21	1.4470
22	1.4465
23	1.4458
24	1.4464
25	1.4480
26	1.4454
27	1.4520
28	1.4530
29	1.4508
30	1.4548
31	1.4562
32	1.4580
33	1.4600
34	1.4630
35	1.4670
Résidu	1.4700

TABLEAU N° 5

N° de la fraction	d_4^{20}	N° de la fraction	d_4^{20}
1	0.7037	19	0.7920
2	0.7172	20	0.7985
3	0.7340	21	0.8004
4	0.7442	22	0.7988
5	0.7474	23	0.7976
6	0.7508	24	0.8014
7	0.7586	25	0.8048
8	0.7626	26	0.8079
9	0.7658	27	0.8106
10	0.7736	28	0.8102
11	0.7785	29	0.8137
12	0.7798	30	0.8163
13	0.7810	31	0.8180
14	0.7817	32	0.8208
15	0.7847	33	0.8220
16	0.7836	34	0.8274
17	0.7867	35	0.8338
18	0.7890	Résidu	0.8391

TABLEAU N° 6

N° de la fraction	T _m (°C)	M	
		par calcul	à partir du diagramme Kuop
1	73,5	92	88
2	84	95	95
3	99	100	100
4	109,5	105	107
5	117	108	111
6	123,5	111	114
7	131	114	118
8	138	118	122
9	144	120	125
10	149,5	123	128
11	154,5	125	130
12	158	127	132
13	161	128	135
14	166	131	138
15	171	135	140
16	176	137	144
17	181	140	147
18	185	142	150

TABEAU N° 7

N° de la fraction	T _m (°C)	M	
		par calcul	à partir du diagramme KuoP
19	190	145	152
20	195	148	155
21	200	151	158
22	205	155	162
23	210	158	166
24	215	162	170
25	219	165	171
26	223	168	174
27	227	170	177
28	231	173	180
29	235,5	176	182
30	240	179	185
31	244	181	188
32	247,5	184	190
33	250,5	186	192
34	253	188	194
35	255	187	195
Résidu	258	190	197

TABLEAU N° 7 (suite)

A partir de ces trois paramètres, (n_d et M), on calcule les pourcentages aromatiques C_A , naphéniques C_N et paraffiniques C_P à l'aide des formules données par le tableau N°1.

Remarque: Le pétrole algérien étant pauvre en soufre, le facteur S qui figure dans les formules est donc négligeable ($\% S < 0.2$).

Les résultats sont donnés par le tableau N°8.

Nous avons également pensé à tracer les variations de la densité fonction du pourcentage volumique distillé ($\%V$) ainsi que l'indice de réfraction en fonction de la densité.

En examinant l'allure de ces courbes nous pouvons dire que les résultats obtenus jusque là sont satisfaisants.

Ces courbes sont données par les fig. 11 et fig. 12.

* Méthode m.d.P.A.

Cette méthode nécessite la connaissance du point d'aniline P.A. Nous l'avons mesuré pour quelques fractions seulement afin de comparer les résultats obtenus par la méthode n.d.M et ceux donnés par la méthode n.d.P.A.

Mode opératoire :

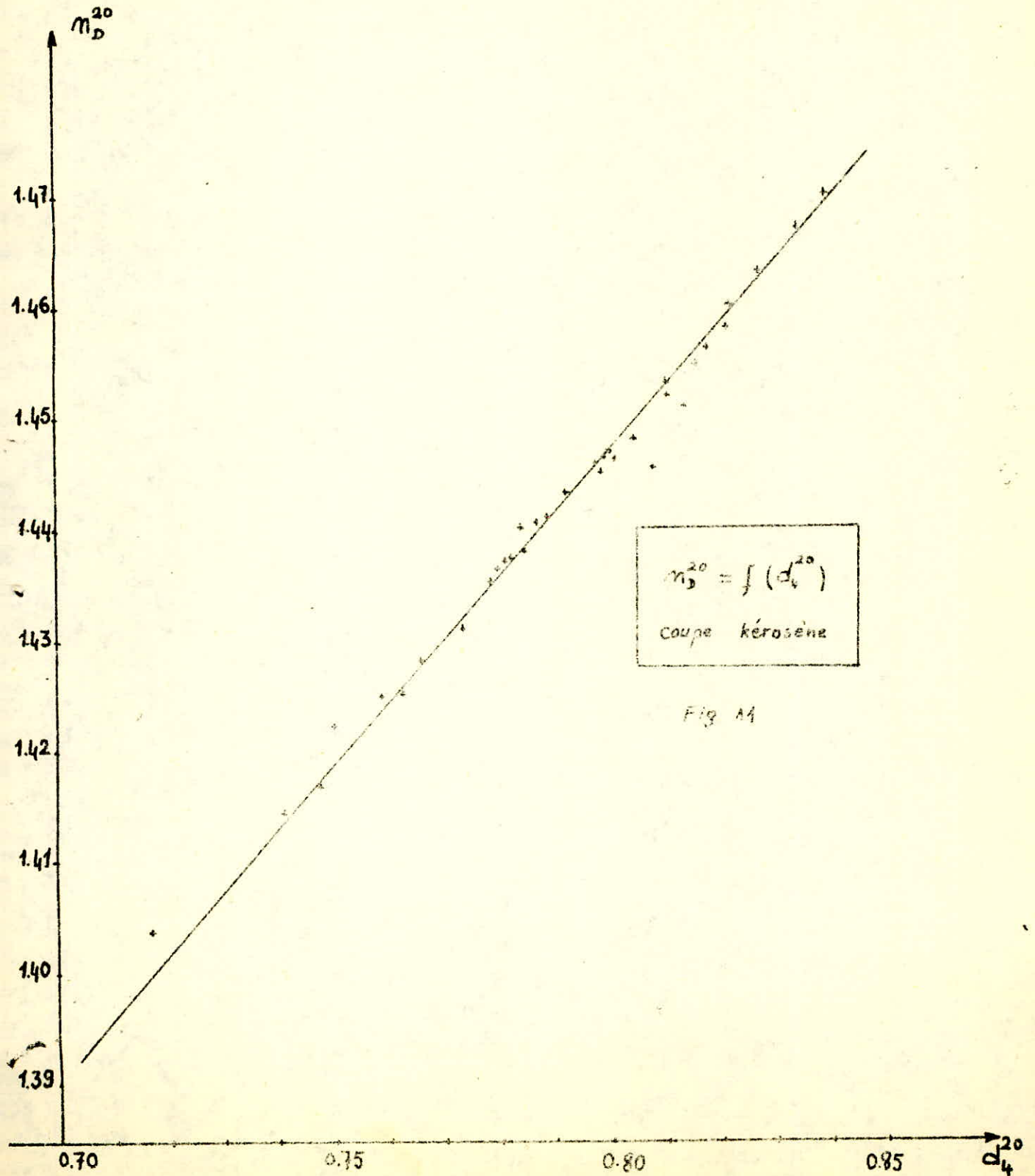
Cet essai fait l'objet de la norme: NF M 07 02 et consiste à mélanger deux volumes égaux, soit 10 ml, d'aniline pur et du produit considéré. Le mélange est chauffé dans un tube en verre muni d'un thermomètre jusqu'à miscibilité totale, puis refroidi. La température indiquée par le thermomètre, au moment où apparaît un trouble net, correspond au point d'aniline.

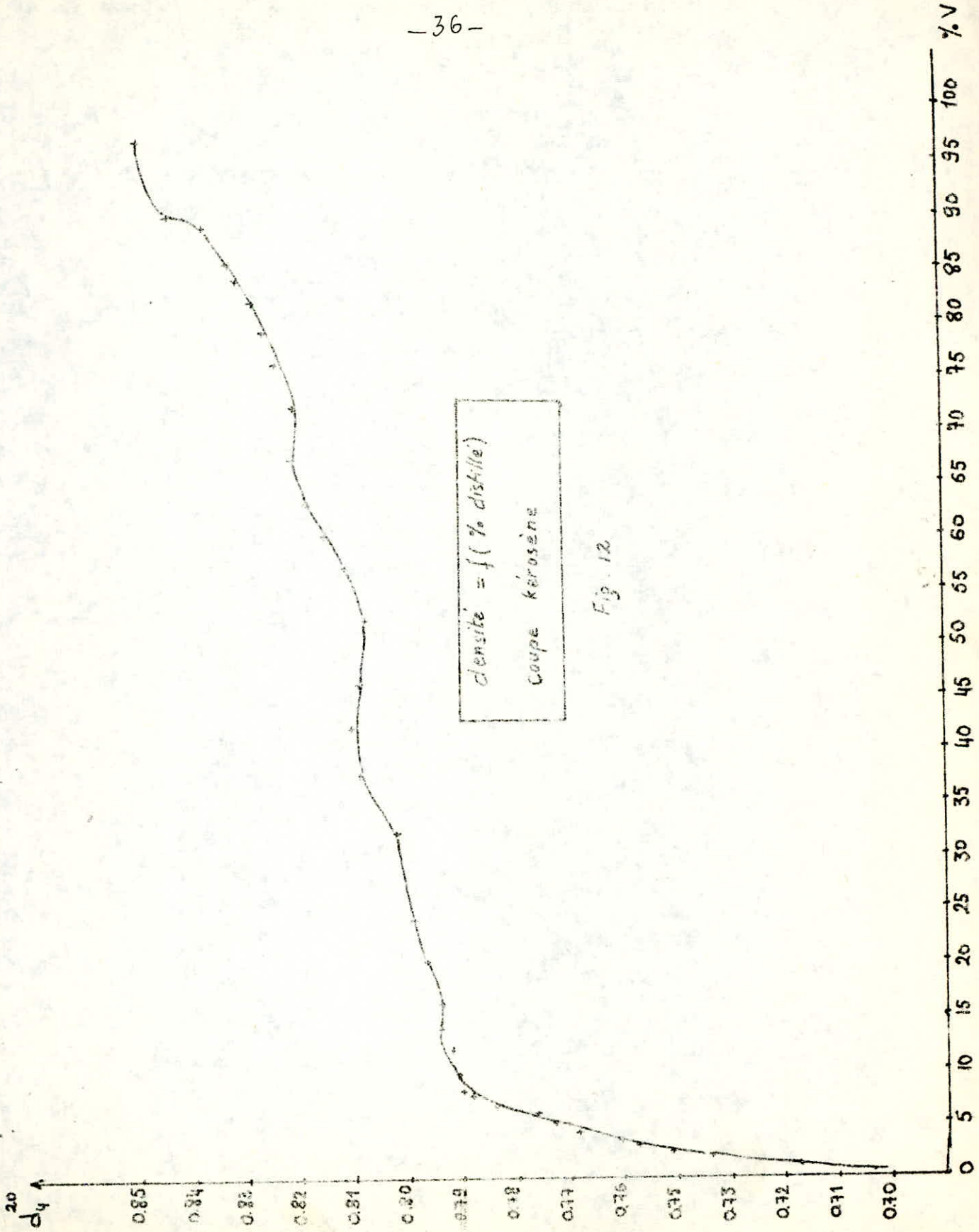
N ^o fraction	V. 10 ³	W. 10 ³	% C _A	% C _R	% C _N	% C _P
1	- 61	- 55	- 0.65	36	36	64
2	- 46	- 54	8	34	26	66
3	- 46	- 45	6	41	35	59
4	- 43	- 42	6	40	34	63
5	- 43	- 39	5	42	37	58
6	- 33	- 41	11	36	25	64
7	- 34	- 37	10	40	30	60
8	- 37	- 33	6	42	36	58
9	- 34	- 32	8	42	34	58
10	- 32	- 29	8	44	36	56
11	- 28	- 28	10	44	34	56
12	- 26	- 28	11	43	32	57
13	- 25	- 28	12	42	30	58
14	- 27	- 27	10	42	32	58
15	- 27	- 25	9	42	33	58
16	- 20	- 23	13	36	23	64
17	- 22	- 26	11	38	27	62
18	- 23	- 24	10	40	30	60

TABLEAU N^o 8

N° fraction	V. 10 ³	W. 10 ³	% C _A	% C _R	% C _H	% C _P
19	- 21	- 24	11	38	27	62
20	- 18	- 21	13	41	28	59
21	- 20	- 19	11	43	32	57
22	- 19	- 20	11	40	29	60
23	- 20	- 21	10	37	27	63
24	- 22	- 18	8	39	31	61
25	- 22	- 16	7	41	34	59
26	- 31	- 10	1	48	47	52
27	- 17	- 15	10	40	30	60
28	- 14	- 16	12	38	26	62
29	- 23	- 10	5	45	40	55
30	- 16	- 12	9	40	31	60
31	- 14	- 12	10	40	30	60
32	- 12	- 11	12	41	29	59
33	- 9	- 12	14	40	26	60
34	- 6	- 10	15	42	27	58
35	- 3	- 8	18	45	27	55
Résidu	- 1	- 6	19	47	28	53

TABLEAU N° 8 (suite)





densité = f (% distille)
Coupé kérosène

Fig. 12.

Les résultats de la méthode ndPA sont résumés dans le tableau suivant:

N° fraction	P.A. °C	% C _A	% C _N	% C _P
1	47	7 -0.65*	42	51
15	57	13	33	54
16	58	16	28	56
17	59	14	30	56
18	60	13	30	57
Résidu	68	17	23	60

* valeur obtenue par la méthode ndM

Remarques :

Lorsqu'on compare les deux méthodes ndM et ndPA, on voit que les résultats diffèrent beaucoup pour la fraction 1. Ceci est dû au fait que les formules employées sont empiriques et donc ne permettent qu'une analyse grossière de chaque fraction. Toutefois, le résultat sera confirmé par chromatographie qui est une méthode plus fine.

De plus, l'augmentation du point d'aniline montre que le % de paraffines doit augmenter, ce qui est confirmé expérimentalement pour les fractions ci-dessus.

III Analyse par chromatographie en phase gazeuse ou C.P.G.

Pour l'analyse plus détaillée de nos fractions nous avons été amenés à faire un choix sélectif de fractions les plus caractéristiques, c'est à dire celles qui présentent un pourcentage élevé en paraffines et en aromatiques, à partir de la méthode ndM.

Les fractions choisies sont:

.../...

Fraction 1 : 67 - 80 °C

" 2 : 80 - 92,5 °C

" 6 : 120 - 127 °C

" 13 : 159 - 163 °C

" 16 : 173 - 179 °C

Fraction 20 : 193 - 197 °C

" 21 : 197 - 203 °C

" 22 : 203 - 207 °C

" 23 : 207 - 213 °C

" 28 : 229 - 233 °C

Fraction 31 : 242 - 246 °C

Remarque:

La connaissance de la composition théorique de chaque fraction s'avère nécessaire car elle nous permet de se faire une idée du nombre de produits susceptibles d'exister dans chacune d'elles.

C'est pour quoi nous allons donner la composition théorique des fractions choisies avant d'aborder l'analyse par chromatographie en phase gazeuse.

Fraction 1: 67-80°C

La composition théorique de la fraction "1", dont les points initial et final sont 67°C et 80°C, est la suivante:

Nature	constituants	T.Eb. °C
paraffines	n-Hexane	67,772
	2,2-Diméthyl pentane	79,191
	2,4- " " "	80,494
	2,2,3-Tri n butane	80,876
Naphènes	n-Propyl cyclo propane	69,71
	1-Méthyl-Cis-2-ethyl cyclo propane	67,0
	Ethyl cyclo butane	70,59
	1-Cis-2-Diméthyl cyclo butane	68
	Méthyl cyclo pentane	71,804
	Cyclo hexane	80,713
Aromatique	Benzène	80

Fraction 2: 80-92,5°C

La composition théorique de la fraction "2" dont les points initial et final sont 80°C et 92,5°C, est la suivante:

Nature	Constituants	T.Eb. °C
Paraffines	2-Méthyl-hexane	90,049
	3- " "	91,847
	2,3-Diméthyl pentane	89,781
	2,4- " " "	80,494
	3,3- " " "	86,06
	2,2,3-Triméthylbutane	82,856
Naphènes	1,4-Diméthyl cyclo pentane	87,482
	1,Trans-2-Diméthyl cyclo pentane	91,866
	1-Cis-3- " " "	90,77
	1-Trans-3- " " "	91,722
	Cyclo hexane	80,719
Aromatique	Benzène	80

Fraction G : 120 - 129 °C

La composition théorique de la fraction G dont les points initial et final sont 120 °C et 129 °C, est la suivante:

Nature	Constituants	T.Eb. °C
Paraffine	2, 2, 4, 4 - Tétraméthylpentane	122, 292
Naphthènes	Isopropylcyclopentane	126, 429
	1-Méthyl-trans-2-éthylcyclopentane	121, 2
	1-Cis-3-Cis-3- " " "	121, 4
	1- " -trans-3 " " "	121, 1
	1-Cis-2, Cis-3-Triméthylcyclopentane	123
	1, trans-2-Diméthylcyclohexane	123, 428
	1, Cis-3- " " "	120, 095
	1, trans-3- " " "	123, 459

Fraction 16 : 173 - 179 °C

La composition théorique de la fraction 16 dont les points initial et final sont 173 °C et 179 °C, est la suivante:

Nature	Constituants	T.Eb. °C
Paraffine	n-Décane	174, 154
Naphthènes	Pentylcyclopentane	178
	1, 3-Diéthylcyclohexane	174
	cyclononane	178, 4
Aromatiques	1, 2, 3-Triméthylbenzène	176, 146
	Isobutylbenzène	172, 789
	-2-phenylbutane	173, 336
	1-Méthyl-2-isopropylbenzène (o-lyman)	178, 48
	1- " -3- " " (m- ")	175, 08
	1- " -4- " " (p- ")	177, 13
	Indane	177, 85
	Trans-1-Propenylbenzène	178, 29
Trans-2-phenyl-2-butène	174	

Fraction 13 : 159-163 °C

La composition théorique de la fraction 13 dont les points initial et final sont 159 °C et 163 °C, est la suivante:

Nature	constituants	T.Eb. °C
Paraffines	4-Ethyl octane	163,67
	2,6-Diméthyl octane	160,41
	2,7- " " "	159,89
	3,3- " " "	161,2
	3,4- " " "	163,4
	3,5- " " "	159,4
	3,6- " " "	160,8
	4,5- " " "	162,25
	2-Méthyl-3-Ethyl heptane	161,2
	2- " -5- " "	159,7
	3- " -4- " "	162,2
	4- " -3- " "	163
	4- " -4- " "	160,8
	2,3,3-Triméthyl heptane	160,2
	2,3,4- " " "	159,9
	2,3,5- " " "	160,7
	3,3,4- " " "	161,9
	3,4,4- " " "	161,1
	3,4,5- " " "	162,5
	2,3-Diméthyl-4-Ethyl hexane	160,9
	2,4- " -3- " "	160,1
	2,4- " -4- " "	161,1
	3,3- " -4- " "	162,9
Naphtènes	Ethylcyclo heptane	163,3
	Méthylcyclo octane	162
Aromatiques	m-propyl benzène	159,241
	1-Méthyl-3-Ethyl benzène	161,330
	1- " -4- " "	162,014

Fraction 20 : 193 - 197 °C

La composition de la fraction 20 dont les points initial et final sont 193 °C et 197 °C, est la suivante:

Nature	constituants	T.Eb. °C
paraffine	Undécane	194,1
Aromatiques	1, 2, 4, 5 - Tétraméthyl benzène	196,84
	Cis-2 - phényl - 2 - butène	194,7
	1 - Méthyl - 4 - (Cis-4-n-propényl) benzène	196

Fraction 21 : 197 - 203 °C

La composition théorique de la fraction 21 dont les points initial et final sont 197 °C et 203 °C, est la suivante:

Nature	Constituants	T.Eb. °C
Naphtène	Cyclodécane	202
Aromatiques	1, 2, 3, 5 - Tétraméthyl benzène	198,04
	5 - Méthyl - 2, 3 - dihydroindène	
	m-butyl. benzène (o)	200
	M - " " (m)	197,5
	m - " " (p)	197,5
		197-8

Fraction 22 : 203 - 207 °C

La composition théorique de la fraction 22 dont les points initial et final sont 203 °C et 207 °C, est la suivante:

Nature	Constituants	T.Eb. °C
Aromatique	4 - Méthyl - 2, 3 - dihydroindène	205,5
	1, 2, 3, 4 - Tetrahydronaphtalène	207,62
	3 - Méthylindène	205
	5 - " "	207
	6 - " "	207

Fraction 23 : 207 - 213 °C

La composition théorique de la fraction 23 dont les points initial et final sont 207°C et 213°C, est la suivante:

Nature	Constituants	T.Eb. °C
paraffine	n-Dodécane	214
Aromatiques	2-Méthylindène	208
	4- " "	209
	5- " "	207
	6- " "	207
	7- " "	209
	Tétraline amylbenzène	207 207,8

Fraction 28 : 229 - 233 °C

La composition théorique de la fraction 28 dont les points initial et final sont 229°C et 233°C, est la suivante:

Nature	Constituants	T.Eb. °C
paraffines	n-Tridécane	234
Aromatiques	1-Méthyltétraline	234
	Méthylbenzène	230

Fraction 31 : 242 - 246 °C

La composition théorique de la fraction 31 dont les points initial et final sont 242°C et 246°C, est la suivante:

Nature	Constituant	T.Eb. °C
Aromatiques	Méthylnaphthalène (α)	244,8
	Δ-Ethyltétraline	242
	naphthalène β	241,1

1°) Analyse des aromatiques par CPG :

L'analyse des aromatiques par chromatographie en phase gazeuse s'est faite à l'Institut Algérien du Pétrole.

L'appareil utilisé est du type AEROGRAPH A 90.P.

- Gaz vecteur : Hydrogène.
- Détecteur : Catharomètre.
- Colonne : Tube en inox semi. capillaire, de longueur 2 m, de diamètre 1/8 de pouce.
- phase stationnaire : 15% TCEP (Tris-2-(Cyanoéthoxy) Propane]
- Support : 85% Fire Brick 60/80.
- Sa température maximale d'emploi est de 165°C.
- Four thermostatique permettant de travailler en température isotherme.
- Débitmètre à bulle.
- L'enregistrement des pics se fait à l'aide d'un enregistreur SERVOTRAC

Pour la mesure de l'aire de la surface des pics nous avons utilisé un intégrateur électronique du type VARIAN AEROGRAPH modèle 480, avec une sensibilité maximale.

Pour chaque fraction nous avons déterminé les conditions opératoires optimales en injectant l'échantillon pur.

Pour l'identification des pics, nous avons utilisé la méthode dite de "l'étalon interne". Une bonne résolution, ou une nette séparation des pics, est obtenue en faisant varier soit la température de la colonne, soit le débit du gaz vecteur.

Pour chaque fraction, nous donnons un récapitulatif de résultats obtenus à travers les pages suivantes: ... / ...

Fraction 1 : 67 - 80° C

Conditions opératoires optimales :

Température de la colonne	: 60° C
Température de l'injecteur	: 240° C
Température du détecteur	: 220° C
Volume injecté	: 1 μ /
Débit du gaz vecteur	: 30 ml/mn
Pression d'entrée	: 1,5 bar
Vitesse de déroulement du papier	: 10 mm/mn
Sensibilité de l'enregistreur	: 25 mV
Courant dans le catharomètre	: 175 mA

Un chromatogramme de cette fraction est donné par la fig. 14.

Composition de la coupe :

! Constituants	! % poids
! Non aromatiques	! 85
! Benzène	! 13
! Toluène	! 2

Méthode ndM :

! n _D ²⁰	! d ₄ ²⁰	! M	! % C _A	! % C _N	! % C _P
! 1,3920	! 0,7037	! 92	! 0,65 ! 7*	! 36	! 64

* Valeur obtenue par la méthode ndPA.

.../...

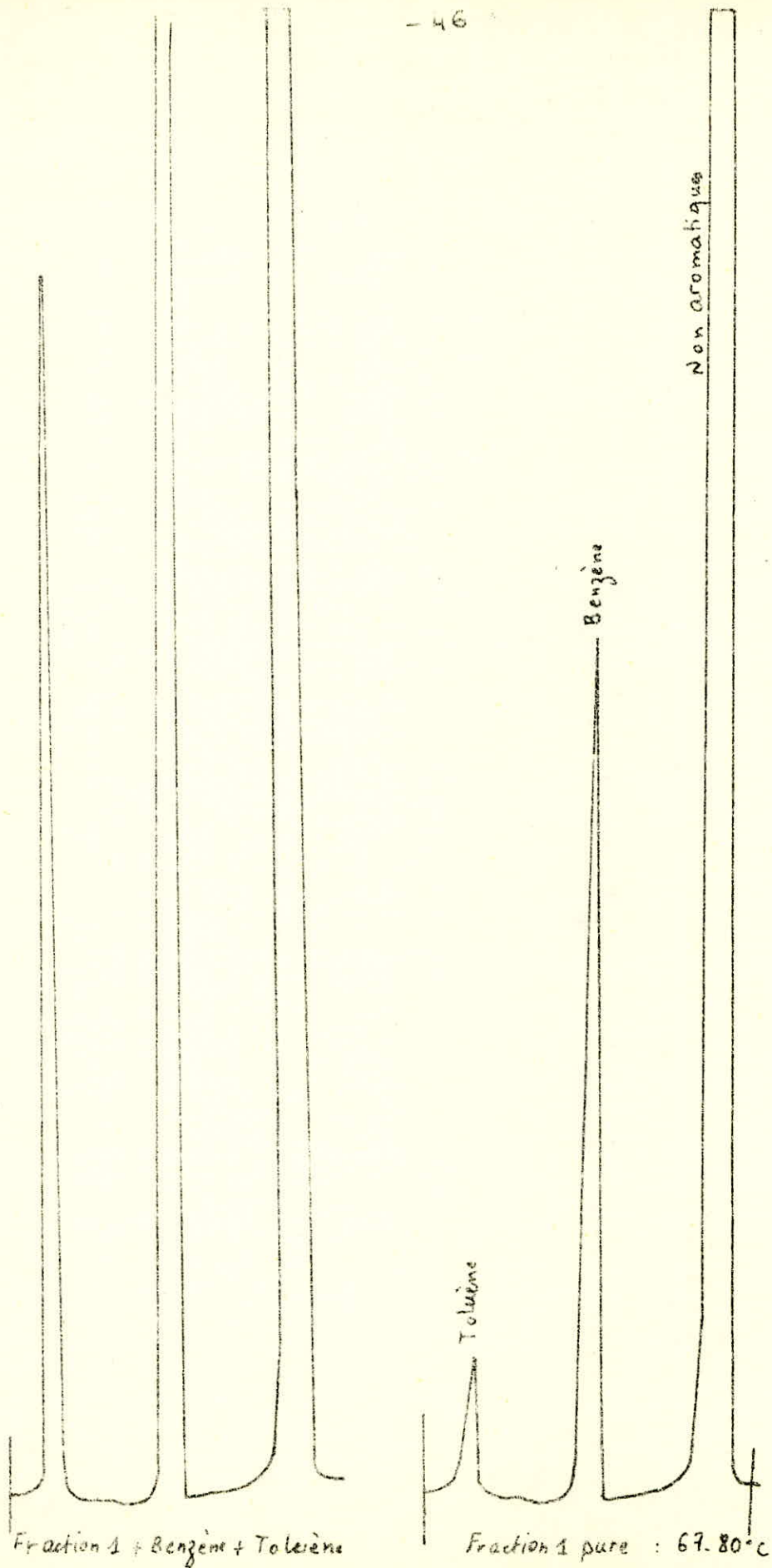


Fig. 44

Fraction 2 : 80 - 92,5° C

Conditions opératoires optimales :

Température de la colonne : 70° C
Température de l'injecteur : 265° C
Température du détecteur : 250° C
Volume injecté : 1 μ l
Débit du gaz vecteur : 30 ml/mn
Pression d'entrée : 1 bar
Vitesse de déroulement du papier : 10 mm/mn
Sensibilité de l'enregistrement : 25 mV
Courant dans le catharomètre : 175 mA

Un chromatogramme de cette fraction est donné par la fig. 15.

Composition de la coupe :

Constituants	% poids
Non aromatiques	89
Benzène	4
Toluène	7

Méthode ndM :

n_D^{20}	d_4^{20}	M	% C _A	% C _N	% C _P
1,4035	0,7172	95	8	26	66

.../...

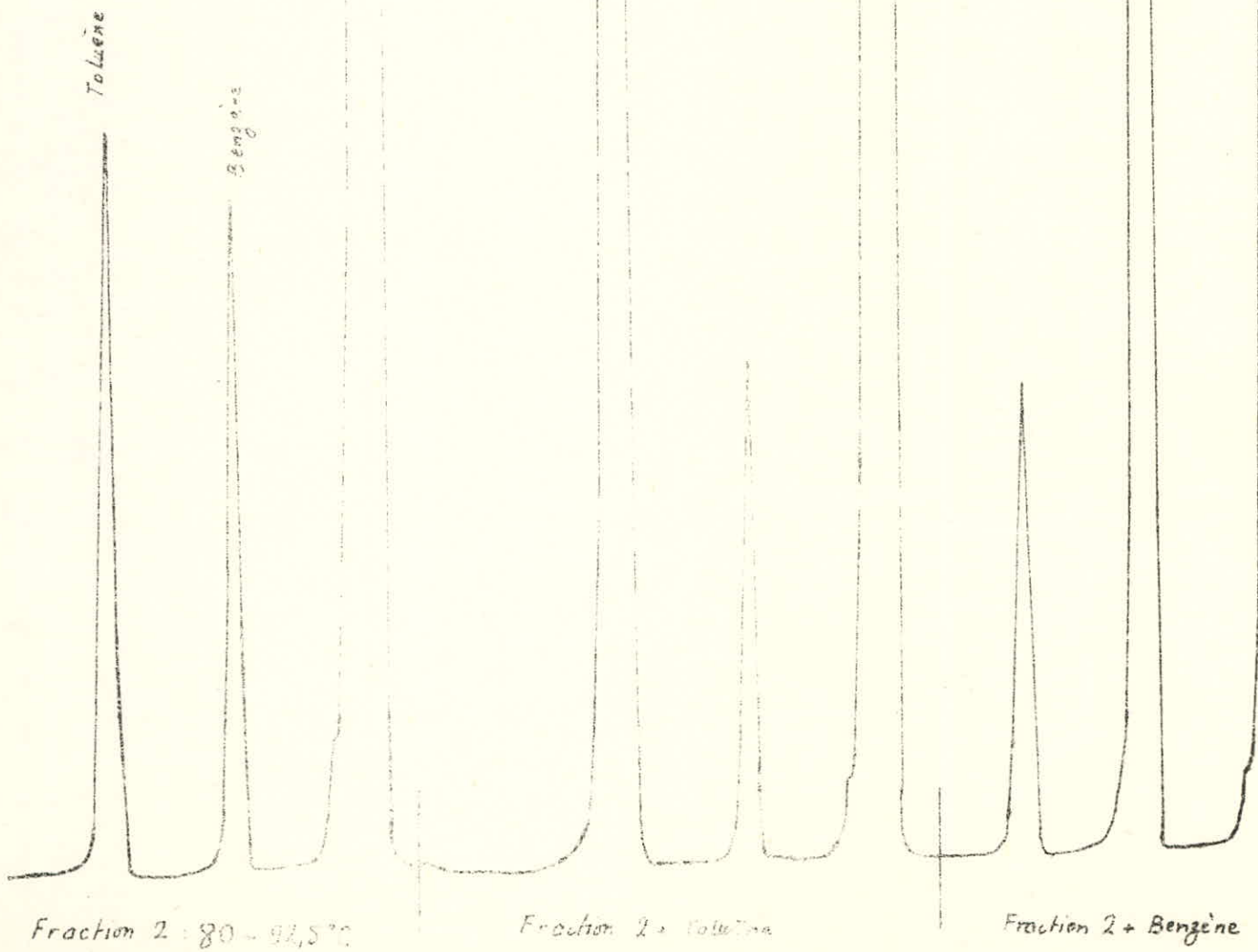


Fig. 15

Fraction 6 : 120 - 127° C

Conditions opératoires optimales :

Température de la colonne : 70° C
Température de l'injecteur : 320° C
Température du détecteur : 300° C
Volume injecté : 1 μ l
Débit du gaz vecteur : 40 ml/mn
Pression d'entrée : 2 bars
Vitesse de déroulement du papier : 10 mm/mn
Sensibilité de l'enregistreur : 10 mV
Courant dans le catharomètre : 175 mA

Un chromatogramme de cette fraction est donné par la fig. 16.

Composition de la coupe :

Constituants	% voids
Non aromatiques	85
Benzène	2
Toluène	3
m-p-xylène	7
o-xylène	3

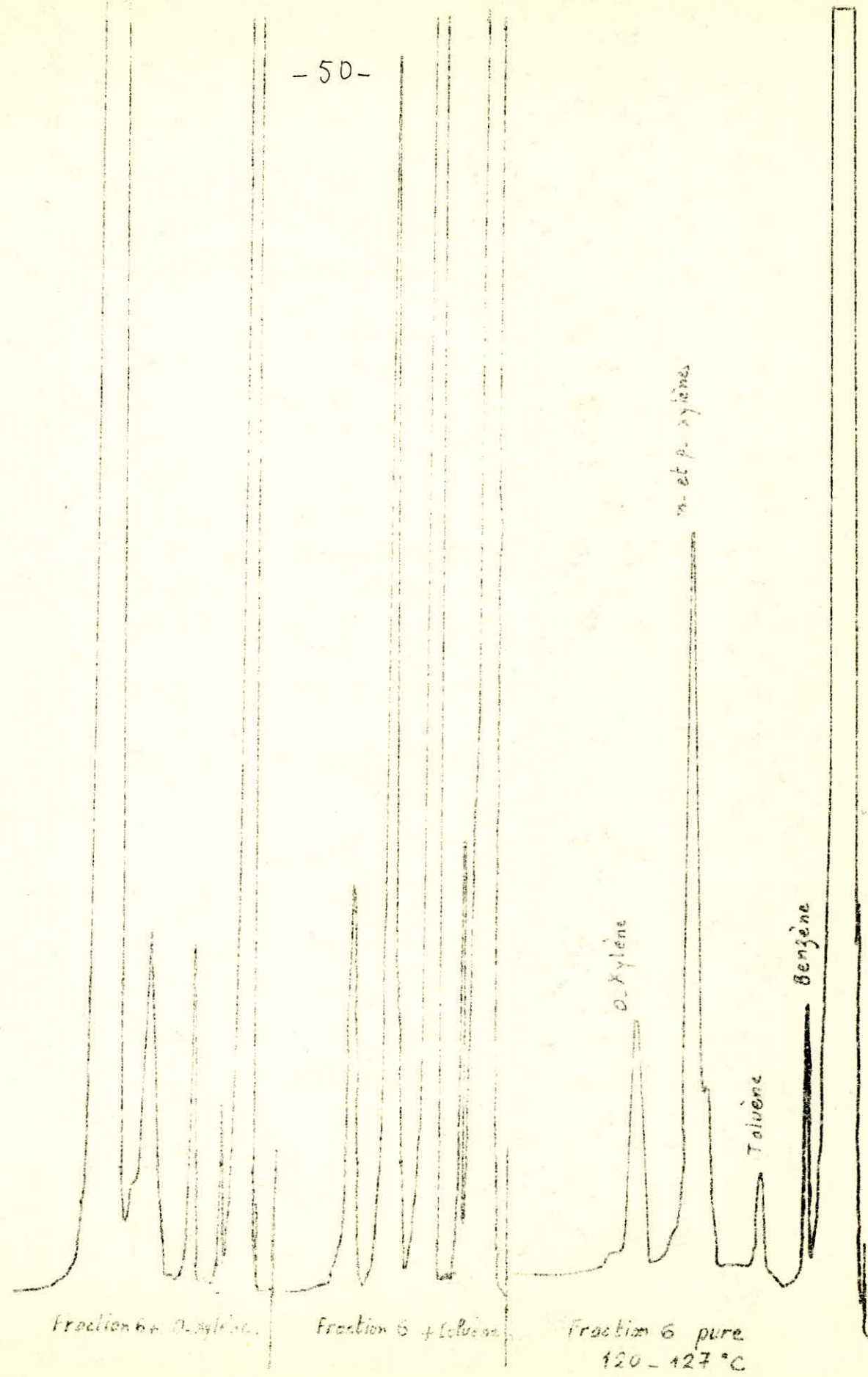


Fig. 16 chromatogramme de la fraction 6 : 120 - 127 °C

Fraction 13 : 159 - 163° C

Conditions opératoires optimales :

Température de la colonne	: 100° C
Température de l'injecteur	: 310° C
Température du détecteur	: 290° C
Volume injecté	: 1 μ l
Débit du gaz vecteur	: 30 ml/mn
Pression d'entrée	: 1,5 bar
Vitesse de déroulement du papier	: 10 mm/mn
Sensibilité de l'enregistreur	: 25 mV
Courant dans le catharomètre	: 165 mA

Un chromatogramme de cette fraction est donné par la fig. 17.

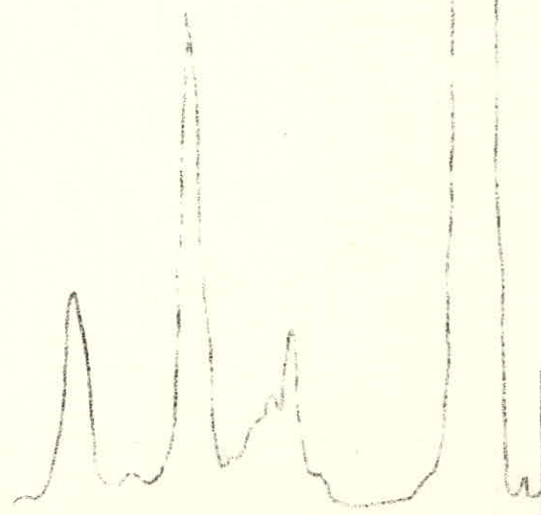
Composition de la coupe :

Constituants	% poids
Non aromatiques	81
O.Xylène	3
Aromatiques lourds	16

Méthode ndM :

n_D^{20}	d_4^{20}	M	% C _A	% C _N	% C _P
1,4370	0,7810	128	12	30	58

.../...



Fraction 13 : 159.463°C

Fig. 17

Fraction 16 : 173 - 179° C

Conditions opératoires optimales :

Température de la colonne	: 130° C
Température de l'injecteur	: 310° C
Température du détecteur	: 290° C
Volume injecté	: 1 μ l
Débit du gaz vecteur	: 30 ml/mn
Pression d'entrée	: 1,5 bar
Vitesse de déroulement du papier	: 10 mm/mn
Sensibilité de l'enregistreur	: 10 mV
Courant dans le catharomètre	: 175 mA

Un chromatogramme de cette fraction est donné par la fig. 18

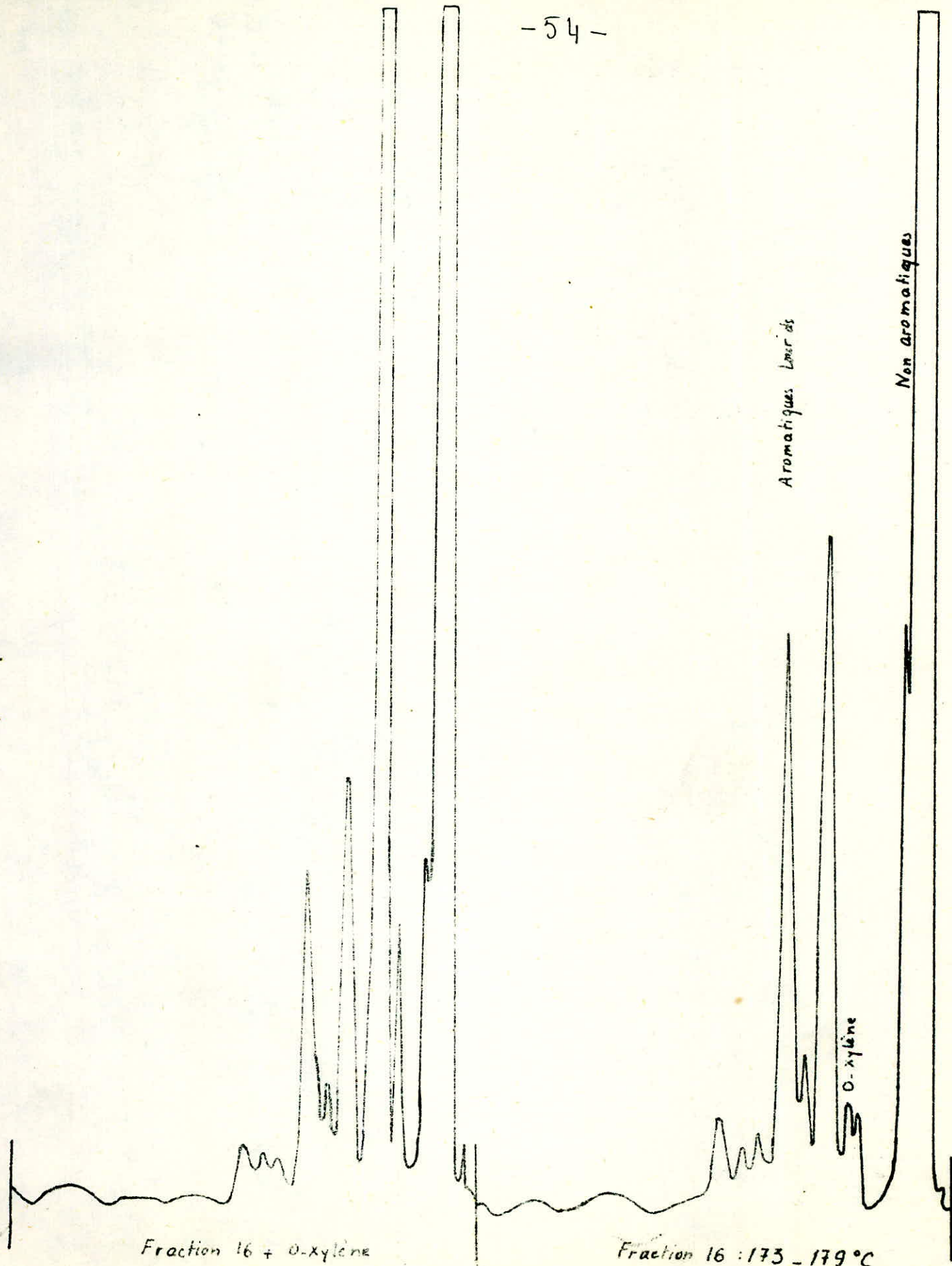
Composition de la coupe :

! Constituants	! % poids !
! Non aromatiques	! 84 !
! O-Xylène	! 1 !
! Aromatiques lourds	! 15 !

Méthode ndM :

! n_D^{20}	! d_4^{20}	! M	! % C _A	! % C _N	! % C _P
! 1,4400	! 0,7836	! 137	! 13	! 23	! 64

.../...



Fraction 16 + o-xylène

Fraction 16 : 173 - 179 °C

Fig. 18

Fraction 20 : 193 - 197° C

Conditions opératoires optimales :

Température de la colonne : 130° C
Température de l'injecteur : 310° C
Température du détecteur : 290° C
Volume injecté : 1 μ l
Débit du gaz vecteur : 30 ml/mn
Pression d'entrée : 1,5 bar
Vitesse de déroulement du papier : 10 mm/mn
Sensibilité de l'enregistreur : 25 mV
Courant dans le catharomètre : 175 mA

Un chromatogramme de cette fraction est donné par la fig. 19.

Composition de la coupe :

Constituants	% poids
Non aromatiques	80
Aromatiques lourds	20

Méthode ndM :

n	d	M	% C _A	% C _N	% C _P
1,4468	0,7985	148	13	28	59

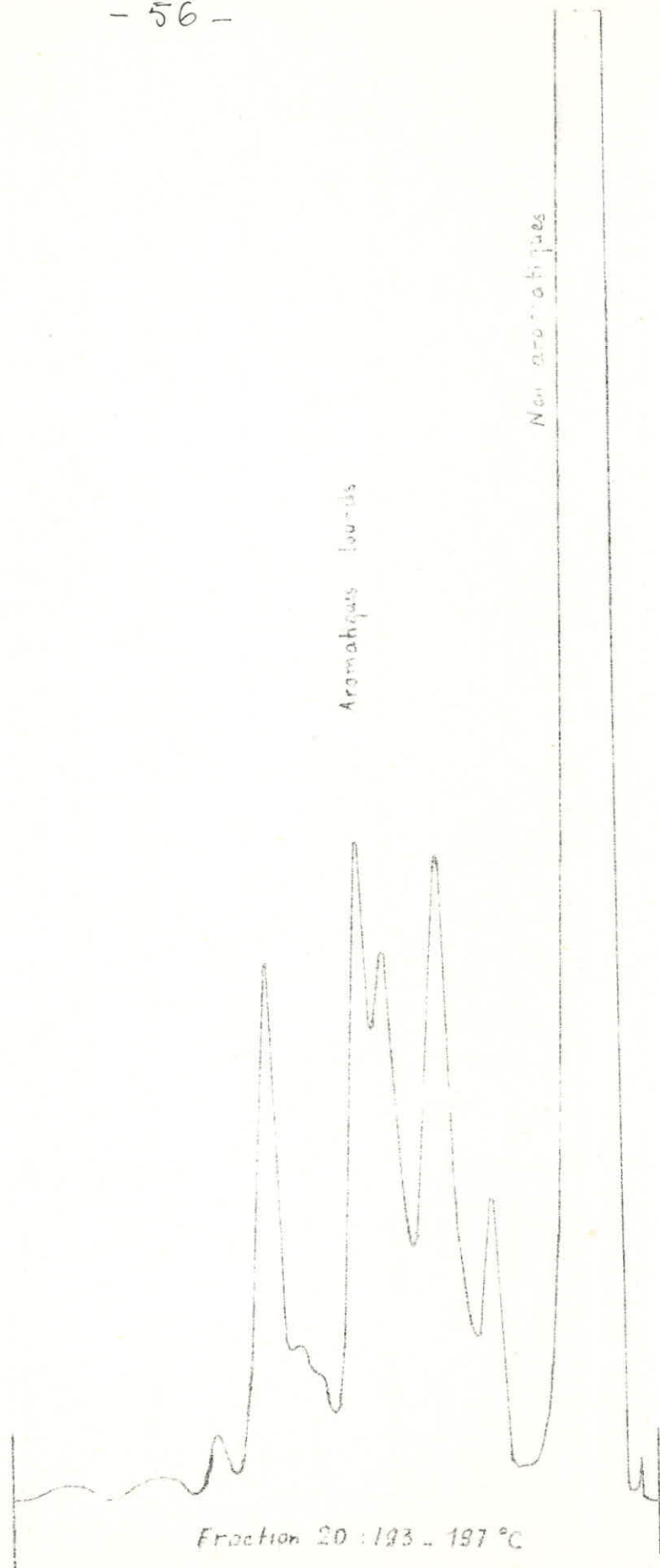


Fig. 19

Fraction 21 : 197 - 203° C

Conditions opératoires optimales :

Température de la colonne	: 140° C
Température de l'injecteur	: 320° C
Température du détecteur	: 300° C
Volume injecté	: 1 μ l
Débit du gaz vecteur	: 30 ml/mn
Pression d'entrée	: 1,5 bar
Vitesse de déroulement du papier	: 10 mm/mn
Sensibilité de l'enregistrement	: 10 mV
Courant dans le catharomètre	: 175 mA

Un chromatogramme de cette fraction est donné par la fig. 20.

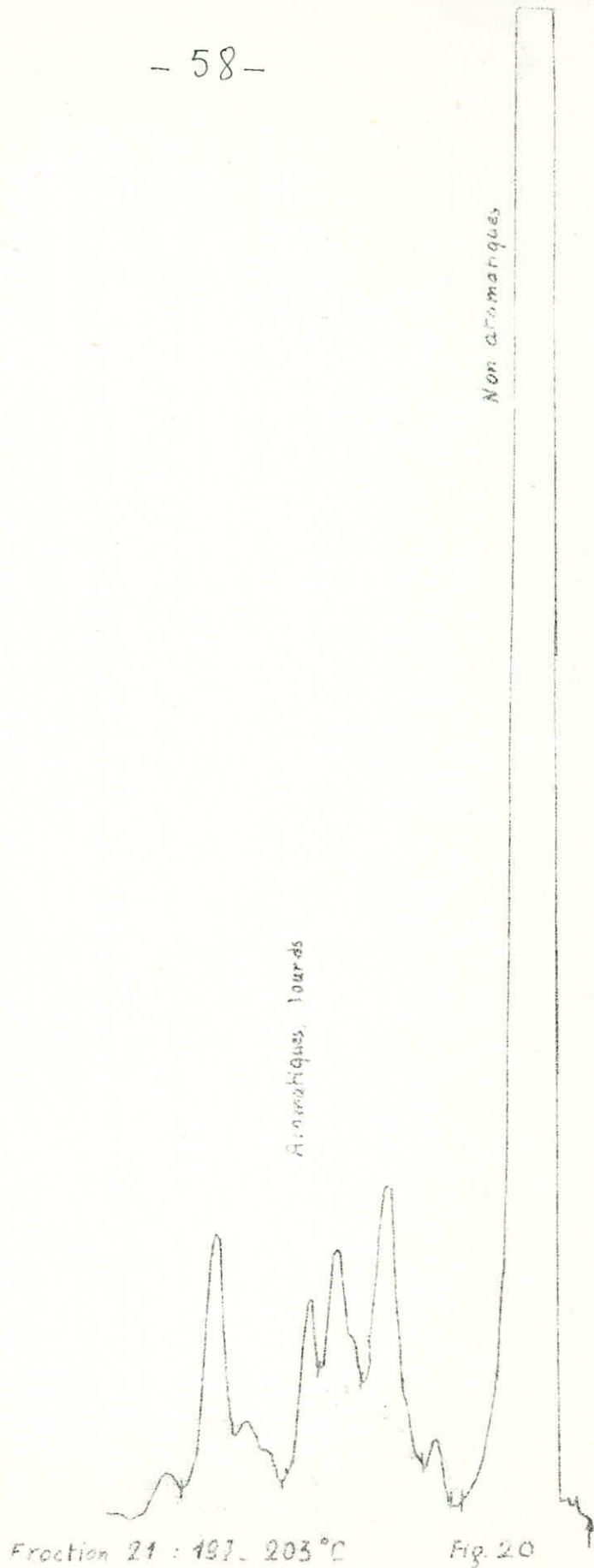
Composition de la coupe :

Constituants	% poids
non aromatiques	80
aromatiques lourds	20

Méthode ndM :

n_D^{20}	d_4^{20}	M	% C _A	% C _N	% C _P
1,4470	0,8004	151	14	30	56

.../...



Fraction 22 : 203 - 207° C

Conditions opératoires optimales :

Température de la colonne : 140° C
Température de l'injecteur : 320° C
Température du détecteur : 300° C
Volume injecté : 1 μ l
Débit du gaz vecteur : 30 ml/mn
Pression d'entrée : 1.5 bar
Vitesse de déroulement du papier : 10 mm/mn
Sensibilité de l'enregistreur : 10 mV
Courant dans le catharomètre : 175 mA

Un chromatogramme de cette fraction est donné par la fig. 21.

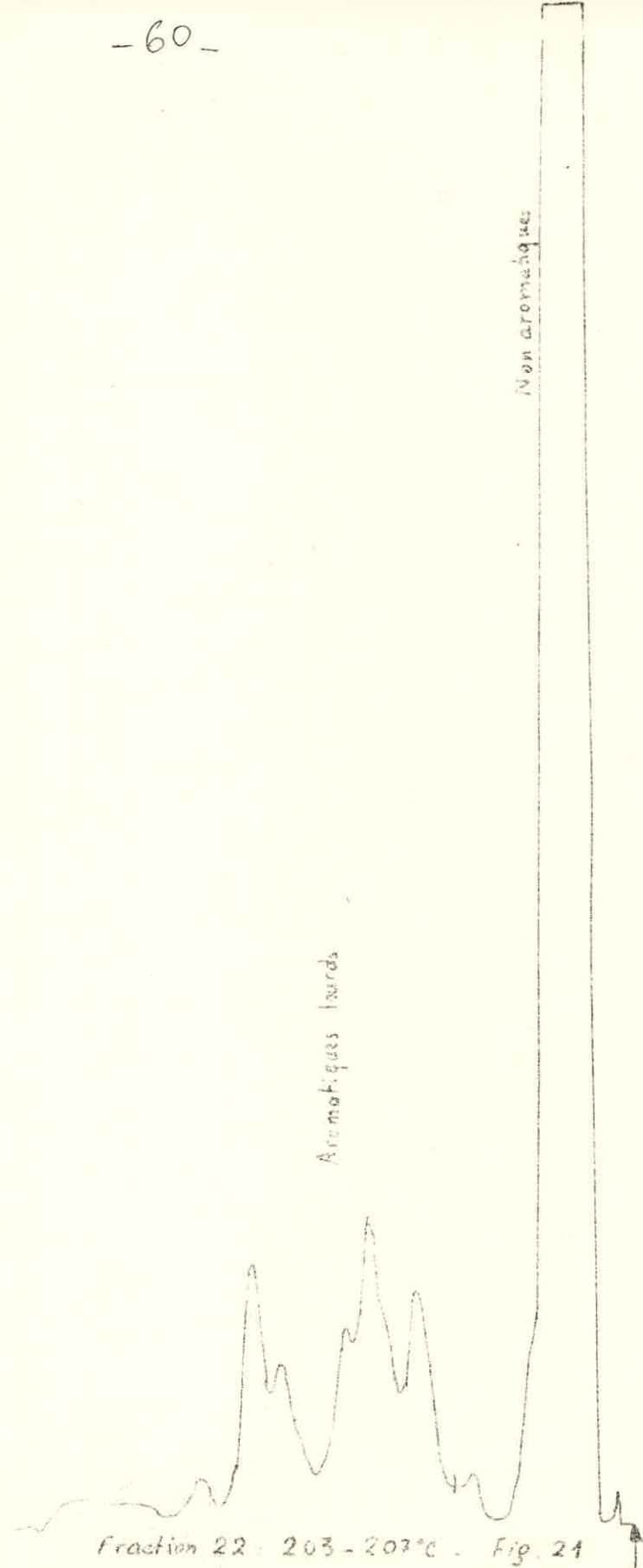
Composition de la coupe :

Constituants	% poids
Non aromatiques	83
Aromatiques lourds	17

Méthode ndM :

n	d	M	% C _A	% C _N	% C _P
1,4465	0,7988	155	11	28	61

.../...



Fraction 22. 203-207°C. Fig. 21

Fraction 23 : 207 - 213° C

Conditions opératoires optimales :

Température de la colonne	: 140° C
Température de l'injecteur	: 320° C
Température du détecteur	: 300° C
Volume injecté	: 1 μ l
Débit du gaz vecteur	: 30 ml/mn
Pression d'entrée	: 1,5 bar
Vitesse de déroulement du papier	: 10 mm/mn
Sensibilité de l'enregistreur	: 10 mV
Courant dans le catharomètre	: 175 mA

Un chromatogramme de cette fraction est donné par la fig. 22.

Composition de la coupe :

Constituants	% poids
Non aromatiques	85
Aromatiques lourds	15

Méthode ndM :

n_D^{20}	d_4^{20}	M	% C _A	% C _N	% C _P
1,4	0,7970	158	10	27	63

.../...

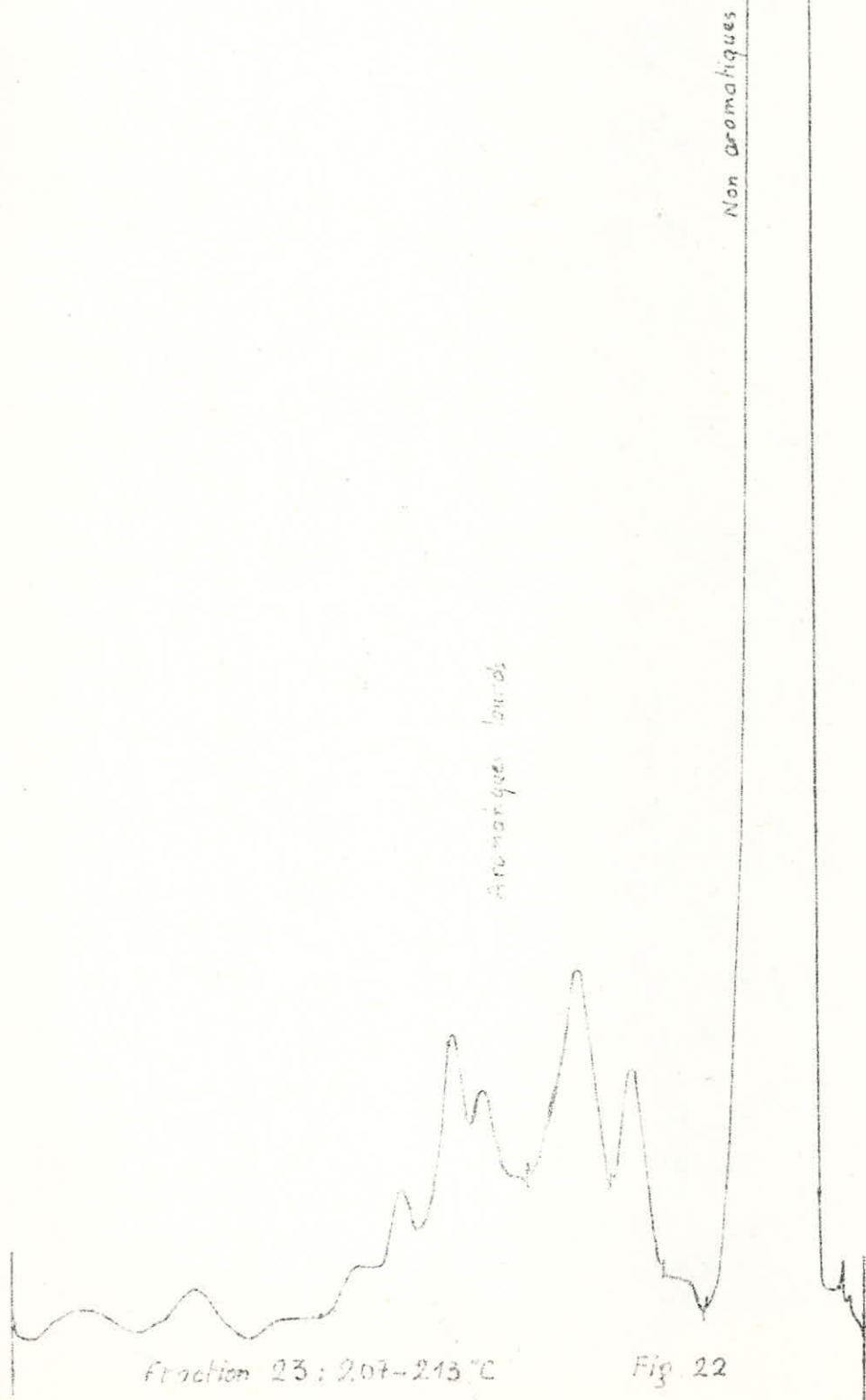


Fig. 22

Fraction 28 : 229 - 233° C

Conditions opératoires optimales :

Température de la colonne : 160° C
Température de l'injecteur : 320° C
Température du détecteur : 300° C
Volume injecté : 1 μ l
Débit du gaz vecteur : 40 ml/mn
Pression d'entrée : 2 bars
Vitesse de déroulement du papier : 10 mm/mn
Sensibilité de l'enregistrement : 10 mV
Courant dans le catharomètre : 175 mA

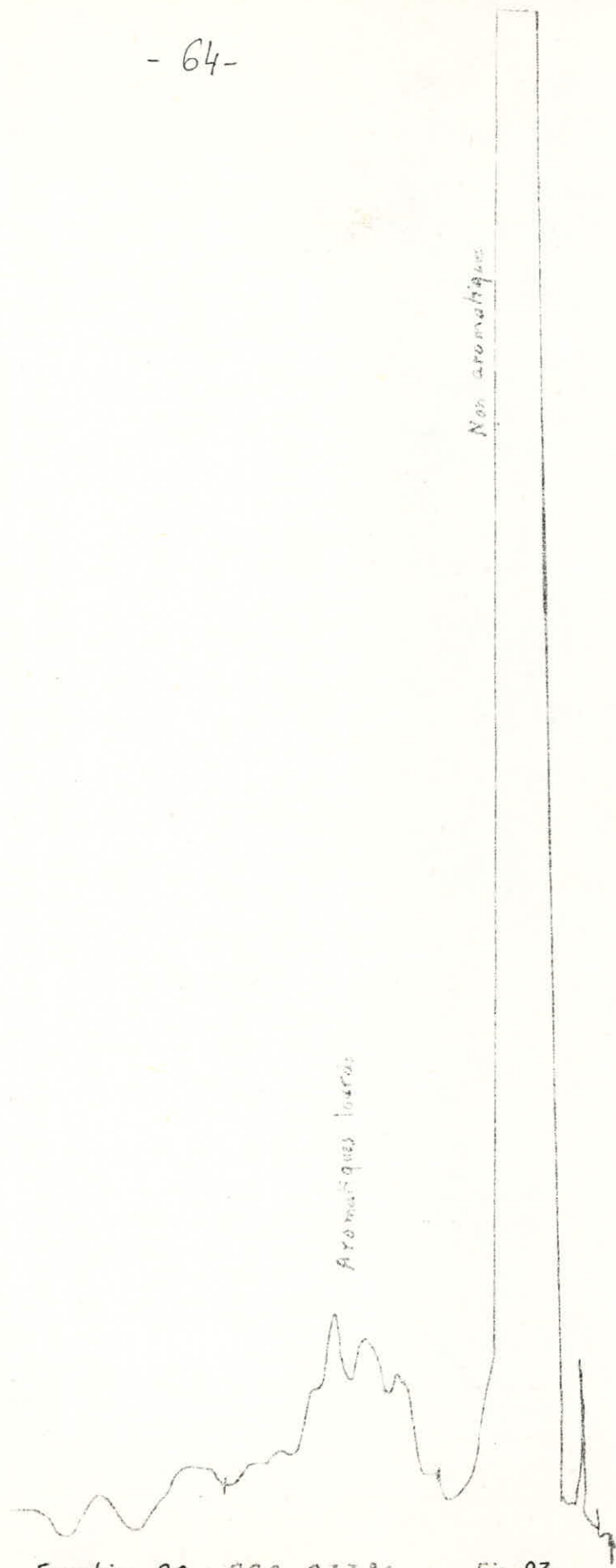
Un chromatogramme de cette fraction est donné par la fig. 23.

Composition de la coupe :

Constituants	% poids
Non aromatiques	85
Aromatiques lourds	15

Méthode ndM :

n_D^{20}	d_4^{20}	M	% C _A	% C _N	% C _P
1,4530	0,8102	173	12	26	62



Fraction 28 : 229 - 233 °C

Fig. 23

Fraction 31 : 242 - 246° C

Conditions opératoires optimales :

Température de la colonne	: 160° C
Température de l'injecteur	: 320° C
Température du détecteur	: 300° C
Volume injecté	: 1 μ l
Débit du gaz vecteur	: 40 ml/mn
Pression d'entrée	: 2 bars
Vitesse de déroulement du papier	: 10 mm/mn
Sensibilité de l'enregistrement	: 10 mV
Courant dans le catharomètre	: 175 mA

Un chromatogramme de cette fraction est donné par la fig. 24.

Composition de la coupe :

Constituants	% poids
Non aromatiques	85
Aromatiques lourds	15

Méthode ndM :

n_D^{20}	d_4^{20}	M	% C _A	% C _N	% C _P
1,4562	0,8180	181	10	30	60

.../...

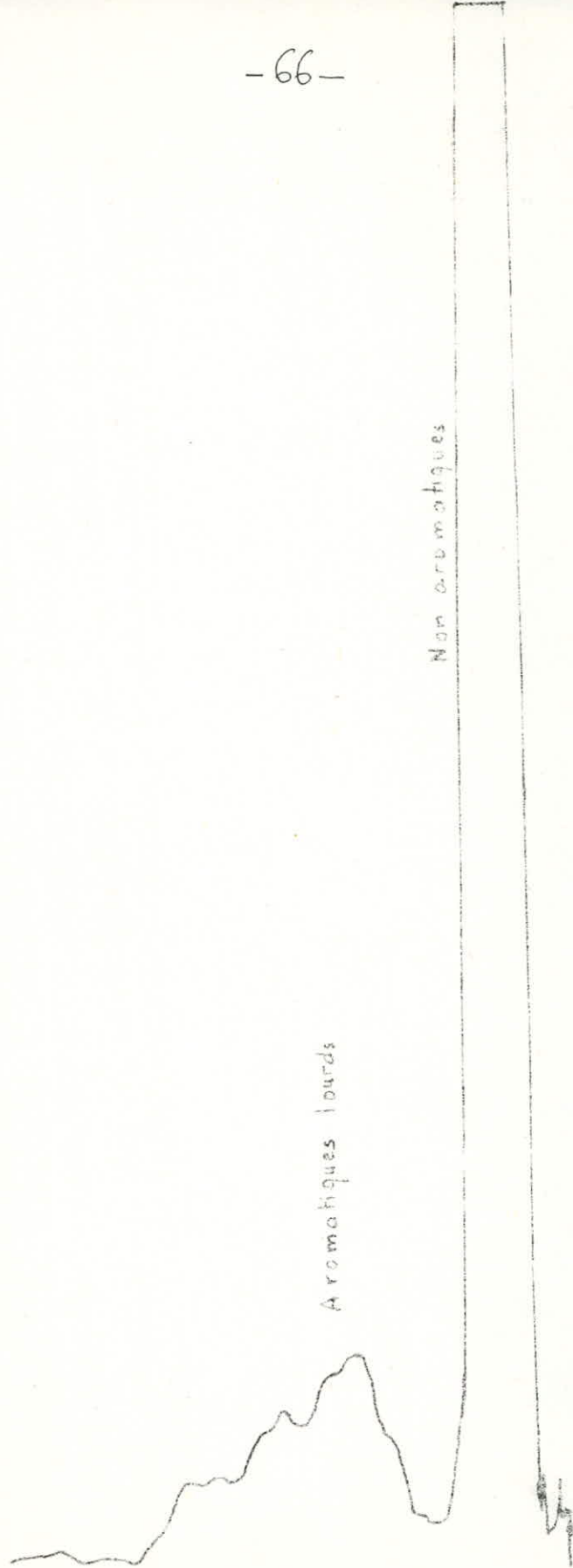


Fig. 24 Fraction 31: 242 - 246°C

2°) Analyse globale par CPG

L'analyse globale des hydrocarbures a été faite à l'aide d'un chromatographe du type INTERSMAT V ^{modèle IGC 120 DEL} muni d'un détecteur à ionisation de flamme.

La stabilité, aux températures élevées, de la phase stationnaire des colonnes chromatographiques pose un grand problème. C'est pour quoi nous avons été amenés à utiliser deux colonnes pour la détermination des n-alcanes, des naphthènes et des aromatiques.

- La première est une colonne à 10% de squalane et est utilisée pour les fractions légères (1, 2, 6, 13, 16). Sa température maximale d'emploi est de 150°C.

- La deuxième est une colonne à 10% SE 30 (Méthyl. Silicone) qui est utilisée pour les fractions lourdes. Sa température maximale d'emploi est de 350°C.

a) Analyse des fractions 1, 2, 6, 13, 16.

Caractéristiques de la colonne utilisée :

- Longueur : 6 fts (environ 180 cm)
- diamètre : 1/8 inch
- phase stationnaire: 10% squalane.
- Support : Chromosorb PAW DMCS 80/100 mesh.

Les conditions opératoires optimales pour les fractions énumérées ci-dessus sont:

- Température du détecteur: * 200°C pour les fractions 1, 2, 6
* 300°C " " " 13, 16.
- " de l'injecteur: 230°C

• Débit du gaz vecteur : 30 ml

• pression entrée : 2 atm

• " d'hydrogène : 2,2 atm

• " d'air : 2,4 atm

. Vitesse de déroulement du papier: 10 mm / mn

. Volume injecté : 1 μ l.

Seule la température de la colonne a varié. Sa valeur sera mentionnée ultérieurement pour chaque fraction.

Pour l'identification des pics, nous avons utilisé la méthode de Kovats.

Remarque:

Pour chaque pic, le temps de rétention réduit (t'_R) est donné par la relation: $t'_R = t_R - 20''$, où $20''$ est le temps de rétention du gaz porteur (le pic de l'air n'existe pas car nous utilisons un détecteur à ionisation de flamme).

t_R = distance de rétention \times vitesse de déroulement du papier.

Les résultats obtenus sont donnés à travers les pages suivantes:

Fractions 1 et 2 . Température de la colonne 60°C

Fraction 1 :

N° pic	1	2	3	4	5	6	7
$t'_R (\lambda)$	154	190	247	322	349	394	502
$\log_{10} t'_R$	2,187	2,279	2,393	2,508	2,543	2,595	2,701

N° pic	8	9	10	11	12	13	14
$t'_R (\lambda)$	568	676	730	829	886	1150	1480
$\log_{10} t'_R$	2,754	2,830	2,863	2,918	2,947	3,061	3,170

Fraction 2 :

N° pic	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$t'_R (\lambda)$	154	184	244	316	352	400	514	580	694
$\log_{10} t'_R$	2,187	2,265	2,387	2,500	2,546	2,602	2,711	2,763	2,841

N° pic	10	11	12	13	15	16	17	18	19
$t'_R (\lambda)$	748	850	916	1000	1420	1576	1666	1942	2098
$\log_{10} t'_R$	2,874	2,930	2,962	3	3,152	3,197	3,222	3,288	3,322

n-alcane injectés dans les mêmes conditions que les fractions 1 et 2) puis le benzène et le toluène :

N° pic	mC ₅	mC ₆	mC ₇	mC ₈	Benzène	Toluène
$t'_R (\lambda)$	184	400	916	2068	688	1636
$\log_{10} t'_R$	2,265	2,602	2,962	3,315	2,837	3,214

Composition de la fraction 1 :

L'identification des différents pics se fait à l'aide des températures d'ébullition déterminées à partir de la courbe : indice de Kovats = $f(T, b)$ obtenue en traçant le nombre de carbones des n-alcanes en fonction de leur température d'ébullition. Voir fig. 25.

L'indice de Kovats de chaque pic d'un chromatogramme est obtenu à partir de la courbe $\log_{10} R = f(\text{indices de Kovats})$ Voir fig. 26.

On procédera de la même manière pour toutes les autres fractions.

Fraction 1 :

X											
N° pic	2	4	5	6	8	9	10	11	12	13	14
indice de Kovats (n)	5,02	5,68	5,80	5,96	6,40	6,62	6,70	6,86	6,96	7,30	7,50
T.Eb. °C	36	58	62	68	83	86	89	93	97	106	115
Composé	n C ₅	2,3. DiMe Butane	3. Me. Pentane	n C ₆	②	3,3. DiMe pentane	2,3. DiMe pentane	3. Ethyl pentane	n C ₇	**	**

* D'autres composés sont probables : Isopropyl cyclopropane : T.Eb. = 58,31 °C

• 4. Mé. trans-2-Ethylcyclopropane : T.Eb. = 58,31 °C

** Deux composés sont probables : • 2,2-DiMe. hexane : T.Eb. = 106,842 °C

• 2,2,3,3-Tétraméthylbutane : T.Eb. = 106,47 °C

*** Trois composés sont probables : • 2,3-Diméthylhexane : T.Eb. = 115,61 °C

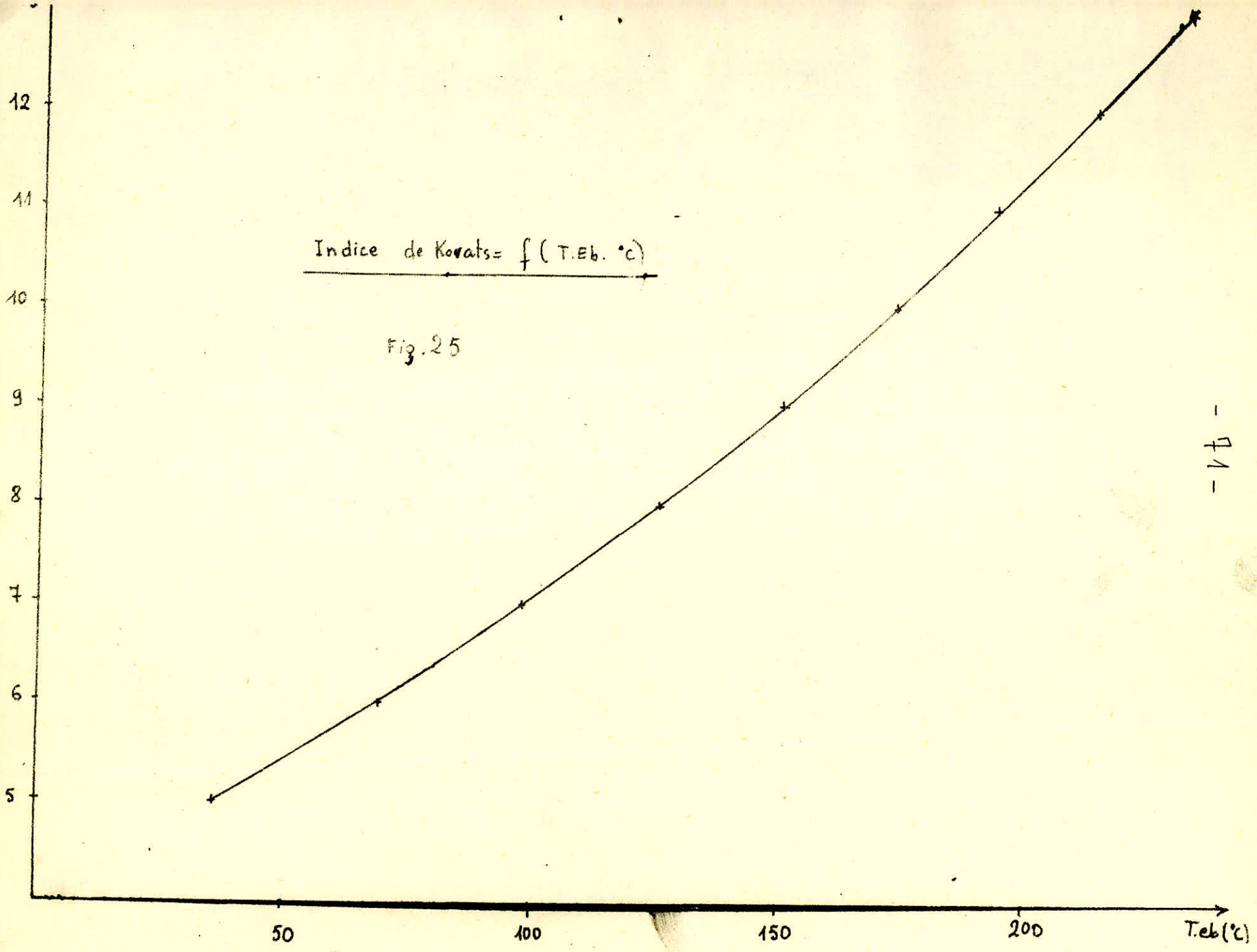
• 2-Me. 3-Ethylpentane : T.Eb. = 115,61 °C

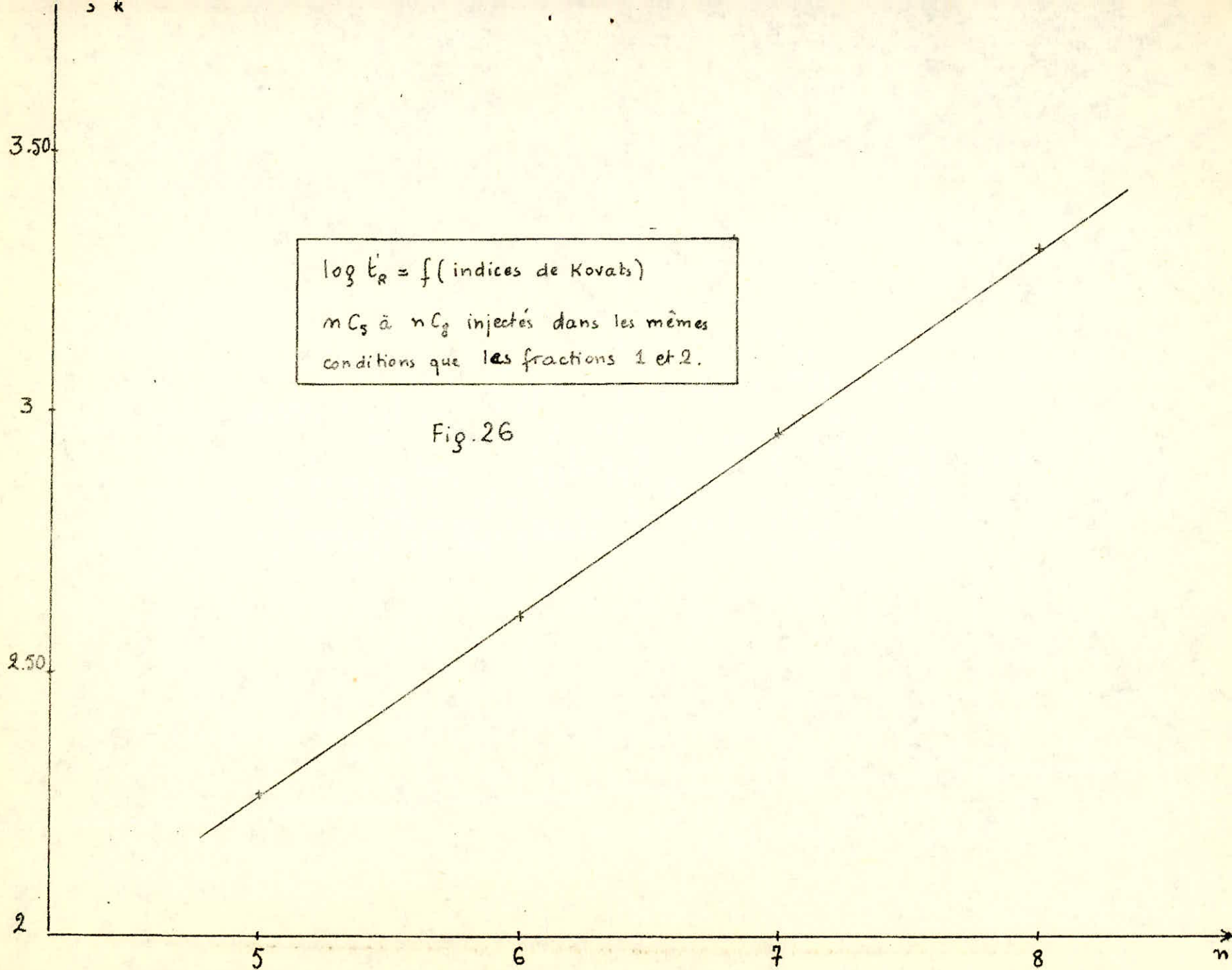
• 2,3,3-Triméthylpentane : T.Eb. = 114,7 °C

Remarque : Cette analyse nous confirme bien la présence des C₅ dans notre échantillon.

X	
pic n° 7	
indice de Kovats	: 6,26
T.Eb.	76 °C
composé probable :	2,2. Diméthylpentane

.../...





Fraction 2 :

Utilisation des courbes données par les fig. 25 et 26.

N° pic	2	3	4	5	6	7	8	9	10
indice de Kovats(n)	5	5,38	5,69	5,82	5	6,30	6,44	6,66	6,76
T.Eb. °C	36	49	58	62	69	78	82,5	89	92
Composé	m C ₅	2,2-Di Me. butane	2,3-Di Me butane	3-Me pentane	m C ₆	①	②	2,3-Di Me pentane	3-Ethyl pentane

N° pic	11	12	13	15	16	17	18	19	
indice de Kovats(n)	6,92	7	7,12	7,54	7,68	7,76	7,96	8,04	
T.Eb. °C	96	98	101	113	118	119	125	151	
Composé	-	m C ₇	-	*	**	**	-	m C ₈	

* Deux composés sont probables : 3,3-Di Me hexane

• 2,3,4 Triméthyl pentane
ainsi que le toluène : 110 °C

** Plusieurs composés sont probables :

- 2-Méthylheptane : T.Eb. = 117,653 °C
- 4- " " : T.Eb. = 117,715 °C
- 3-Ethylhexane : T.Eb. = 118,541 °C
- 3,4-Diméthylhexane : T.Eb. = 117,731 °C
- 3-Méthyl-3-Ethylpentane : T.Eb. = 118,266 °C

① : Composés probables : 2

②

Fraction 6 : Température de la colonne 120 °C

(Voir chromatogramme correspondant.)

N° pic	1	2	3	4	6	11	12	13
t _R (s)	304	340	442	517	640	994	1096	1156
log t _R	2,482	2,531	2,645	2,713	2,806	2,951	3,040	3,063

n-alcane injectés dans les mêmes conditions que la fraction 6 :

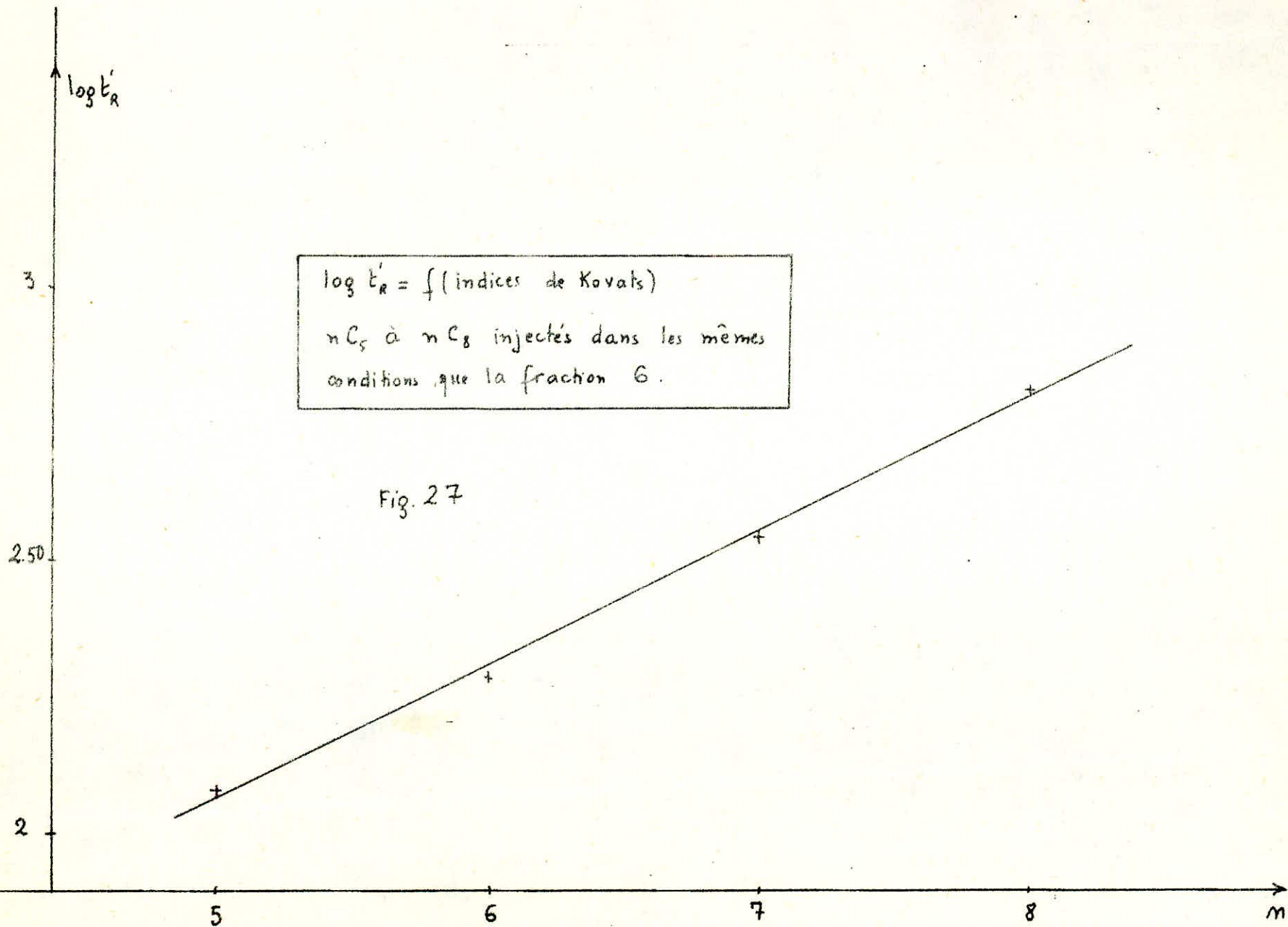
pic	n C ₅	n C ₆	n C ₇	n C ₈
t _R (s)	121	196	346	646
log t _R	2,083	2,292	2,540	2,810

Identification des pics de la fraction 6 en utilisant les courbes données par les fig. 25 et 27.

N° pic	1	2	3	4	6	11	12	13
indice de Kovats (n)	6,70	6,92	7,38	7,64	8	8,82	8,84	8,84
T. Eb. °C	90	96	109	115	126	141	147	147
Composé	* 2-Ethyl hexane	n C ₅	* 2,5-Dimé hexane	* 2,3-Dimé hexane	n C ₈	* 4-Ethyl heptane	**	**

* Composés probable.

** Composés probables :
 2,4,6-Triméthylheptane : 147,6 °C
 2,2-Diméthyl-4-Ethylhexane : 147 °C
 2,2,4,5-Tétraméthylhexane : 147,9 °C
 2,2,3,5- " " " : 148,4 °C



Fraction 13 : Température de la colonne : 130°C

(Voir chromatogramme correspondant)

N° pic	1	2	3	4	5	8
$t_R (s)$	10	28	70	142	394	526
$\log t_R$	1,280	1,447	1,845	2,152	2,595	2,721

n. alcanes injectés dans les mêmes conditions que la fraction 13:

pic	$n C_5$	$n C_6$	$n C_7$	$n C_8$	$n C_9$	$n C_{10}$
$t_R (s)$	16	34	64	130	262	502
$\log t_R$	1,204	1,531	1,806	2,114	2,418	2,701

Identification des pics de la fraction 13 en utilisant les courbes données par les fig. 25 et 28.

N° pic	1	2	3	4	5	6
indice de Kovats (n)	5,20	5,76	7,12	8,16	9,64	10,06
T.Eb. °C	43	50	101	129	166	
Composé			3, 3-Diethylhexane	$n C_8$	*	$n C_{10}$

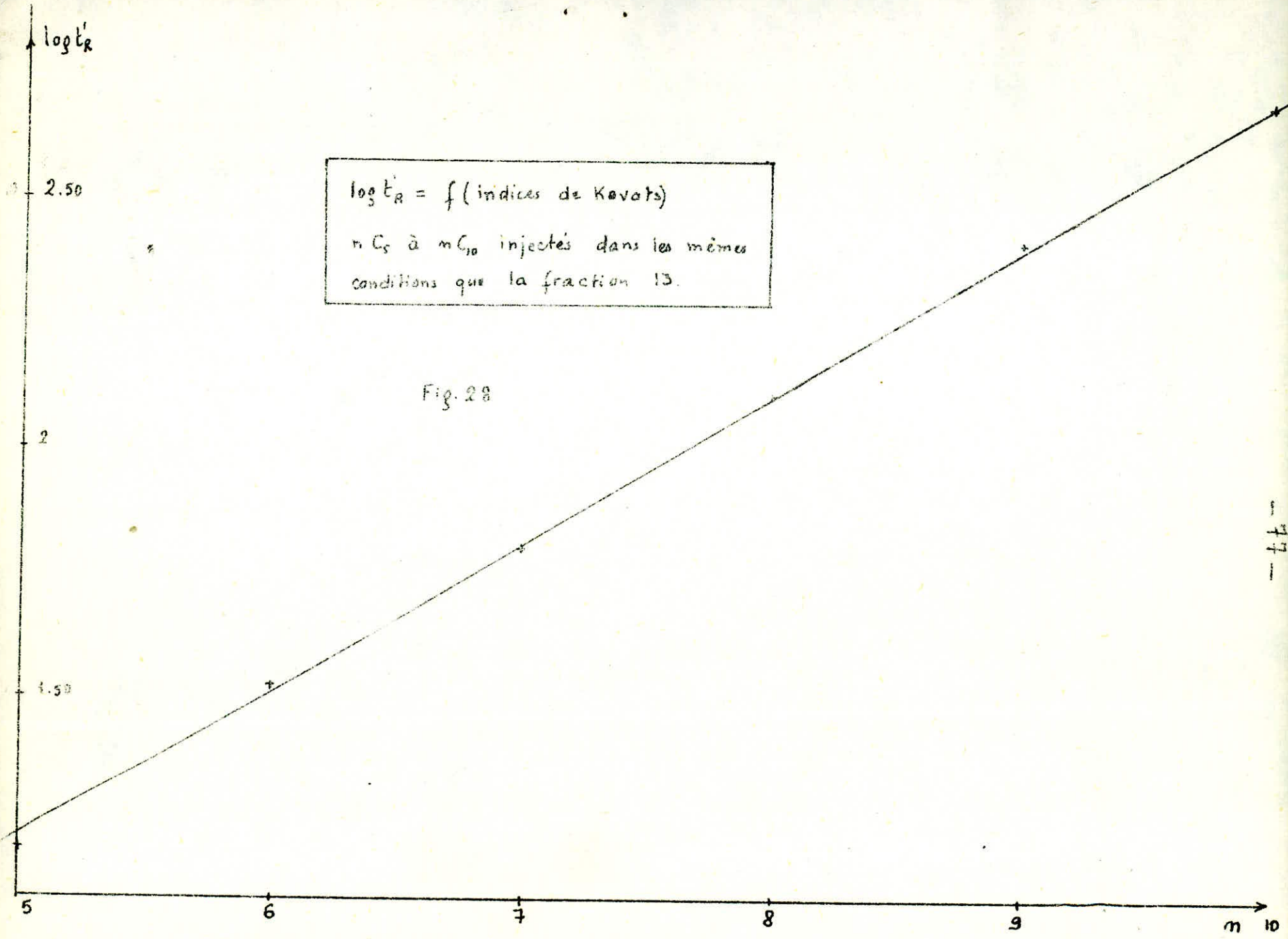
Remarque: Les résultats ne sont pas concluants pour cette fraction.

* Composés probables: 2. Méthyl-3. iso propyl hexane 166,7°C
3, 3. Diethyl hexane 166,3°C
2, 2, 3, 3, 4. Penta methyl pentane 166,08°C

⊗ Composé probable: ce sa T.Eb = 142°C

$\log t_R = f(\text{indices de Kovats})$
 mC_5 à mC_{10} injectés dans les mêmes
conditions que la fraction 13.

Fig. 28



Fraction 16 : Température de la colonne : 150 °C

(Voir chromatogramme correspondant).

N° pic	1	2	3	4	5	6	7	8
$t'_R (\lambda)$	154	226	289	331	406	-	517	598
$\log_{10} t'_R$	2,190	2,354	2,461	2,520	2,610	-	2,713	2,776

m-alcane injectés dans les mêmes conditions que la fraction 16 :

pic	mC ₈	mC ₉	mC ₁₀	mC ₁₁	-	-	-	-
$t'_R (\lambda)$	88	160	292	520	-	-	-	-
$\log_{10} t'_R$	1,944	2,204	2,465	2,716	-	-	-	-

Identification des pics de la fraction 16 à partir des courbes données par les fig. 25 et 29 :

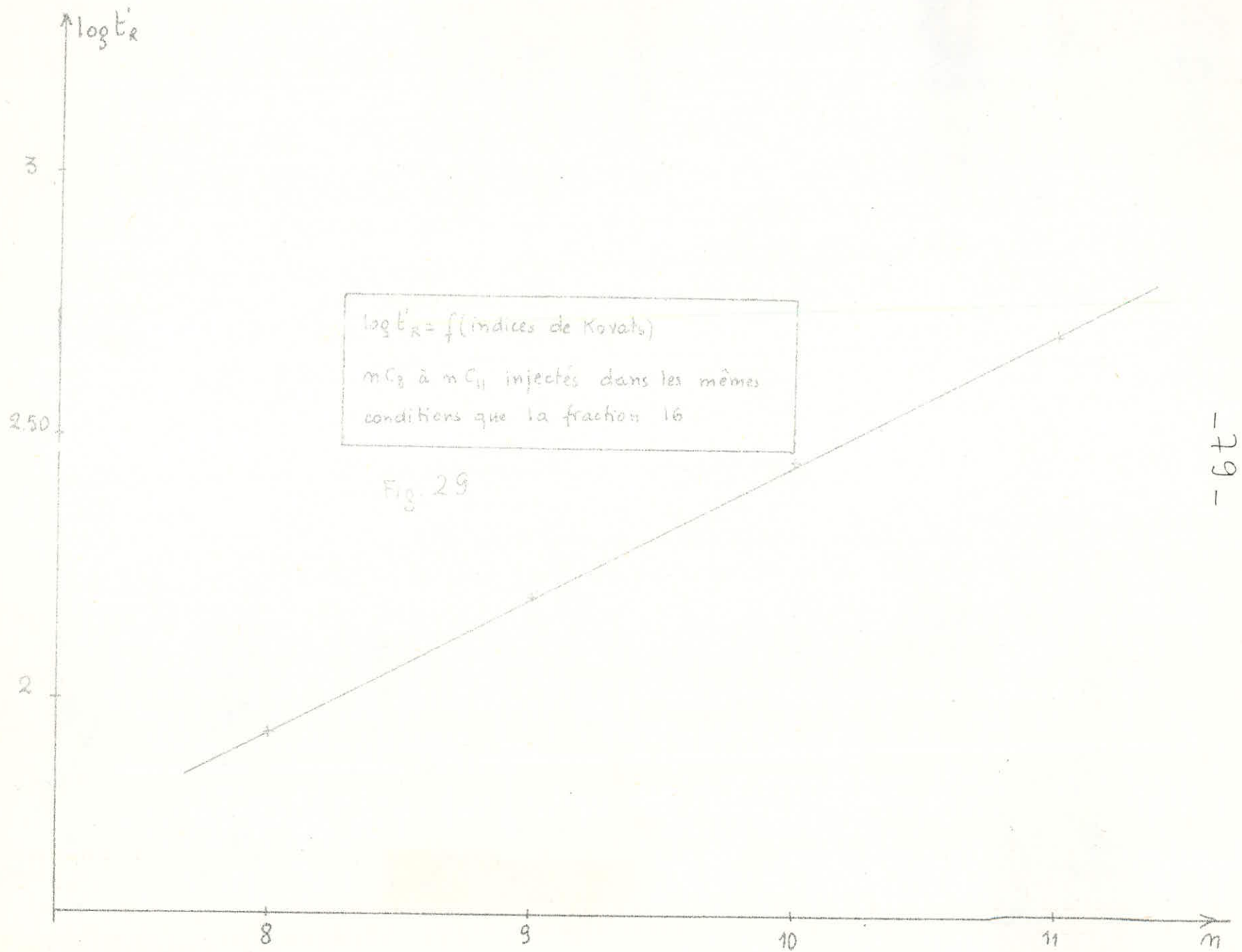
N° pic	1	2	3	4	5	7	8
indice de Kovats (α)	9	9,64	10,04	10,30	10,64	11,02	11,30
T.Eb. °C	-	166	-	180	188	-	201
Composé	mC ₉	* 4. Pr. Nonane ou 2. Et. Octane	mC ₁₀	①	②	mC ₁₁	

- ① Composés probables :
- m-Butylcyclohexane : 180,981 °C
 - sec- " " " : 179,300 °C
 - Cyclo nonane : 178,4 °C
 - m-Butylbenzène : 183,305 °C
 - 1-méthyl-3-propylbenzène : 182,01 °C
 - 1,3-Diéthylbenzène : 181,136 °C

- ② Composés probables :
- 1,2-Diméthyl-4-Ethylbenzène : 189,52 °C
 - 1,3- " " -4- " " : 188,24 °C
 - 1,4-DT " -2- " " : 186,87 °C
 - Trans décaline : 186 °C

* Autre composé probable : 1,3,5-Triméthylbenzène : 165 °C

.../...



b) Analyse des fractions 20, 21

Caractéristiques de la colonne utilisée :

- longueur : 6 ft
- diamètre : 1/8 inch
- phase stationnaire : 10% SE30 (Méthyl. silicone)
- Support : Chromosorb APW 90-100 mesh.

Conditions opératoires :

Température de la colonne : 140 °C

 " du détecteur : 300 °C

Volume injecté : 1 µl

Débit du gaz vecteur : 30 ml/min

Vitesse de déroulement du papier : 10 mm/min

Fraction 20 :

N° pic	1	2	3	4	5	6	7	8
t _R (n)	160	184	232	292	322	388	430	460
log t' _R	2,204	2,265	2,365	2,465	2,508	2,600	2,633	2,663

Fraction 21 :

N° pic	1	2	3	4	5	6	7	8
t _R (n)	160	184	238	286	322	388	436	478
log t' _R	2,204	2,265	2,376	2,456	2,508	2,589	2,640	2,680

n-alcane injectés dans les mêmes conditions que les fractions 20 et 21:

N° pic	mC ₈	mC ₉	mC ₁₀	mC ₁₁	mC ₁₂
t _R (n)	70	112	178	286	520
log t _R	1,845	2,050	2,250	2,456	2,716

Composition des fractions 20 et 21 :

L'identification des pics se fait en utilisant les fig. 30 et 25.

Fraction 20 :

N° pic	1	2	3	4	5	6	7	8
indices de Kovats (n)	9,92	10,10	10,58	11	11,24	11,68	11,84	11,98
T.Eb. °C	172	-	186	-	200	209	212	-
Composé	①	mC ₁₀	②	mC ₁₁	*	③	④	mC ₁₂

Fraction 21 :

N° pic	1	2	3	4	5	6	7	8
indices de Kovats (n)	9,92	10,10	10,66	11	11,26	11,68	11,86	12,04
TEb. °C	172	-	188	-	200	209	212	-
Composé	①	mC ₁₀	②	mC ₁₁	*	③	④	mC ₁₂

* Composé probable : le cyclodécane : T.Eb. = 202 °C

① Composés probables : Isobutylbenzène : 172, 789 °C

Sec-Butylbenzène : 173, 338 °C

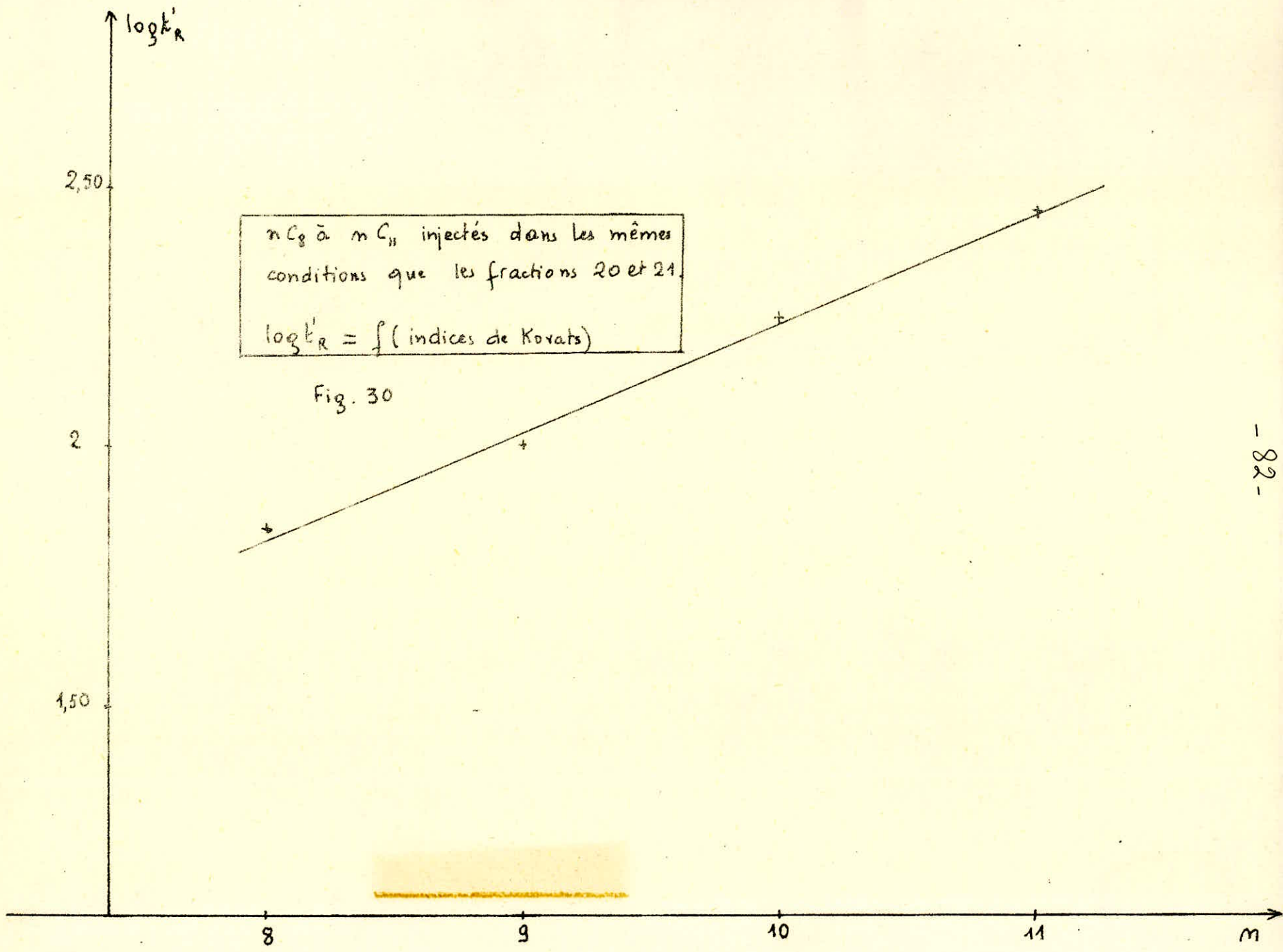
② Voir composés probables de la fraction 16.

③ Composés probables : 1,2,3,4-Tétraméthylbenzène = 205,09 °C

Tétraline = 207 °C

④ 1 Composé peu probable : naphthalène : 218 °C

.../...



CONCLUSION

En conclusion, nous dirons que certaines contraintes ne nous ont pas permis de mener le travail assez loin; néanmoins, nous pouvons dire que nous avons contribué à débayer une partie importante de la complexité de ce travail. Ceci est loin d'être satisfaisant car il reste encore beaucoup de manipulations de mise au point.

Des résultats obtenus, il ressort que notre coupe contient des paraffines normales, telles que les nC_{10} , nC_{11} et nC_{12} , qui sont des indices prometteurs pour leur éventuelle extraction.

Notre travail s'est donc porté sur l'analyse d'une coupe plus large ($67-260^{\circ}C$) que nous avons distillée par T.B.P.

Dans cette coupe, nous avons analysé par la méthode classique n.d.M., les familles d'hydrocarbures.

Une deuxième partie est consacrée à l'identification des hydrocarbures contenus dans cette coupe. Pour cela, nous avons utilisé deux types de colonnes :

- colonne ne séparant que les aromatiques (TCEP).
- colonnes séparant les aromatiques, les naphthéniques et les paraffiniques.

Une attention particulière a été portée à l'optimisation des conditions opératoires et à l'utilisation des indices de Kovats pour l'identification des pics.

Cependant, il reste à confirmer les résultats, et nous pensons que le couplage spectrométrie de masse - chromatographie en phase gazeuse permettra d'élucider d'une façon certaine ces hydrocarbures, puisque le spectre de chaque hydrocarbure est généralement mémorisé dans une banque de données.

— . 0 . — . 0 . — . 0 . — . 0 . —

ANNEXE

DESCRIPTION DE L'APPAREIL PODBIELNIAK

L'appareil de distillation PODBIELNIAK est composé de l'unité de distillation elle-même, du système de vide et d'appareils de contrôle et de mesure.

Il y a deux tensions d'alimentation:

220 volts pour la pompe

115 volts pour l'appareil

A.: Unité de distillation :

Cette unité comprend les éléments suivants:

- Le bouilleur avec jaquette de chauffage
- La colonne garnie
- Le condenseur de tête
- Le piège à vapeur
- Les receveurs

a. Le bouilleur: C'est un ballon en verre de capacité 5 litres, muni d'un doigt de pant pour prise de température. Il est chauffé par une jaquette alimentée sous 115 volts et repose sur un support métallique dont la hauteur est ajustable par une manivelle.

b. La colonne garnie: Elle a un diamètre intérieur de 38 mm et une longueur de 914 mm. Le garnissage est du type Hélipak. L'isolation thermique est assurée par une jaquette dans laquelle règne le vide.

c. Le condenseur de tête: Il est constitué par un serpentin dans lequel

circulent les vapeurs qui sont condensées par l'eau du robinet.

Un thermocouple fer-constantan est placé ex tête de colonne et sert à mesurer la température des vapeurs à cet endroit.

d. Les receivers : Il ya deux receivers de distillat gradués de 0 à 100 ml. Un robinet à double voie permet de changer de receiver.

B. Système de vide :

Le système de vide comprend une pompe à vide, une jauge de MacLeod et un système de régulation.

C. Contrôle de chauffage :

Le contrôle de chauffage est basé sur la mesure de la perte de charge dans la colonne. Cette perte de charge est mesurée à l'aide d'un manomètre différentiel à mercure. En marche "Automatic", le voltage est fixé par un auto-transformateur de contrôle et un auto-transformateur auxiliaire. L'auto-transformateur de contrôle est gradué de 0 à 140 v ; l'auto-transformateur auxiliaire de 0 à 100%.

D. Contrôle du taux de reflux :

Le taux de reflux est réglé par deux timers électroniques. L'un fixe le temps de reflux et est gradué de 0 à 280 s, l'autre fixe le temps de recette et est gradué de 0 à 35 s. Le taux de reflux est obtenu en divisant le temps de reflux par le temps de recette. Pour travailler à reflux total il suffit de couper les timers.

... / ...

E. - Mesure de la température :

La mesure de la température en tête de colonne se fait à l'aide d'un thermocouple - fer constantan -

La température du bouilleur peut être mesurée à l'aide d'un thermomètre à mercure.

Un schéma de l'appareil est donné par la fig. 31.

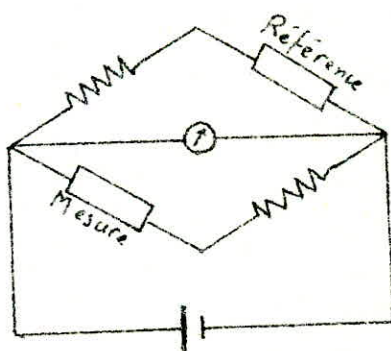
Il existe plusieurs types de détection des substances à la sortie d'une colonne chromatographique.

Les principaux détecteurs, par ordre de sensibilité croissante, sont les suivants :

- Détecteur à conductibilité thermique ou catharomètre.
- Détecteur à ionisation de flamme.
- Détecteur à capture d'électrons (utilisé surtout pour les produits pharmaceutiques).

Principe d'un catharomètre :

Il s'agit de deux résistances et de deux cellules, l'une de référence, l'autre de mesure, montées en pont de Wheatstone alimenté en courant de chauffage constant.



Lorsqu'un courant d'intensité constante parcourt les deux cellules placées dans un flux de gaz porteur pur, le pont de Wheatstone est en équilibre. Si un soluté passe dans la cellule de mesure, il provoque le déséquilibre du pont et la tension qui en résulte est envoyée à un enregistreur sous forme de pic.

.../...

Principe d'un détecteur à ionisation de flamme :

Le détecteur à ionisation de flamme convient particulièrement à l'analyse de substances organiques.

Il est constitué par une flamme d'hydrogène brûlant entre deux électrodes convenablement polarisées, flamme dans laquelle débouche la colonne chromatographique.

En l'absence de molécules organiques, la flamme d'hydrogène ne produit qu'un petit nombre d'ions et le courant d'ionisation entre les deux électrodes est très faible.

Lorsque des substances organiques sont injectées dans la flamme, il se produit un courant d'ionisation important.

Ce courant est ensuite amplifié et enregistré.

BIBLIOGRAPHIE



- [1], X. NORMAND, Leçons sommaires sur l'industrie du raffinage du pétrole
T I, p. 115, 119, 141, 142.
- [2], X. NORMAND, Leçons sommaires sur l'industrie du raffinage du pétrole T. II.
- [3], P. WUITHIER, Le pétrole, raffinage et Génie Chimique T I
p. 56, 57, 58
- [4], J. TRANCHANT, Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse
- [5], A.V. KISELEV, La chromatographie Gaz-solide.
- [6], J.M. BOBBIT, Introduction à la chromatographie
- [7], F.C. THYRION, Cours : "Méthodes instrumentales d'analyse chimique"
- [8], Techniques de l'ingénieur, Analyse chimique et caractérisation. p 765.
- [9], S.E. CHITOUR, Cours de Technologie du Pétrole.
- [10], Revue de l'IFP, Mars 1968 : Analyse détaillée d'un brut
par chromatographie en phase gazeuse, spectrométrie de masse,
et RMN p. 315 à 339.
- [11], Revue de l'IFP, Février 1963 : Chromatographie en phase gazeuse
p. 271 à 283.
- [12], Revue de l'IFP, Mai-Juin 1972 : Analyse qualitative par
CPG capillaire des n. alcanes de C₁₂ à C₃₂ dans les hydrocarbures
saturés d'un pétrole brut ou d'un extrait de roche. p. 469 à 481.
- [13], M. MOULIN, Pétrole - Propriétés et utilisation T IV
- [14], Chimie et industrie - Génie-chimique. Bimensuel Oct. 1970.
SOLVAY et C^{ie}
- [15], Méthodes d'essai des produits pétroliers, AFNOR.

