

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

6/78

1er

UNIVERSITÉ D'ALGER

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département Génie Chimique

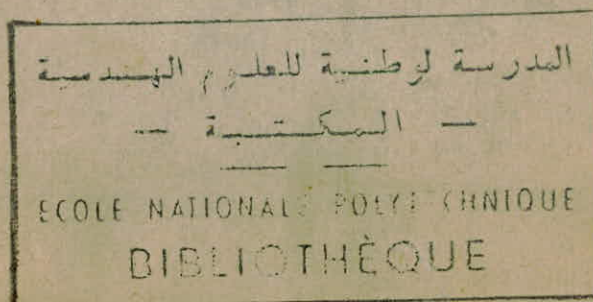
PROJET DE FIN D'ETUDES

Sujet : CONTRIBUTION A L'ETUDE ANALYTIQUE D'UNE COUPE
NAPHTA ISSUE D'UN BRUT ALGERIEN

Proposé par : M^r S.E CHITOUR

Etudié par : M^{lle} N. MESBOUA

MAITRE DE CONFERENCES



II-1

mes parents

mes frères et soeurs

ma grande famille

tous mes amis (es)

~~A~~ V A N T ~~A~~ R O P O S

* * * * *

~~A~~ e travail a été suggéré par Monsieur Chitour, qu'il trouve ici l'expression de toute ma reconnaissance pour l'aide bienveillante qu'il m'a accordée -

~~A~~ e remercie Monsieur Guermouche pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger ce travail -

~~A~~ e remercie Madame Amanovitz, Mademoiselle Alia et Monsieur Douchanov qui ont bien voulu accepter de participer à la critique de ce travail par leur présence au jury -

~~A~~ également merci à Mademoiselle Labgâa dont la gentillesse a été mise si souvent à contribution pendant la rédaction de ce projet, et Monsieur Ali dont le concours efficace et spontané me fut d'une grande utilité pour la dactylographie de cet ouvrage -

~~A~~ enfin que tous ceux qui ont su faire régner une ambiance agréable au département de Génie Chimique soient remerciés .

17 MEMBRES DU JURY

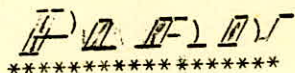
Monsieur Guermouche, Maitre de Conférences à l'Université d'Alger président

Monsieur Chitour, Maitre de Conférences à l'ENPA, examinateur .

Madame Amanovitz, Maitre de Conférences à l'ENPA, examinatrice .

Mademoiselle Alia, Maitre Assistante à l'ENPA, examinatrice .

Monsieur Douchanov, Maitre Assistant à l'ENPA, examinateur .



Introduction

Partie Théorique

I Rappels concernant la distillation T.B.P. et les méthodes d'évaluation des familles pétrolières .

I.1 - Distillation T.B.P.

I.2 - Methodes n.d.M - n.d.P.A.

II La Chromatographie en phase gazeuse : C.P.G.

II.1 - Introduction

II.2 - Le système chromatographique

2.1. Appareillage

2.2. Description des éléments constitutifs

II.3 - Eléments de théorie

3.1. Théorie des plateaux

3.2. Théorie cinétique

3.3. Efficacité de la colonne

II.4 - Applications

4.1 Analyse qualitative

4.2 Analyse quantitative

III L'Infra - Rouge : I . R .

III.1 - Introduction

III.2 - Methode de mesure

III.3 - Application de la spectroscopie I.R.

IV La resonance magnétique nucléaire R.M.N.

IV.1 - Introduction

IV.2 - Eléments de théorie

2.1. Appareillage

2.2. Déplacement chimique

Partie expérimentale .

I Methodes n.d.M. et n.d.P.A.

II La Chromatographie en phase gazeuse

III La spectroscopie Infra-Rouge

IV La résonance magnétique nucléaire

Conclusion :

I N T R O D U C T I O N

Le travail que nous nous proposons d'entreprendre, s'oriente vers l'étude analytique d'une coupe pétrolière : Kérosène (PI = 140°C ; PF=250°C) issue d'un brut algérien de HASSI - MESSAOUD .

Au cours de cette étude, nous allons tenter d'identifier les hydrocarbures contenus dans cette coupe pétrolière : Kérosène et ce, en utilisant diverses méthodes d'analyse -

La méthode d'utilisation principale pour laquelle nous avons opté est : la Chromatographie en phase gazeuse à laquelle nous ajoutons deux méthodes complémentaires d'analyse qui sont : la spectroscopie infra-rouge et la résonance magnétique nucléaire .

Rappelons cependant qu'une étude préalable à porté sur le découpage de la fraction Kérosène à l'aide d'une distillation fractionnée, type T.B.P. (True . Boiling . Point) sur un appareil FOBBIELNIAK, qui a donné trente cinq coupes dont dix ont été analysées par Chromatographie en phase gazeuse (Projet de fin d'études de M^{elle} LABCAA Janvier 78) .

Le plan de notre travail sera donc :

- de décrire les méthodes d'analyses utilisées en insistant tout particulièrement sur la Chromatographie en phase gazeuse .

- de présenter les résultats obtenus par chacune des méthodes, principalement la Chromatographie en phase gazeuse qui demeure de loin l'outil analytique le plus approprié pour l'analyse des hydrocarbures .

I Rappels concernant la distillation T.B.P. et les méthodes d'évaluation des familles pétrolières :

L'opération principale que subit le pétrole brut (= composé complexe) acheminé des gisements à la raffinerie, est l'opération de fractionnement par distillation .

La distillation fractionnée a pour but de fractionner le pétrole brut (où une partie de celui ci), en un certain nombre de coupes ou fractions classées en fonction des températures d'ébullition des hydrocarbures . A cet effet, on utilise une colonne à garnissage qui doit équivaloir à environ dix plateaux théoriques et fonctionner à un taux de reflux de l'ordre de 5/17. Un schéma de l'appareillage est donné en figure (1) .

Une telle distillation est appelée : T.B.P. (True . Boiling . Point), parce que la haute sélectivité de l'appareil permet d'obtenir en tête ^{de ces fractions} les constituants purs du pétrole brut ayant la même température d'ébullition et les ~~recueillir~~ ^{recueillir} successivement dans les éprouvettes de recette .

A partir d'un échantillon de pétrole brut, on recueillera en tête des fractions à volume bien déterminé, et on notera les températures initiale et finale de passage de chacune des fractions, soient t_i et t_f . Ceci va nous permettre de tracer la courbe de distillation T.B.P. du brut $T^{\circ}C = F(\% \text{ distillé en volume})$ /

A l'opération d'analyse par distillation T.B.P., qui permet donc de classer les hydrocarbures en fonction de leur température, peuvent faire suite des analyses chimiques à l'aide des méthodes n. d. M. ou n d P A $\angle 17$

n. d. M. - n. d. PA : $\angle 17$

Ces méthodes nécessitent la connaissance de trois caractéristiques : densité : d; indice de réfraction : n ; poids moléculaire : M ou point d'aniline : P A , et permettent ^{ai} de calculer directement à l'aide de formules empiriques (voir tableaux 1 et 1' $\angle 17$) les pourcentages d'atomes de carbones paraffiniques : C_p ; naphthéniques : C_n et aromatiques C_A dans les éléments paraffiniques, naphthéniques et aromatiques des diverses molécules complexes d'un pétrole .

Nota :

La méthode n. d. M. donne une précision de l'ordre de $\pm 1,5\%$ pour les pourcentages en carbone à condition que le poids moléculaire soit supérieur à 200, le pourcentage en aromatiques soit inférieur à $1,5 C_N$ et le pourcentage en carbones paraffiniques C_p soit supérieur à 25% $\angle 17$.

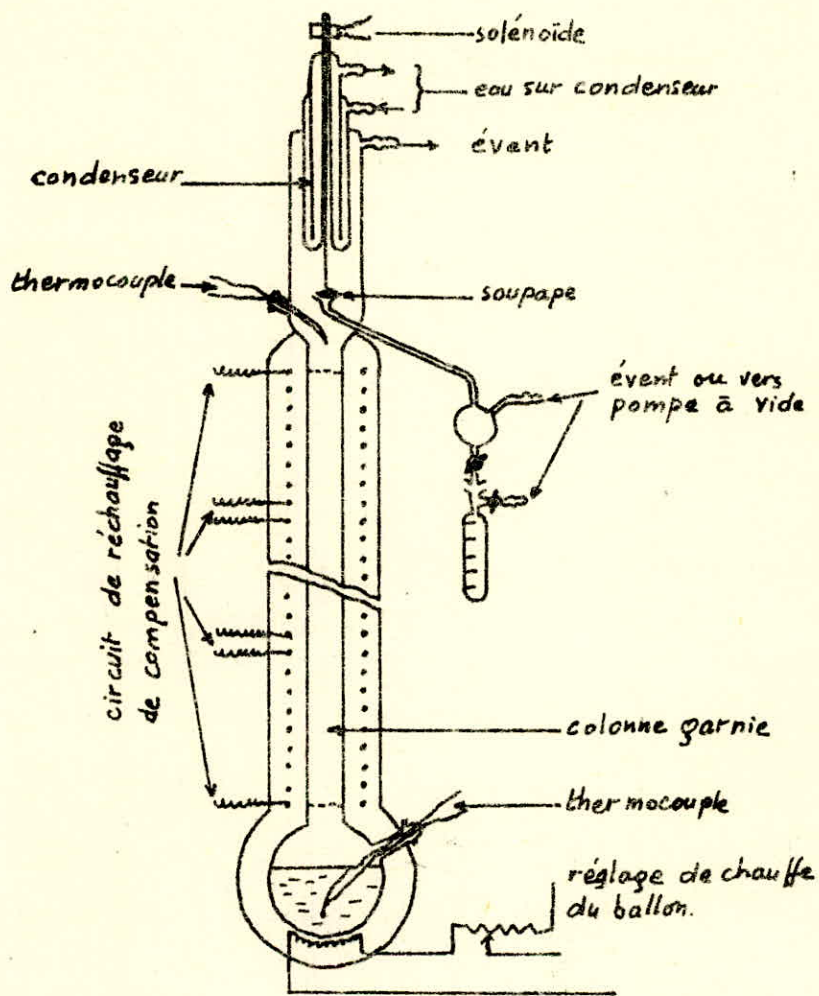


Fig.1 Schéma d'un appareil de distillation, type TBP.

n ET d MESURES A 20°C		n ET d MESURES A 70°C	
	$V = 2,51(n-1,4750) - (d-0,8510)$ $W = (d-0,8510) - 1,11(n-1,4750)$		$V = 2,42(n-1,4600) - (d-0,8280)$ $W = (d-0,8280) - 1,11(n-1,4600)$
V > 0	$\%C_A = 430V + 3660/M$ $R_A = 0,44 + 0,055MV$	V > 0	$\%C_A = 410V + 3660/M$ $R_A = 0,41 + 0,055MV$
V < 0	$\%C_A = 670V + 3660/M$ $R_A = 0,44 + 0,080MV$	V < 0	$\%C_A = 720V + 3660/M$ $R_A = 0,41 + 0,080MV$
W > 0	$\%C_R = 820W - 39 + 10.000/M$ $R_T = 1,33 + 0,146M(W - 0,005S)$	W > 0	$\%C_R = 775W - 35 + 11500/M$ $R_T = 1,55 + 0,146M(W - 0,005S)$
W < 0	$\%C_R = 1440W - 35 + 10600/M$ $R_T = 1,33 + 0,180M(W - 0,005S)$	W < 0	$\%C_R = 1440W - 35 + 12100/M$ $R_T = 1,55 + 0,180M(W - 0,005S)$
$\%C_N = \%C_R - \%C_A$ $\%C_p = 100 - \%C_R$		$R_N = R_T - R_A$	

Méthode n.d.M. TABLEAU N° 1

n ET d MESURES A 20°C
$\%C_A = 1039,4n - 470,4d - 0,315PA - 1094,3$ $\%C_N = -1573,3n + 840,15d - 0,4619PA + 1662,2$ $\%C_p = 100 - (\%C_A + \%C_N)$

Méthode n.d.PA. TABLEAU N° 1'

II La Chromatographie en phase gazeuse (C . P . G .)

II. 1 Introduction

La Chromatographie en phase gazeuse est ^{une} méthode d'analyse rapide, dans laquelle les constituants du mélange à séparer se partagent différemment entre deux phases : l'une solide ou liquide maintenue fixe

l'autre gazeuse transporte les solutés, est mobile .

La séparation est réalisée sous l'effet d'une force motrice (mouvement de la phase mobile), non sélective, à laquelle s'oppose une force résistance (sélective celle ci) créée par les affinités relatives des substances considérées isolement pour la phase stationnaire .

II. 2 Le système Chromatographique :

2 - 1 Appareillage : 2 3 7

Les éléments essentiels d'une installation de Chromatographie en phase gazeuse sont les suivants :

* une source de gaz inerte : (phase mobile)

Azote, hélium, hydrogène ou des mélanges azote - hélium etc ... avec détendeur et poste de distribution .

* Le Chromatographe proprement dit comprenant :

- a) - Une chambre d'injection dans laquelle le produit est vaporisé
- b) - Un four calorifugé dont la température peut être réglée de 0° à 400°C et dans lequel se trouve une ou deux colonnes, suivant le type d'appareil .
on distingue deux types de colonnes :

- Les colonnes classiques à remplissage constituées par des tubes en acier inoxydable de 1 à 6 mètres de long, de 1/8 à 3/8 de pouce de diamètre intérieur .

- Les colonnes capillaires constituées par un tube en verre (généralement assez fragile d'emploi) de 50 à 100 mètres de long, le diamètre intérieur est de l'ordre de 1/4 au 1/2 millimètres

- c) - Le détecteur : A la sortie de la colonne, les substances passent dans le détecteur .

* Un amplificateur et un enregistreur : qui traduisent les variations observées en une courbe de GAUSS sur un rouleau de papier dont on peut faire varier la vitesse de déroulement .

Un schéma d'un Chromatographe en phase gazeuse est donné par la figure 2 .

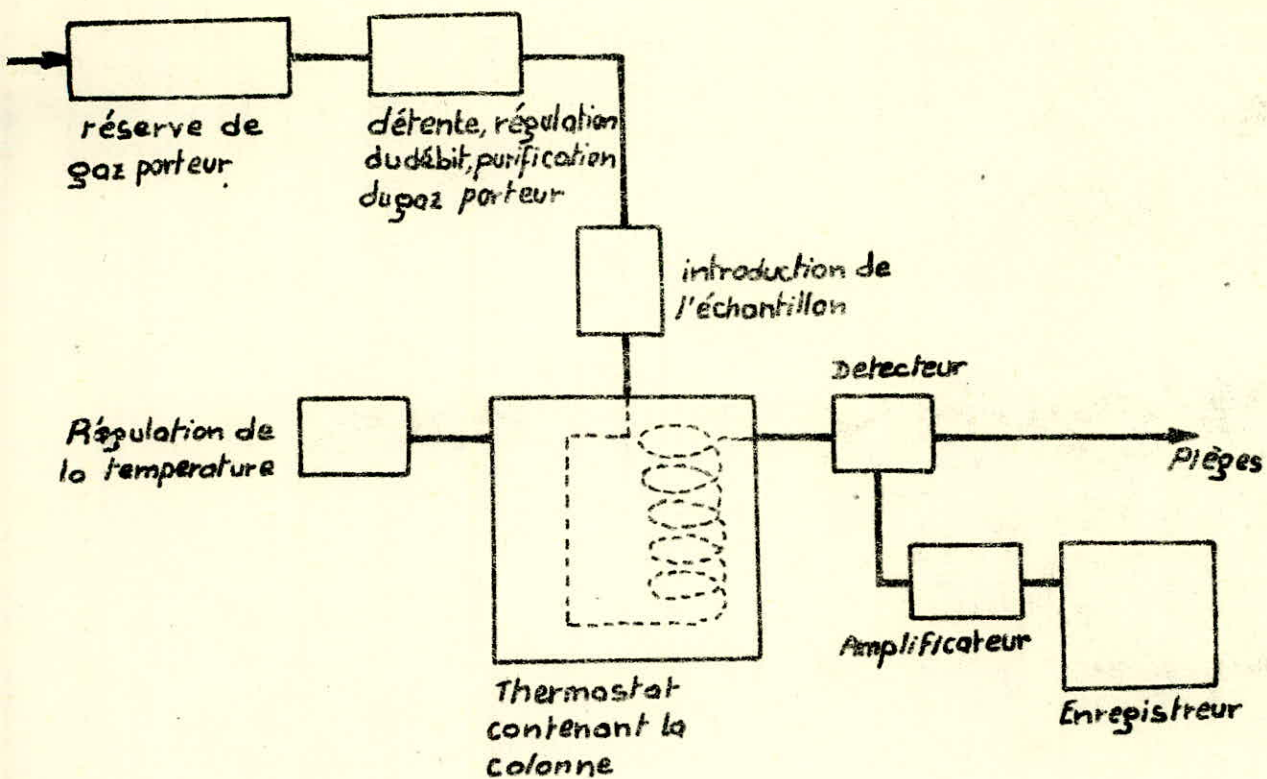


Fig.2 Schéma d'un chromatographe en phase gazeuse.

2. 2 Description des éléments constitutifs :

* gaz vecteur : / 47

Il faut toujours choisir un gaz vecteur dont une propriété physique au moins est très différente de celle du soluté à analyser . En effet, la détection de ce soluté sera possible grâce à cette différence de propriété physique . Ainsi, en ce qui concerne les mélanges, le plus souvent, ceux sont l'hélium - azote et l'hydrogène - azote bien que leur emploi soit plus rare que celui d'un gaz pur .

* La chambre d'injection : / 47

L'échantillon à analyser ne doit pas être introduit directement dans la colonne, c'est pourquoi cette dernière est précédée d'une chambre d'injection à température plus élevée, pour faciliter l'évaporation des échantillons .

* La colonne : / 57

En sortant de la chambre d'injection, le gaz vecteur pénètre dans la colonne ; c'est là que s'effectue la séparation des constituants du mélange injecté ; c'est d'elle que dépend la réussite de l'analyse . Le choix de ses dimensions, de sa nature et de la qualité de son remplissage est donc très important . Les colonnes utilisées sont des tubes de dimensions et de performances très variables .

Les colonnes analytiques classiques sont les plus utilisées ; elles ont ^{un} diamètre intérieur de 2 à 4 millimètres, une longueur généralement comprise entre 50 centimètres et quelques mètres et sont le plus souvent enroulées en hélice . Ces colonnes sont remplies d'une phase stationnaire, adsorbant ou solide poreux imprégné d'un liquide non volatil .

Les tubes sont soit en métal, soit en verre .

Mis à part les colonnes classiques, pour répondre aux problèmes posés par l'analyse de mélanges complexes (exemple : le pétrole), un nouveau type de colonne s'est développé : La colonne capillaire en verre ou en métal, d'un diamètre intérieur de quelques dixièmes de millimètres et pouvant atteindre plusieurs centaines de mètres de longueur . Le tube est vide et sa surface interne est recouverte d'une mince couche de liquide, en réalité décomposée en un réseau de très petites gouttelettes . L'intérêt des colonnes de ce type est leur grande efficacité, par contre leur capacité très faible ne permet l'injection que de très faibles quantités d'échantillon .

* Les supports solides : / 27

Le support solide est constitué par des grains poreux inertes d'un solide sur lesquels est réparti le liquide non volatil constituant la phase stationnaire .

Le taux d'imprégnation (rapport poids de la phase stationnaire sur le poids de support imprégné) est de 10 à 20 % dans les cas les plus courants . La répartition de la phase stationnaire sur le support doit être uniforme ; cette couche de liquide doit être très fine, d'une part pour qu'elle puisse se déplacer et, d'autre part , pour que la résistance au transfert de masse des solutés dans la phase liquide soit aussi faible que possible . La grande vitesse de dissolution des solutés dans la phase stationnaire est la condition d'un équilibre gaz - liquide rapide .

Cette condition conduit à utiliser des supports dont la surface spécifique est de l'ordre de 1 à 10 mètres carrés par gramme . Ces surfaces spécifiques ne peuvent être obtenues facilement qu'avec des matériaux poreux, les pores doivent être relativement gros et d'une distribution uniforme .

Cependant, on distingue les supports poreux (célite, brique C₂₂, Chromosorb P, Chromosorb W, etc ...) et les supports non poreux ou très peu poreux (billes de verre, poudre de Teflon, ect ...) .

Choix du support :

Un support idéal présenterait les qualités suivantes :

- inertie chimique (absence de propriétés catalytiques)
- Une grande surface spécifique, les pores étant relativement gros et d'une distribution uniforme .
- Bonne résistance mécanique et bonne stabilité thermique
- Grande porosité afin de présenter une faible perte de charge
- adsorption nulle vis-vis des solutés .

* La phase stationnaire : 27

Le choix de la phase stationnaire présente une importance primordiale pour le succès des analyses à effectuer .

L'attention doit être attirée par les points importants suivants :

- inertie chimique
- limites de température (la température est choisie selon la volatilité des substances à analyser) .
- La polarité, les inter-actions chimiques, etc ...

La polarité est un facteur très important :

Sur une phase non polaire, des solutés polaires sont élués beaucoup plus rapidement que les solutés non polaires de même point d'ébullition .

En effet, la dissolution dans un solvant non polaire annule les forces d'orientation, d'attraction ou les inter-actions dipôle - dipôle entre les molécules du soluté polaire .

* Le détecteur: 27

Les détecteurs sont destinés à nous transmettre les profils des courbes d'élu-tion des constituants à la sortie de la colonne chromatographique et, il est évident que si la séparation chromatographique est mauvaise, le meilleur détec-teur possible ne l'améliorera pas .
Cependant ^{un} détecteur doit posséder un certain nombre de qualités pour être uti-lisable :

- stabilité
- reproductibilité
- sensibilité
- l'appareil doit présenter un faible volume mort -
- l'appareil doit fournir une réponse rapide indépendante de la nature chimique du soluté, de la pression et du débit du gaz vecteur .

II. 3 Eléments de théorie : 57

La chromatographie en phase gazeuse est basée sur la distribution d'un soluté entre deux phases l'une fixe, l'autre mobile .

Si la concentration de soluté dans la phase fixe est à chaque instant égale à la concentration dans la phase mobile, la chromatographie est dite " idéale et linéaire ". Le pic résultant est parfaitement symétrique . Dans ce cas, il n'ya pas de diffusion longitudinale et le coefficient de transfert de masse est très faible .

Mais il n'est pas toujours ainsi et on observe des effets de traînée ou de dif-fusion frontale des pics qui sont néfastes à une bonne séparation et à des mesu-res précises de surface en analyse quantitative .

D'autre part, si on analyse un mélange quelconque, on constate non seulement que les constituants de ce mélange ont des grandeurs de rétention différentes, mais encore des largeurs de pics différentes . Pour expliquer l'élargissement de ces pics en fonction des temps de rétention, deux théories ont été proposées :

3 - 1 La théorie des plateaux : 57

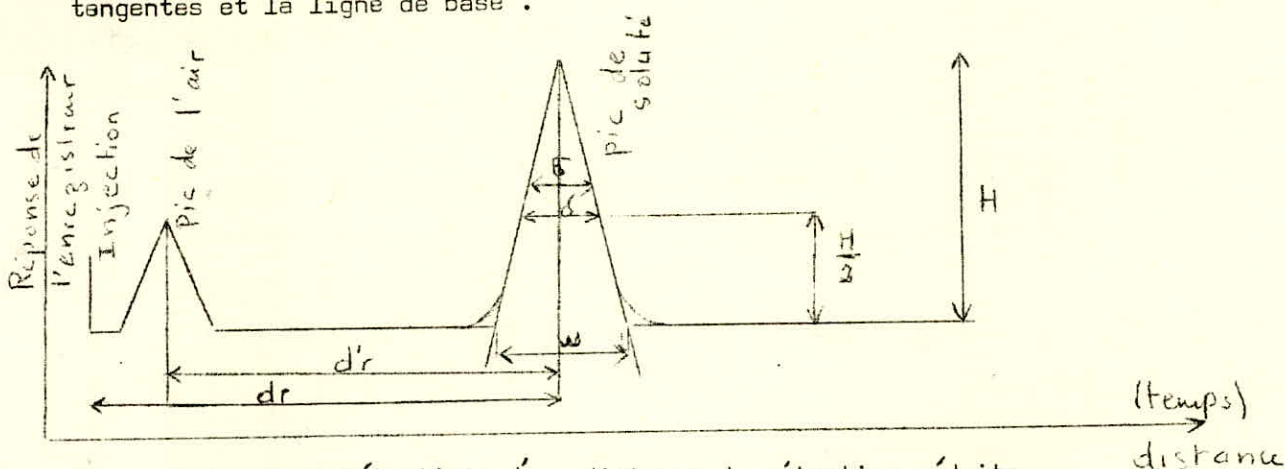
Dans cette théorie, on assimile une colonne chromatographique à une colonne à distiller . Elle utilise le concept d'un plateau théorique symbolisé par n ou épaisseur de la colonne telle que la phase mobile qui en sort soit en équi-libre avec la phase fixe qui y est contenue .

On démontre que lorsqu'un soluté, placé initialement dans le premier plateau théorique, a traversé toute la colonne, soit n plateaux théoriques, il fournit à la sortie une bande dont la longueur relative est égale à $2 \sqrt{n}$.

Si on appelle \sqrt{V} le rapport $\frac{d_r}{\sqrt{N}}$ (d_r = distance de rétention), le nombre de plateaux théoriques s'obtient par l'expression :

$$n = \left(\frac{d_r}{\sqrt{V}}\right)^2 \quad \text{où par} \quad n = 16 \left(\frac{d_r}{W}\right)^2 ; \quad W = 4\sqrt{V}$$

$2\sqrt{V}$ = largeur du pic entre les points d'intersection des tangentes et du pic aux points d'inflexion ^{4V est} et la distance entre les points d'intersection de ces tangentes et la ligne de base.



d_r = distance de rétention; d'_r = distance de rétention réduite

H = hauteur du pic; $H/2$ = demi-hauteur.

W = distance entre les points d'intersection des tangentes et la ligne de base

S = largeur du pic à mi-hauteur.

3.2 Théorie Cinétique : 57

Cette théorie est basée sur l'écoulement des fluides, elle a été développée par VAN DEEMTER.

L'équation de VAN DEEMTER peut être écrite comme suit :

$$h \text{ ou HEPT} = A + \frac{B}{U_m} + C \cdot U_m \quad \text{où :}$$

HEPT = hauteur équivalente à un plateau théorique.

U_m = Vitesse moyenne linéaire du gaz, supposée constante le long de la colonne.

A = Constante représentant la diffusion turbulente.

B = Constante représentant la diffusion axiale.

C = Constante représentant la résistance au transfert de masse.

Le développement complet de l'équation de VAN DEEMTER en un point de la colonne est de la forme :

$$h = \underbrace{2 \lambda dp}_A + \underbrace{2 \sqrt{\frac{D_m}{U_m}}}_{B/U_m} + \underbrace{\frac{2}{\pi^2} \left[\frac{K'}{(1+K')^2} \right] \frac{e_f^2}{D_f}}_{C \cdot U_m} U_m$$

Où :

β = paramètre sans dimension, tenant compte de l'irrégularité du remplissage de la colonne .

d_p = diamètre des particules du support , $0,16 < d_p < 0,5$.

γ = facteur de correction tenant compte de la sinuosité des chemins parcourus par le gaz dans la colonne . En général $\gamma = 0,5 - 0,7$.

D_m et D_f sont les coefficients de diffusion dans la phase mobile et dans la phase fixe .

K' = facteur de capacité de la colonne .

e_f = épaisseur moyenne du film de phase fixe en cm; $e_f \approx 10^{-4}$ cm .

Un schéma de la courbe représentative de l'équation de VAN DEEMTER est donné par la figure 3 .

3 - 3 Efficacité de séparation :

L'efficacité d'une colonne, c'est le pouvoir de séparation; Cette efficacité dépend de plusieurs facteurs :

* du nombre de plateaux théoriques $-n-$

L'augmentation du nombre de plateaux, obtenue par l'allongement de la colonne, augmente le volume de rétention et la largeur des pics; Il est donc intéressant d'augmenter la longueur des colonnes pour améliorer les séparations, au moins jusqu'à une certaine limite .

La largeur des pics est proportionnelle à $\frac{1}{\sqrt{n}}$ ce qui veut dire que c'est la colonne ayant le plus grand nombre de plateaux qui fournit les pics les plus étroits, donc permettant une meilleure séparation .

* La hauteur équivalente à un plateau théorique $-h-$

La valeur de $-h-$ n'est pas constante tout au long de la colonne, en particulier par le fait que la vitesse linéaire U_m du gaz vecteur varie de l'entrée à la sortie en raison de la compressibilité du gaz . Cependant, pour augmenter le nombre de plateaux d'une colonne de longueur donnée, il convient d'agir sur d'autres facteurs, autre que U_m contenus dans les termes constants de l'équation de VAN DEEMTER .

Terme A : diffusion turbulente liée au garnissage, pour le diminuer, il faut utiliser une granulation fine .

Terme B : C'est essentiellement une diffusion moléculaire ; il est assez difficile d'agir sur ce terme .

Terme C : Résistance au transfert de masse, elle est liée au coefficient de partage K , ($K = \frac{\text{Poids de vapeur par unité de volume de phase fixe}}{\text{Poids de vapeur par unité de volume de phase mobile}}$), mais aussi à l'épaisseur de la phase fixe, donc à la quantité de celle-ci autour des grains du support; Il existe en général un optimum pour la quantité de la phase

* Le diamètre de la colonne :

Les diamètres trop grands ont tendance à entraîner des détériorations de fronts de zones ; d'où une diffusivité des bandes .

* La nature de la phase stationnaire notamment sa polarité vis à vis de celle du soluté .

* La température :

Il faut toujours rechercher l'existence d'une température optimum de travail .

* La résolution :

On peut définir deux fonctions différentes pour qualifier la résolution de deux pics :

$$R = 2 \frac{d_r(B) - d_r(A)}{\omega(B) + \omega(A)}$$

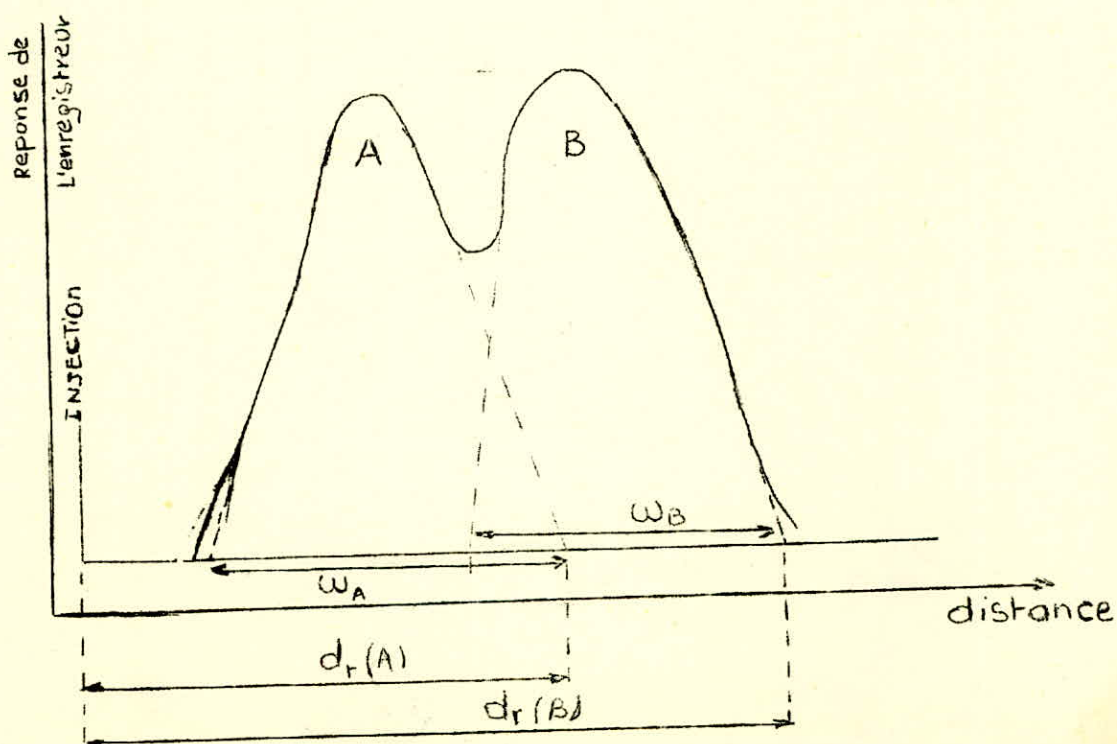
et

$$F = 2 \frac{[d_r(B) - d_r(A)]^2}{\omega(B) + \omega(A)}$$

$\omega(A)$ et $\omega(B)$ désignant la largeur à la base des pics correspondant aux composés A & B .

Ces deux facteurs prennent la valeur 1 pour deux pics séparés l'un de l'autre par une distance égale à la demi-somme des largeurs à la base :

$d_r(B) - d_r(A) = 1/2 [\omega(B) + \omega(A)]$ et pour F, si de plus $\omega(A) = \omega(B)$.



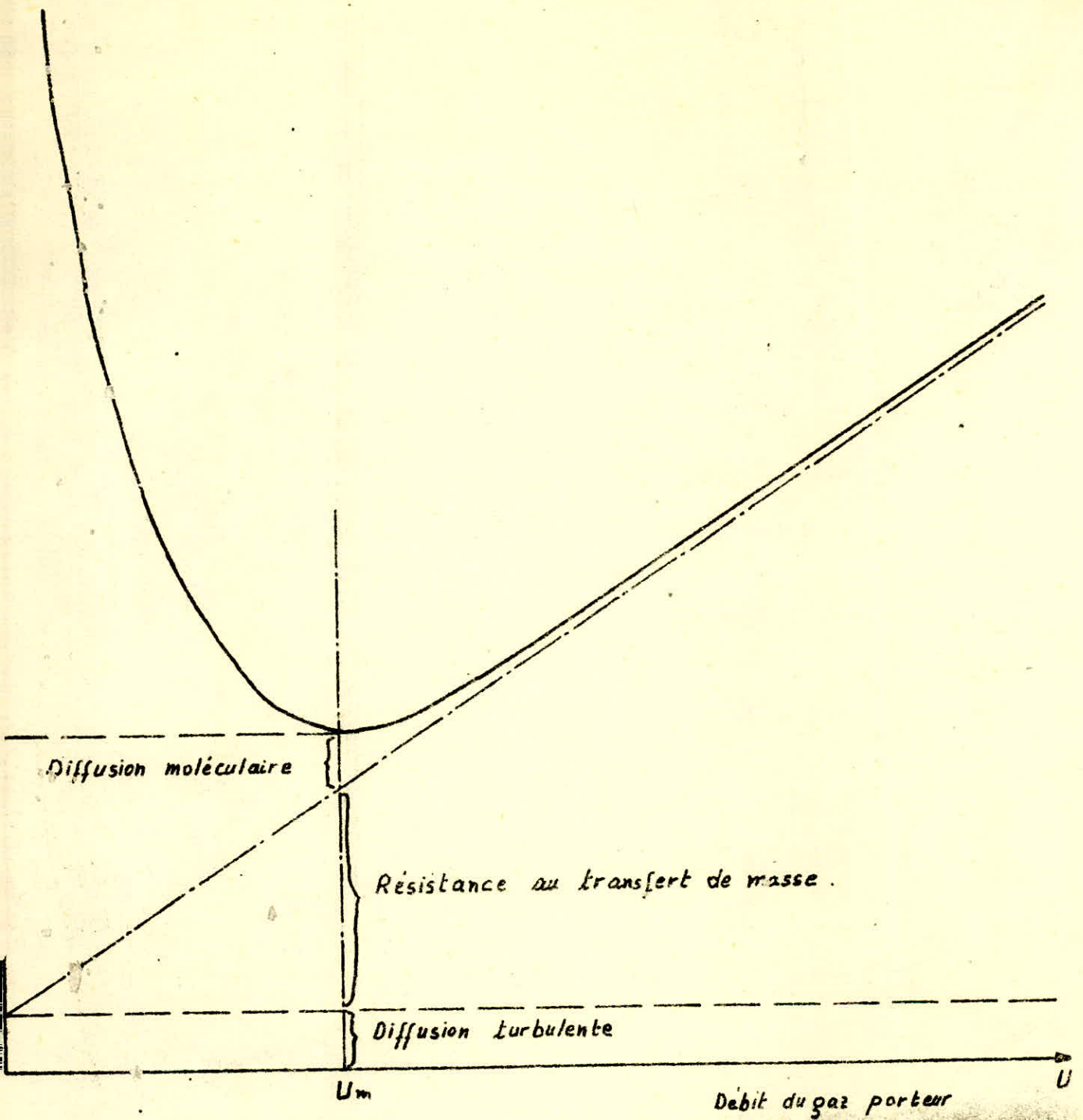


Fig. Courbe représentative de l'équation de Van Deemter.

II. 4 Applications:

La Chromatographie en phase gazeuse permet de faire :

- Une analyse qualitative : Chaque pic sort à un temps de rétention bien déterminé donc permet la caractérisation de chaque produit .

Une analyse quantitative : basée sur le calcul de l'aire des pics . La mesure de l'aire peut se faire par calcul géométrique ou par intégration manuelle, mécanique ...

Cependant, l'analyse par chromatographie en phase gazeuse est un problème présentant plusieurs degrés de complexité quant à l'identification :

* mettre un nom sur un pic inconnu, surtout s'il est de faible importance

* déterminer les proportions exactes des produits analysés

sont des choses pas toujours faciles ? Ainsi pour solutionner le problème, plusieurs méthodes ont été préconisées .

4 - 1 Analyse qualitative :

a - utiliser des échantillons témoins suffisamment purs dont la présence dans le mélange à analyser est suspectée et comparer les grandeurs de rétention à celles des constituants de ce mélange .

En outre on peut rajouter successivement dans le mélange chacun des échantillons suspectés, le pic dont la surface augmentera correspondra à l'échantillon utilisé cependant, bien souvent l'on ne dispose pas d'échantillon du produit à identifier, il est dans ce cas nécessaire de faire appel à des méthodes indirectes d'identification dont la méthode de KOVATS est certainement la plus appropriée . $\angle 37$

b - indices de KOVATS : $\angle 67$

La méthode de KOVATS permet d'identifier les pics chromatographiques en tenant compte de l'élution du produit correspondant entre deux alcanes normaux pris comme référence ; elle est basée sur la propriété fondamentale suivante :

Le logarithme décimal de la distance de rétention réduite : d_r' des paraffines normales est une fonction linéaire du nombre Z d'atomes de carbone .

$$\log d_r' = a Z + b \quad \begin{array}{l} \text{à température constante} \\ Z \geq 5 \end{array}$$

Par définition :

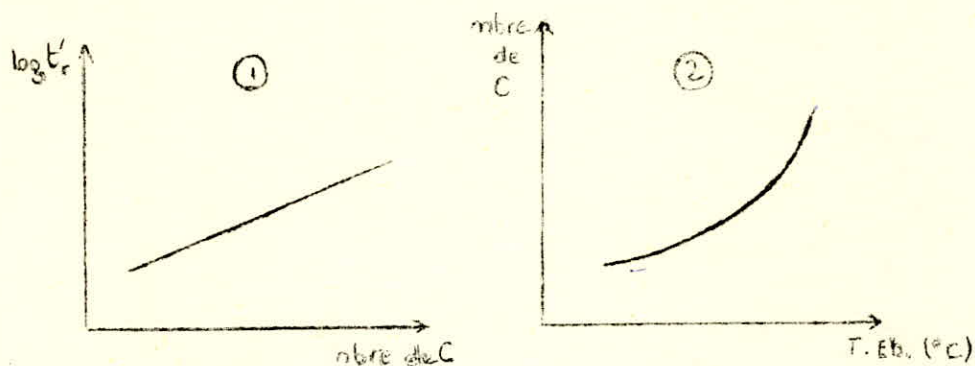
- l'indice de KOVATS : I d'un alcane normale est égale à $100 Z$ quelles que soient la phase liquide et la température .

- l'indice de KOVATS : I d'un composé quelconque i , élué entre deux alcanes normaux à Z et $Z + 1$ atomes de carbone, est le nombre défini par :

$$I = 100 Z + 100 \frac{\log (d'_r) i - \log (d'_r) Z}{\log (d'_r) Z + 1 - \log (d'_r) Z}$$

Notons qu'à température constante, les indices de KOVATS varient avec la nature de la phase. Si une phase retient d'avantage les alcanes normaux qu'une autre, la pente $-a$. de la droite ($\log d'_r = a Z + b$) augmente puisque les distances de rétention augmentent. A cet effet, plusieurs méthodes de résolution furent apportées, cependant une retint notre attention : celle qui s'applique particulièrement bien à l'étude des hydrocarbures. On procède comme suit :

- porter le logarithme décimal de la distance de rétention réduite : $\log d'_r$ en fonction du nombre d'atomes de carbone des alcanes normaux d'une part, et d'autre part porter le nombre d'atomes de carbone en fonction des températures d'ébullition des alcanes normaux. On obtient ainsi les courbes suivantes :



A chaque $\log t'_r$ correspond un certain nombre d'atomes de carbone (courbe 1) on se reporte à la courbe 2 où on associe à chaque nombre de carbone une température d'ébullition. Ainsi, connaissant les températures d'ébullition, on se réfère à des tables pour donner un nom à chaque pic.

4 - 2 Analyse quantitative :

Etalon interne : 57

Dans cette méthode, on ajoute à l'échantillon à analyser une quantité connue d'un étalon. Un étalonnage permet de déterminer, pour chacun des constituants du mélange, la courbe de variation du rapport des aires des pics de l'étalon et d'un **corps** donné avec la concentration de ce corps dans le mélange.

L'inconvénient de cette méthode est de nécessiter un étalonnage pour chacun des constituants que l'on désire doser; son avantage est en revanche de ne pas être obligé de mesurer la concentration dans le mélange à analyser de tous les **corps** qui y sont contenus.

III. 1 Introduction :

La spectroscopie Infra - Rouge est une méthode couramment employée pour obtenir des renseignements sur un produit .

La plupart des composés organiques possèdent une absorption dans l'Infra-rouge formée de nombreuses bandes .

Notons cependant que, sont absorbées seules les fréquences de longueur d'onde telle que :

$$\Delta E = h \nu \quad \text{où} \quad h = \text{Constante de Planck}$$
$$\nu = \text{fréquence}$$
$$\Delta E = \text{énergie de transition}$$

L'infra-rouge s'étend de $2,5 \mu$ à 15μ (4000 à 665 cm^{-1}) .

III. 2 Méthode de mesure : 77

Un spectre d'absorption infra-rouge s'obtient en plaçant un échantillon dans un spectrophotomètre à simple ou à double faisceau qui donne l'intensité de la lumière absorbée en fonction de la longueur d'onde ou du nombre d'onde .

On emploie comme source un appareil à incandescence de Nernst. Pour obtenir une lumière monochromatique, on emploie des prismes (généralement des halogénures de métaux car le verre et le quartz absorbent beaucoup)

Exemple : NaCl .

Le spectre, une fois déterminé, est enregistré sur un papier qu'on étalonne .

III. 3 Applications de la spectroscopie infra-rouge : 77

A l'aide d'un classement d'un grand nombre d'exemples, on peut connaître exactement le groupement fonctionnel qui est à l'origine d'une absorption avec la seule donnée : longueur d'onde .

L'interprétation infra-rouge est d'une grande aide pour la détermination d'un corps - Ainsi, le spectre entier doit être examiné afin d'avancer une formule probable .

Le spectre infra-rouge permet en fait de :

- déterminer les groupements fonctionnels
- Voir est-ce un composé aromatique ou autres
- Donner des informations qui sont susceptibles d'identifier le composé .

IV . La résonance magnétique nucléaire : R.M.N.

IV. 1 Introduction :

La résonance magnétique nucléaire est un moyen d'information sur la nature d'un corps liée aux propriétés du noyau (le cortège nucléaire ayant aussi une influence) $\angle 87$.

IV . 2 Théorie élémentaire de R.M.N.

2.1 Appareillage .

Voir Figure 4

La R.M.N. est une technique qui consiste à mettre en résonance un noyau atomique placé dans un champ magnétique et une vibration électromagnétique de fréquence bien déterminée .

Ainsi un proton placé dans un champ magnétique extérieur de direction déterminée, peut prendre deux orientations correspondant aux énergies $\pm \mu H$ $\angle 87$ (H = champ magnétique qu'on applique, μ = moment dipolaire).

Il est donc possible de produire entre ces deux positions une transition :

$$\left. \begin{array}{l} \Delta E = 2 \mu H_0 \\ \Delta E = h \nu \end{array} \right\} - \nu = \frac{2 H_0}{h} \quad \text{où} \quad \begin{array}{l} H_0 = \text{Champ résonant} \\ h = \text{Constante de Planck} \\ \nu = \text{Fréquence} \\ \mu = \text{moment dipolaire} \end{array}$$

2.2 Déplacement Chimique (Shift chimique) : $\angle 77$

Le déplacement chimique, c'est la variation de la fréquence pour un noyau environné de structures différentes .

On détermine la position des raies d'absorption par deux types de référence :

a) Référence externe : utilisée quand on travaille à basse température On plonge l'élément de référence dans le tube R.M.N.

b) Référence interne : On dissout la référence dans le corps à étudier Le déplacement chimique noté δ , exprimé en P.P.m, est donné par :

$$\delta = \frac{H_r - H_0}{H_r} \quad \text{où} \quad \begin{array}{l} H_r = \text{champ de résonance pour le corps de} \\ \text{référence .} \\ H_0 = \text{Champ de résonance pour l'échantillon} \end{array}$$

Remarque :

La référence est en général du tétraméthylsilane (T.M.S.) : $\text{Si}-(\text{CH}_3)_4$ chimiquement inerte, doué d'isotopie, magnétique et volatil ($T_{\text{eb}} = 27^\circ\text{C}$) et miscible avec la plupart des solvants organiques usuels . Il donne une seule raie fine en début de spectre .

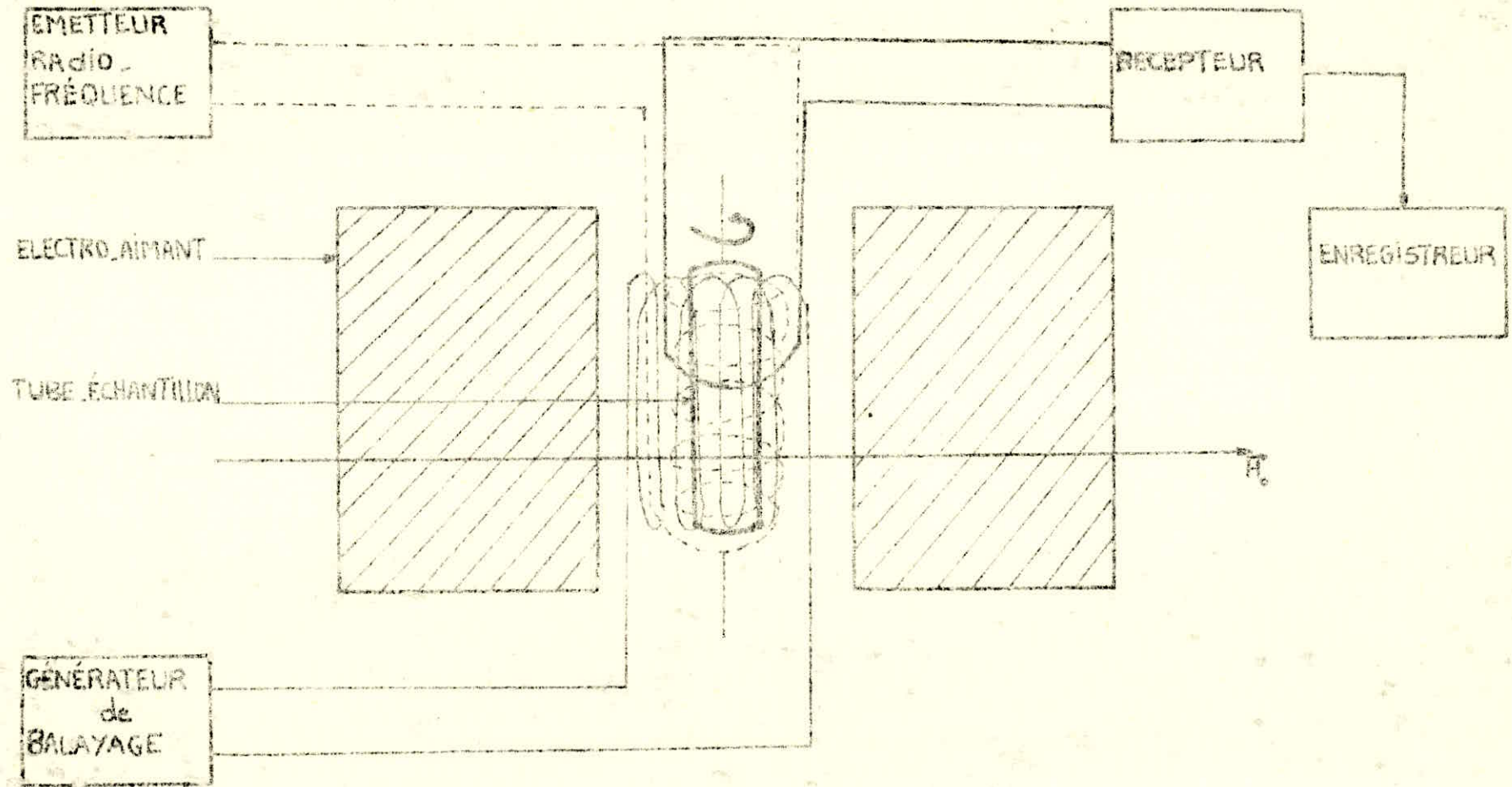


Fig. 4 schéma d'un appareil de RMN

I Méthodes n.d.M - n.d.P.A.

1 Introduction :

Nous rappelons que ces méthodes sont empiriques et qu'elles sont basées sur la connaissance de l'indice de réfraction, la densité, le point d'aniline et la masse moléculaire moyenne déduite à partir du facteur de caractérisation Kuop ou de la relation proposée par HERSCH (voir ci après)

2 Methode n.d.M.

Elle nécessite la connaissance de :

- l'indice de réfraction : n_D^{20} qui a été mesuré à l'aide d'un réfractomètre type Hilger-Watts, constitué par deux prismes entre lesquels on place une goutte de l'échantillon à étudier - un nettoyage est effectué entre deux mesures à l'aide d'un solvant organique : acétone - La température d'emploi est de 20°C .

- La densité : d_4^{20} déterminée à 20°C à l'aide d'un picnomètre .

$$d_4^{20} = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \quad \begin{array}{l} m_1 = \text{masse du picnomètre vide} \\ m_2 = \text{masse du picnomètre rempli d'eau distillée} \\ m_3 = \text{masse du picnomètre rempli de produit à analyser .} \end{array}$$

- La masse moléculaire moyenne : M calculée à partir de la formule de HERSCH :

$$\log_{10} M = 0,001978 \text{ PE } ^\circ\text{C} + 1,9394 + \log (2,15 - n_D^{20})$$

3 méthode n.d.P.A.

Celle - ci nécessite de plus la connaissance du point d'aniline :

- Le point d'aniline : PA qui est la température à laquelle deux volumes égaux d'échantillon et d'aniline sont miscibles .

Pour déterminer le point d'aniline, on procède comme suit :

On mélange deux volumes égaux d'aniline pur et du produit

On chauffe dans un tube en verre muni d'un thermomètre jusqu'à miscibilité totale ; puis on refroidit le tube, la température de rupture de miscibilité, qui se manifeste par l'apparition d'un trouble, correspond au point d'aniline .

Les valeurs obtenus sont indiquées par le tableau deux (2) .

Ainsi à l'aide des formules empiriques données par les tableaux 1 et 1'

(Voir partie théorique) on calcule les pourcentages d'aromatiques C_A , de naphtés C_N et paraffiniques C_P .

Les résultats sont donnés par le tableau trois (3) /

Pour avoir une idée de la répartition des trois familles d'hydrocarbures aromatiques, naphtés et paraffiniques . Nous avons tracé la courbe $\% C_A$, $\% C_N$, $\% C_P = f (\% \text{ volume distillé})$ Voir courbe n°(1) .

Commentaire :

D'une façon générale, il y a convergence entre les deux méthodes :

- le $\%$ de carbone paraffinique (normal et iso) oscille autour de 60 $\%$, le $\%$ de carbone naphtés autour de 25 $\%$ et le $\%$ de carbone aromatique autour de 12 $\%$.

- Il faut signaler cependant certaines grands écarts pour les coupes 25 où le pourcentage en aromatique varie de 1 à 12,5 $\%$ selon la méthode utilisée; il est probable que la méthode n.d.P.A. est celle qui s'approche le mieux de la valeur réelle comme nous le verrons ultérieurement en faisant l'Infra - Rouge et la R M N .

- L'allure générale des courbes de pourcentage aromatiques, naphtés, paraffiniques, en fonction du $\%$ en volume distillé confirme la faible concentration des aromatiques dans les fractions étudiées notamment les fractions lourdes .

4 Conclusion

Les méthodes n.d.M. et n.d.P.A. basées sur des formules empiriques, souvent bien commodes, demeurent cependant un outil préliminaire quant à l'analyse globale d'un produit pétrolier .

Elle ne rendent pas compte d'une pleine connaissance de la composition d'un produit ; c'est pourquoi nous avons fait appel à une méthode qui apporterait des résultats plus significatifs : La Chromatographie en phase gazeuse .

N° de Coupe	Indice de refraction:n	densité : d (g/cm ³)	Point d'ani- line: P.A _{OC}
3	1,4105	0,7327	56,5
4	1,4150	0,7381	59,0
5	1,4180	0,7474	57,0
7	1,4250	0,604	57,0
8	1,4220	0,7614	58,5
9	1,4290	0,7624	57,0
10	1,4325	0,7735	55,0
11	1,4350	0,7776	52,0
12	1,4370	0,7804	53,0
14	1,4375	0,7818	57,0
15	1,4415	0,7832	60,0
17	1,4405	0,7878	67,0
18	1,4410	0,7890	61,5
19	1,4435	0,7916	61,5
24	1,4470	0,7963	74,0
25	1,4490	0,8047	66,5
26	1,4510	0,8070	69,0
27	1,4505	0,8104	69,5
29	1,4530	0,8120	70,0
30	1,4545	0,8144	70,0
32	1,4580	0,8205	69,0
33	1,4600	0,8210	71,0
34	1,4625	0,8264	70,0
35	1,4660	0,8415	67,0

Tableau (2)

Methode n.d.M

Methode n.d.P.A.

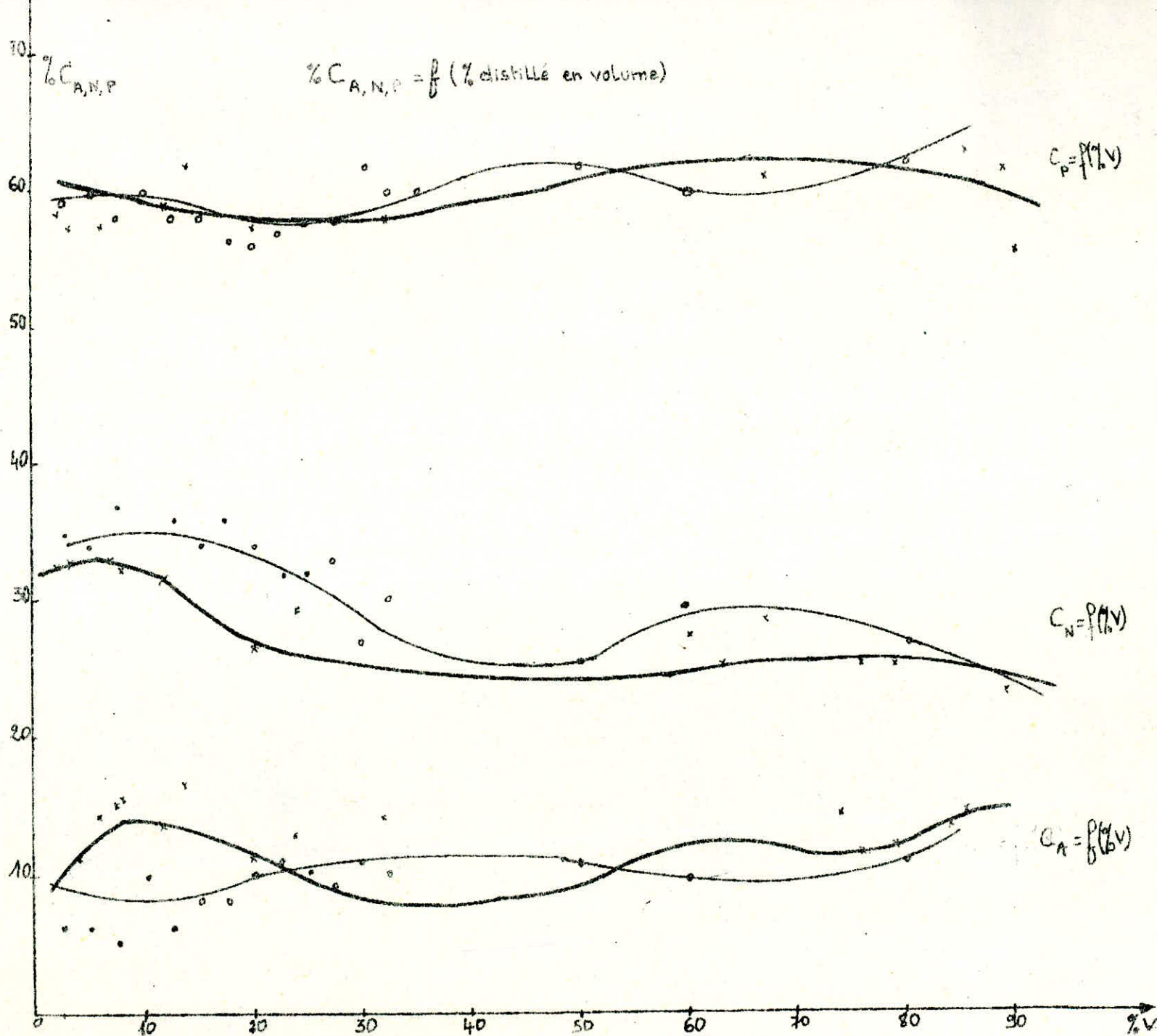
N° de Fraction	% C _A	% C _N	% C _P
3	6	35	59
4	6	34	60
5	5	37	58
7	10	30	60
8	6	36	58
9	8	34	58
10	8	36	56
11	10	34	56
12	11	32	57
14	10	32	58
15	9	33	58
17	11	27	62
18	10	30	60
19	11	27	62
21	8	31	61
25	7	34	59
26	1	47	52
27	10	30	60
29	5	40	55
30	9	31	60
32	12	29	59
33	14	26	60
34	15	27	58
35	18	27	55

N° de Fraction	% C _A	% C _N	% C _P
3	9,3	32,5	58,2
4	10,7	28,8	60,5
5	10,0	32,9	57,1
7	11,2	32,8	56,0
8	7,1	37,6	55,3
9	14,4	28,1	57,5
10	13,5	32,9	53,6
11	15,1	33,8	51,1
12	15,5	32,5	52,0
14	13,6	31,9	54,5
15	16,7	24,6	58,7
17	11,3	26,8	61,9
18	13,0	29,5	57,5
19	14,3	27,8	57,9
24	11,8	20,5	67,7
25	12,3	27,8	59,9
26	12,5	25,5	62,0
27	10,2	28,9	60,9
29	11,9	26,1	61,9
30	12,4	25,7	60,8
32	13,4	25,8	63,2
33	14,7	22,1	61,8
34	15,0	23,2	55,7
35	12,5	31,8	

Tableau (3)

COURBE 1

— méthode n.d.M
- - - méthode n.d.PA



II La Chromatographie en phase gazeuse :

1 Introduction :

L'utilisation de la chromatographie en phase gazeuse a pour but d'une part :

- d'optimiser la séparation en choisissant les conditions opératoires optima pour tenter de séparer tous les constituants d'une coupe qui, bien qu'étroite (intervalle de température maximum est 4 °C) demeure cependant complexe . Cette optimisation sera étudiée en présentant une expérience où l'on fait varier la pression, donc le débit du gaz vecteur à température constante choisie relativement basse pour contribuer à une bonne séparation .

d'autre part :

- d'appliquer une méthode d'identification pour tenter là encore de donner un nom aux 150 constituants probables de cette coupe pétrolière .

- d'essayer de donner une composition quantitative de chaque coupe .

2 Methode d'optimisation des conditions operatoires pour une séparation type :

Avant de procéder à l'analyse proprement dite des échantillons dont nous disposons, nous avons effectué une expérience destinée à montrer comment l'efficacité d'une colonne varie en fonction du débit gazeux à température maintenue fixe .

La colonne utilisée est une colonne de squalane 10 % sur chromosorb P, maille 45 / 60, diamètre de la colonne 6 mm, longueur de la colonne 1,80 mètre .

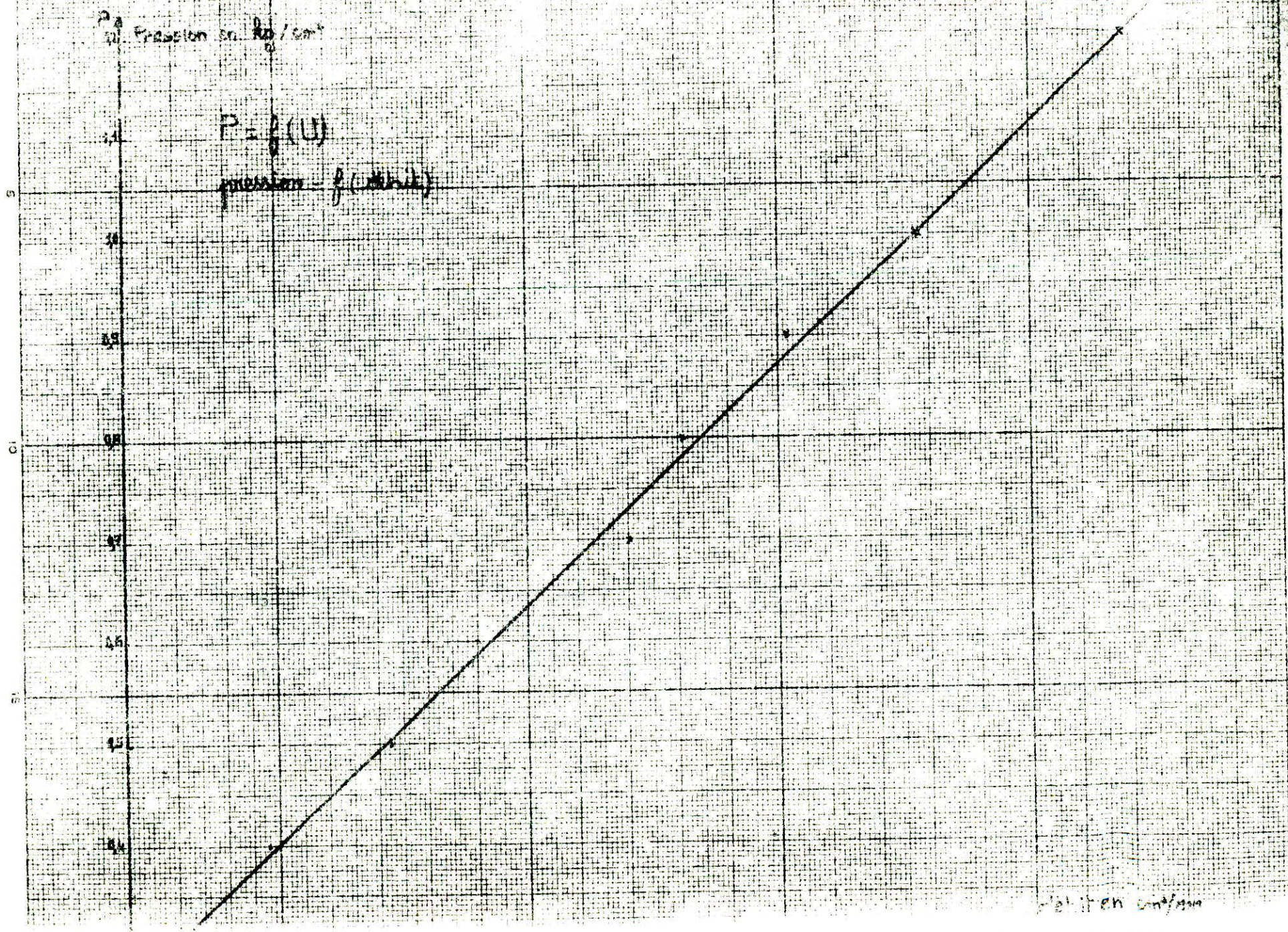
a) réglage de l'appareil

L'appareil utilisé est un PERKIN ELMER F 20 :

- On fixe la température à 80°C pour la séparation des constituants de la coupe 3 (92,5 - 102,5 °C) .

- On affiche une pression à l'entrée de la colonne et on mesure le débit à la sortie de la colonne, on utilise pour cela un débitmètre à film de savon et un chronomètre . Pour chaque variation, on lit le débit correspondant ce qui nous permet de tracer la courbe $P = f(\text{débit})$ qui est approximativement une droite (courbe 2) .

COURBE 2



05

Relation linéaire

b) Sujection

A l'aide d'une seringue de 10 μl , à la sensibilité 2, on injecte 2 μl de solution de la fraction 3 (= exemple)

c) Calculs

Pour une température et un débit donné, on calcule le nombre de plateaux théoriques - n - à l'aide de la relation

$$n = 16 \left(\frac{d_r}{\omega} \right)^2 \text{ où } \begin{array}{l} d_r = \text{distance de rétention} \\ \omega = \text{largeur à la base du pic} \end{array}$$

Puis la hauteur équivalente à un plateau théorique - h - en divisant la longueur de la colonne (180 cm) par chaque valeur de n .

Voir tableau 4

On trace la courbe $h = f(\text{débit})$ représentant la variation de la hauteur équivalente à un plateau théorique en fonction du débit .

Voir courbe 3

Les conditions opératoires optima pour mélange sont :

$$\text{débit optimum} = 34,4 \text{ cm}^3 / \text{mn}$$

$$\text{Hauteur optimum} = 0,105 \text{ cm}$$

$$\text{vitesse optimum} = \frac{\text{débit}}{\text{section}} = 121,7 \text{ cm/mn} = 2,03 \text{ cm/s}$$

Vitesse linéaire moyenne du gaz vecteur en cm/s est donnée par le débit gazeux de la colonne divisé par la section de la colonne .

Remarque :

Pour chaque séparation que nous avons effectué, les conditions opératoires optima ont été cherchées.

Une autre façon d'optimiser les conditions opératoires estant la recherche d'une meilleure séparation des constituants de chaque coupe .

Fraction 3 injectée à 80 °C sur squalane 1 %

P. (kg/cm ²) fixée	t' (s) mesuré	Volume (cm ³) mesuré	U. (cm ³ /mn) calculé	-n- calculé	HEPT (cm) Calculée
0,3	29,0	6	14,46	1344	0,134
0,4	15,0	6	24,00	1510	0,119
0,5	10,0	6	36,00	1248	0,144
0,6	8,0	6	45,00		
0,7	6,0	12	60,00	1183	0,152
0,8	11,0	12	65,40	1024	0,176
0,9	9,5	12	75,80	729	0,250
1,0	13,5	20	88,90	676	0,70
1,2	11,0	20	109,10	441	0,410

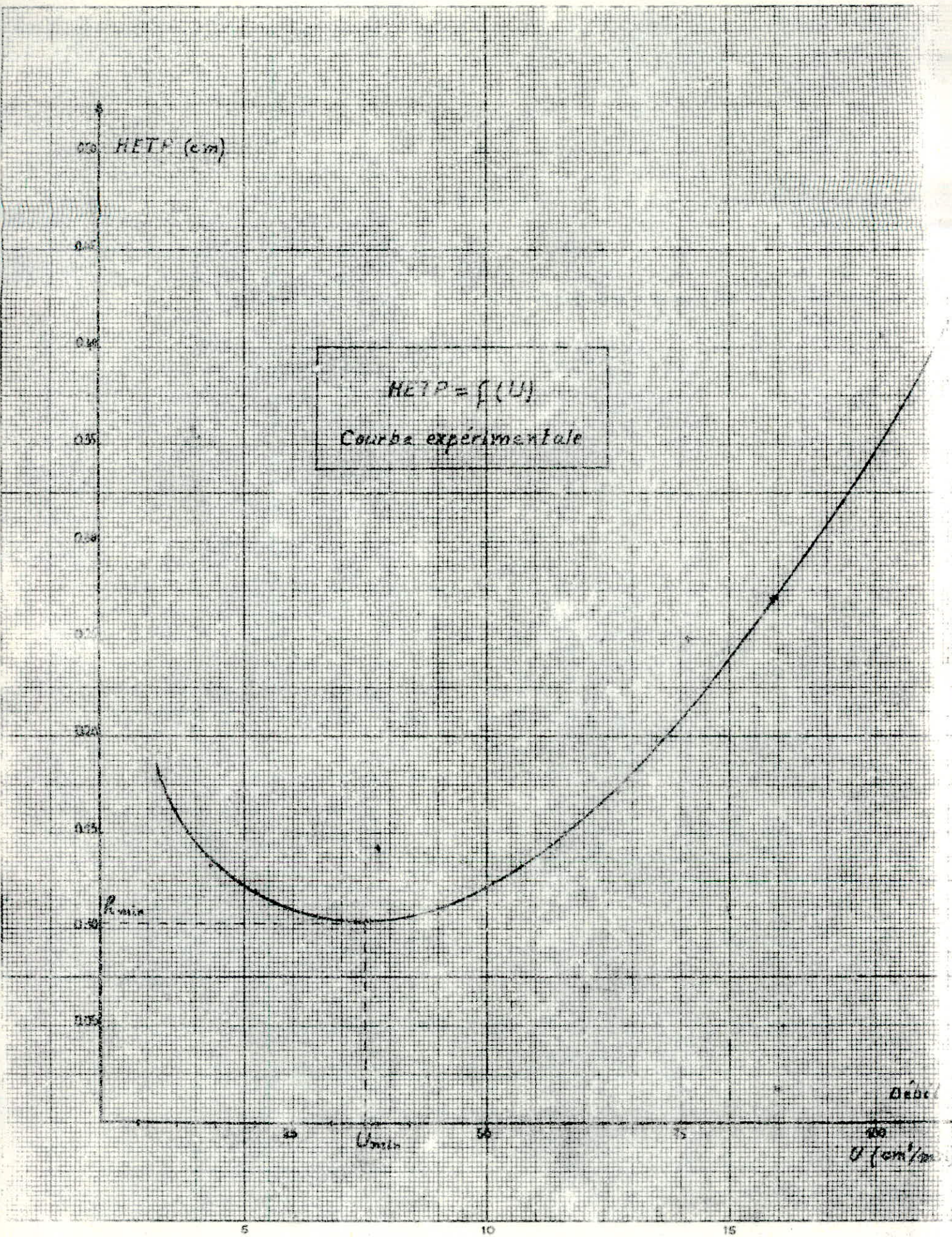
$$n = 16 \left(\frac{d_r}{\omega} \right)^2$$

$$\text{HEPT} = \frac{L}{n} \text{ en cm}$$

$$L = 180 \text{ cm (longueur de la colonne utilisée)}$$

Tableau (4)

* Nous avons choisi un pic et nous avons suivi sa retention



COURBE 3

3 - Analyse qualitative

Les appareils que l'on a utilisé sont :

- Appareil INTERSMAT modèle IGC 120 DFL muni d'un détecteur à ionisation de flamme, gaz vecteur : hydrogène - hélium .

- Appareil PERKIN ELMER F 11 muni d'un détecteur à conductibilité thermique, gaz vecteur hélium . Nous avons utilisé un ensemble de colonnes de longueurs variables (6 fts, 18 fts) et à phase stationnaire différentes

- squalane 20 % sur chromosorb P, maille 80 / 100

- squalane 10 % sur chromosorb P, maille 80 / 100

- OV 101 18 % sur chromosorb PHP, maille 100 / 120

Pour chaque colonne, nous avons cherché au préalable les conditions opératoires optimales et ce en jouant sur la température de la colonne et le débit du gaz vecteur .

Les conditions opératoires pour chaque fraction sont données par le tableau 5

Nous avons obtenu un ensemble de chromatogrammes riche de pic pour lesquels nous avons tenté de donner un nom et ce en utilisant des méthodes d'identification .

La méthode pour laquelle nous avons opté est la méthode des indices de Kovats qui peut s'appliquer aux hydrocarbures comme c'est le cas des fractions pétrolières étudiées . La méthode de Kovats nécessite une donnée de rétention soit d'_r soit t'_r

Pour chaque pic le temps de rétention réduit t'_r est donné par la relation

$$t'_r = t_r - t_g \quad \text{où } t_g \equiv \text{ temps de rétention de l'air}$$

$$t_r = \frac{d_r \text{ (cm)}}{V \text{ (cm/s)}} \quad \begin{array}{l} V = \text{ vitesse de déroulement du papier} \\ d_r = \text{ distance de rétention} \end{array}$$

N° de fraction	3,4	5,7,8,9,10,11,12,	14,15,17,18,19.	24,25,26,27,29,30.	32,33,34,35,
Chromatographe	INTERSMAT IGC 120 DFL	PERKIN ELMER F 11	PERKIN ELMER F 11	PERKIN ELMER F 11	PERKIN ELMER F 11
Colonne	longueur 6 fts $\varnothing_i = 1/8$ inch	longueur 6 fts $\varnothing_i = 1/8$ inch	longueur 6 fts $\varnothing_i = 1/8$ inch	longueur 18 fts $\varnothing_i =$	longueur 18 fts $\varnothing_i =$
Support Solide	Chromosorb P 80/100 mesch	Chromosorb P 80/100 mesch	Chromosorb P 80/100 mesch	Chromosorb PHP 100/120 mesch	Chromosorb PHP 100/120 mesch
Phase stationnaire	Squalane 20%	Squalane 20%	Squalane 10%	OV 101 18 %	OV 101 18 %
Température de la colonne	70 fraction 3 90 " " 4	110 fraction 5 120 " " 7 130 " " 8 140 " " 9, 10, et 12	120 fraction : 14,15 130 fraction:17, 18 , 19	190 fraction : 24, 25, 26, 27 200 fraction : 29, 30 .	210 fraction : 32, 33, 34, 35 .
débit du gaz vecteur ml/mn	H ₂ : 25 N ₂ : 30 air : 400	H ₂ : 30	H ₂ : -	H ₂ : 12,5	H ₂ : -
Température de l'injecteur	-	-	130	215	230
Température du détecteur	-	-	200	300	350

Tableau (5)

 \varnothing_i = diamètre Interieur :

Les résultats sont donnés ci après :

Note :

Le travail d'identification étant assez long et difficile, nous n'avons réussi à identifier complètement que quelques coupes, soient les coupes : 7,8,9, 10,11,12,14,15,30 .

Remarques :

- chacune des coupes étudiées contient environ une douzaine d'hydrocarbures avec des concentrations très différentes.

- Il est courant qu'un même composé puisse s'étaler sur plusieurs coupes. ceci est normal si sa concentration dans la coupe globale fait qu'il ne distille pas totalement dans la coupe correspondant à sa température d'ébullition .

Il est important de souligner que les cent hydrocarbures dénombrés dans les neuf (9) coupes ont des concentrations très différentes, elles peuvent être négligeables ou prépondérantes comme nous le verrons dans l'analyse quantitative .

Pour certains pics nous donnons un ou deux composés que nous pensons possible en s'écartant parfois de 2 °C de la température indiquée .

Toutes les coupes présentent les trois familles d'hydrocarbures : paraffines-naphténes et aromatiques, tel que prévu par les méthodes n d M et n d P A ; ainsi comme nous le verrons par la spectrométrie Infra - Rouge et la spectrométrie de résonance magnétique nucléaire .

4 Analyse quantitative

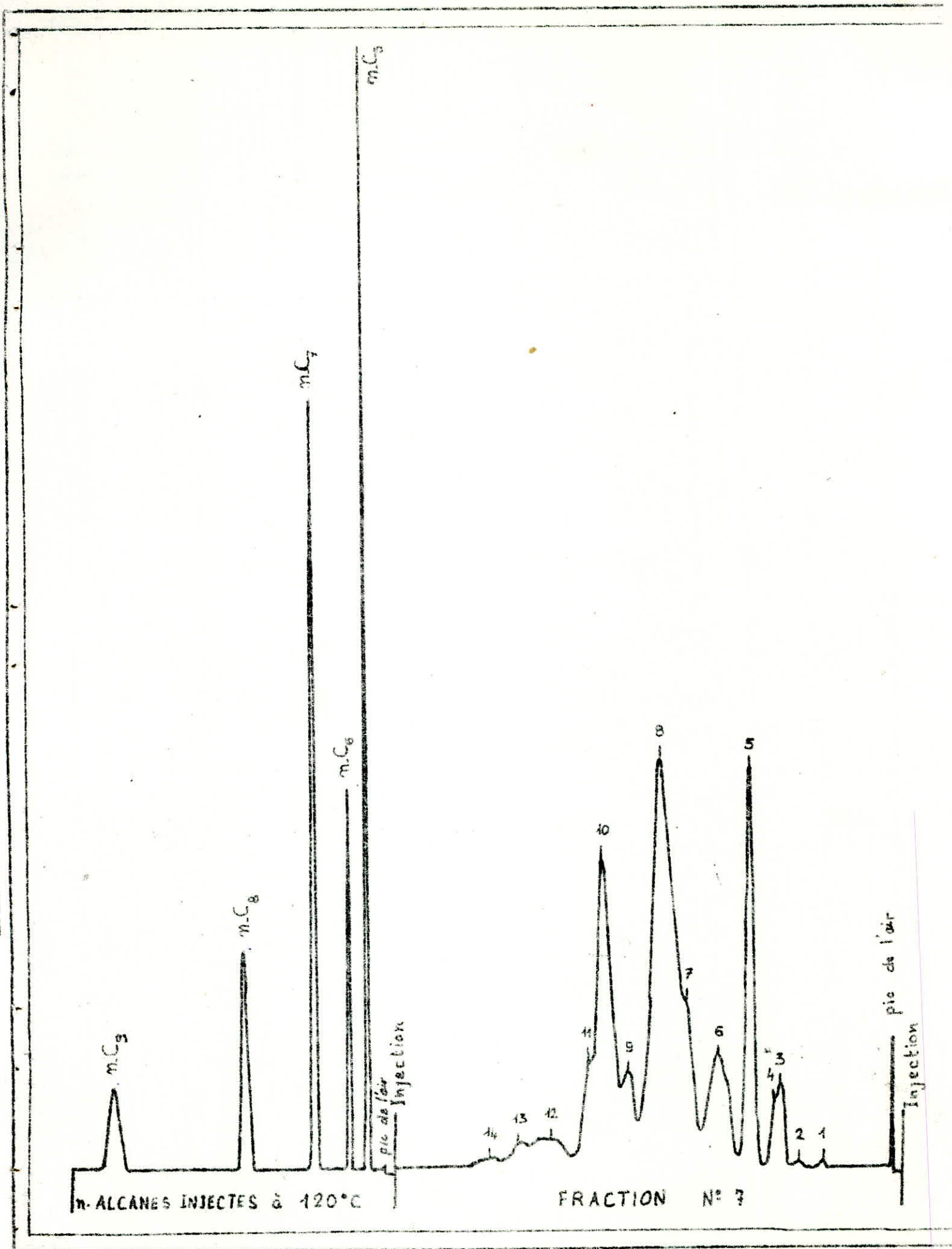
On mesure l'aire balayée par chaque pic à l'aide d'un planimètre -
Les résultats obtenus sont donné par le tableau suivant : Tableau (4)

n° de coupe	% C _p	% C _N	% C _A
7	76	6	18
8	96	0,5	3,5
9	99	-	1
10	98		2
11	79	4	17
12	82	7	11
14	97	1,5	1,5
15	80	5	15
30	89,5	1,5	9

Fraction 7 : 127 - 135 °C

La composition théorique de la fraction "7" dont les points initial et final sont 127 et 135 °C est la suivante :

Nature	Constituants	T.Eb.(°C)
Paraffines	2,4,4-Triméthylhexane	130,65
	2,2,3,4-Tétraméthylpentane	130,02
	2,3,5-Triméthylhexane	131,34
	3-Ethyl-2,2-Diméthylpentane	133,83
	2,2-Diméthylheptane	132,69
	2,2,3-Triméthylhexane	133,60
	2,4-Diméthylheptane	132,9
	4-Ethyl-2-méthylhexane	133,8
Naphènes	m-propyl cyclopentane	130,95
	iso propyl cyclopentane	126,42
	1,1, Cis-2, trans-4-tétraméthylcyclopentane	129,4
	1,1, Cis-2, Cis-4-tétraméthylcyclopentane	129,4
	1,1, Cis-3, Cis-4-tétraméthylcyclopentane	133,0
	1-Ethyl-Cis-2-méthylcyclopentane	128,05
	1, Cis-2-diméthylcyclohexane	129,73
	1, Trans-2, Cis-3, trans-4-tétraméthylcyclopentane	134,54
	1, Cis-2, trans-3, Cis-4-tétraméthylcyclopentane	133,87
	1, Trans-2, Cis-3, trans-4-tétraméthylcyclopentane	127,4
	1,1, Cis-2, trans-3, tétra méthyl cyclopentane	130
	1,1, 2,2-Tétraméthylcyclopentane	133
	1, Cis-2-Diméthylcyclohexane	129,74
	1,1-Diméthyl-3-éthylcyclopentane	134



n-Alcanes injectés à 120 °C

n-Alcanes	nC ₅	nC ₆	nC ₇	nC ₈	nC ₉
t' _{r(s)}	42	84	174	348	684
log t' _r	1,623	1,924	2,240	2,542	2,835

n-Alcanes injectés à 130 °C

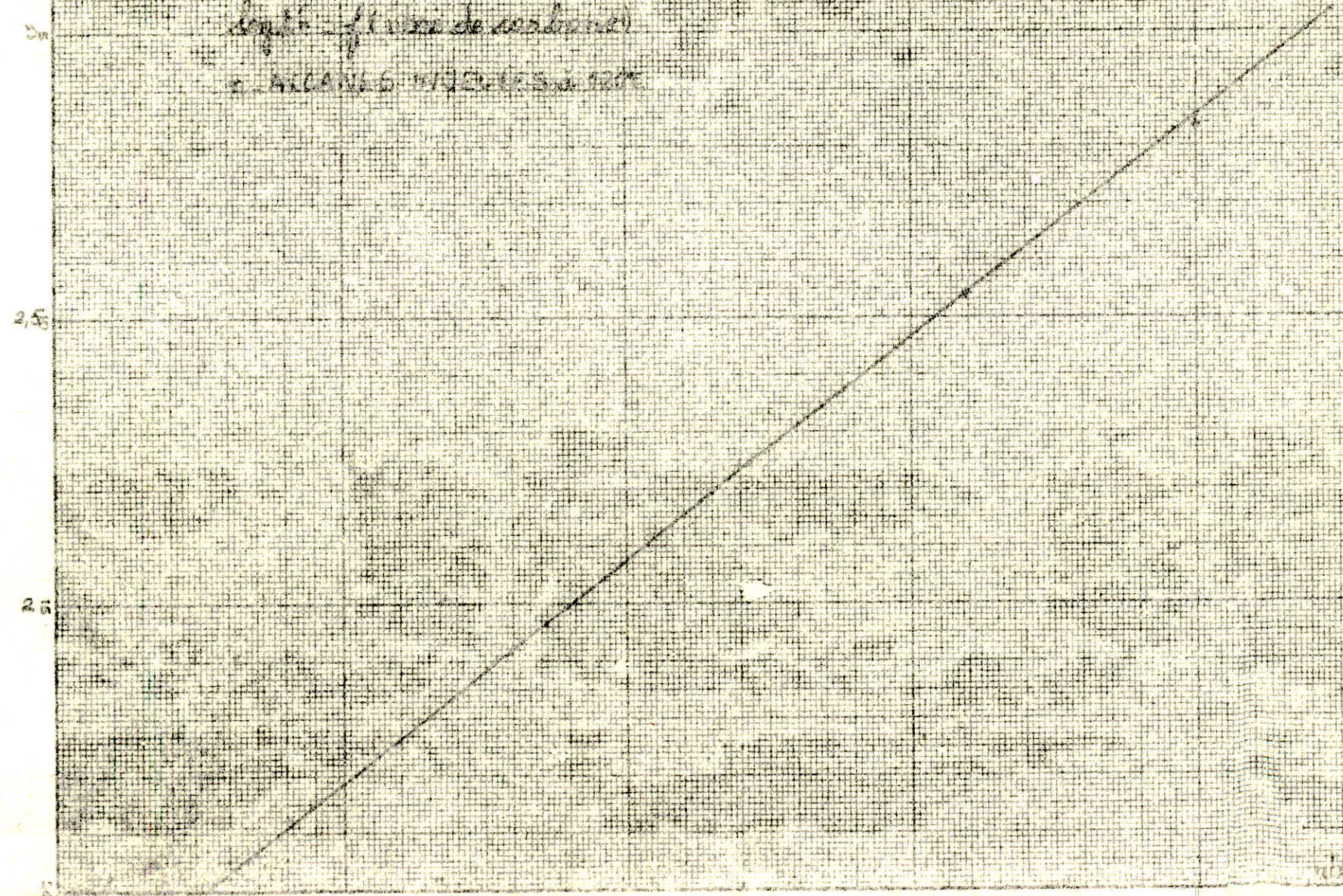
n-Alcanes	nC ₅	nC ₆	nC ₇	nC ₈	nC ₉	nC ₁₀
t' _{r(s)}	36	72	138	270	516	975
log t' _r	1,556	1,857	2,140	2,431	2,713	2,989

n-Alcanes injectés à 140 °C

n-Alcanes	nC ₅	nC ₆	nC ₇	nC ₈	nC ₉	nC ₁₀
t' _{r(s)}	30	60	114	216	408	750
log t' _r	1,477	1,778	2,057	2,334	2,611	2,875

Aug 23

depth - ft. in a de carbonat
2. HIGHERS 1120-1250



depth in carbonat

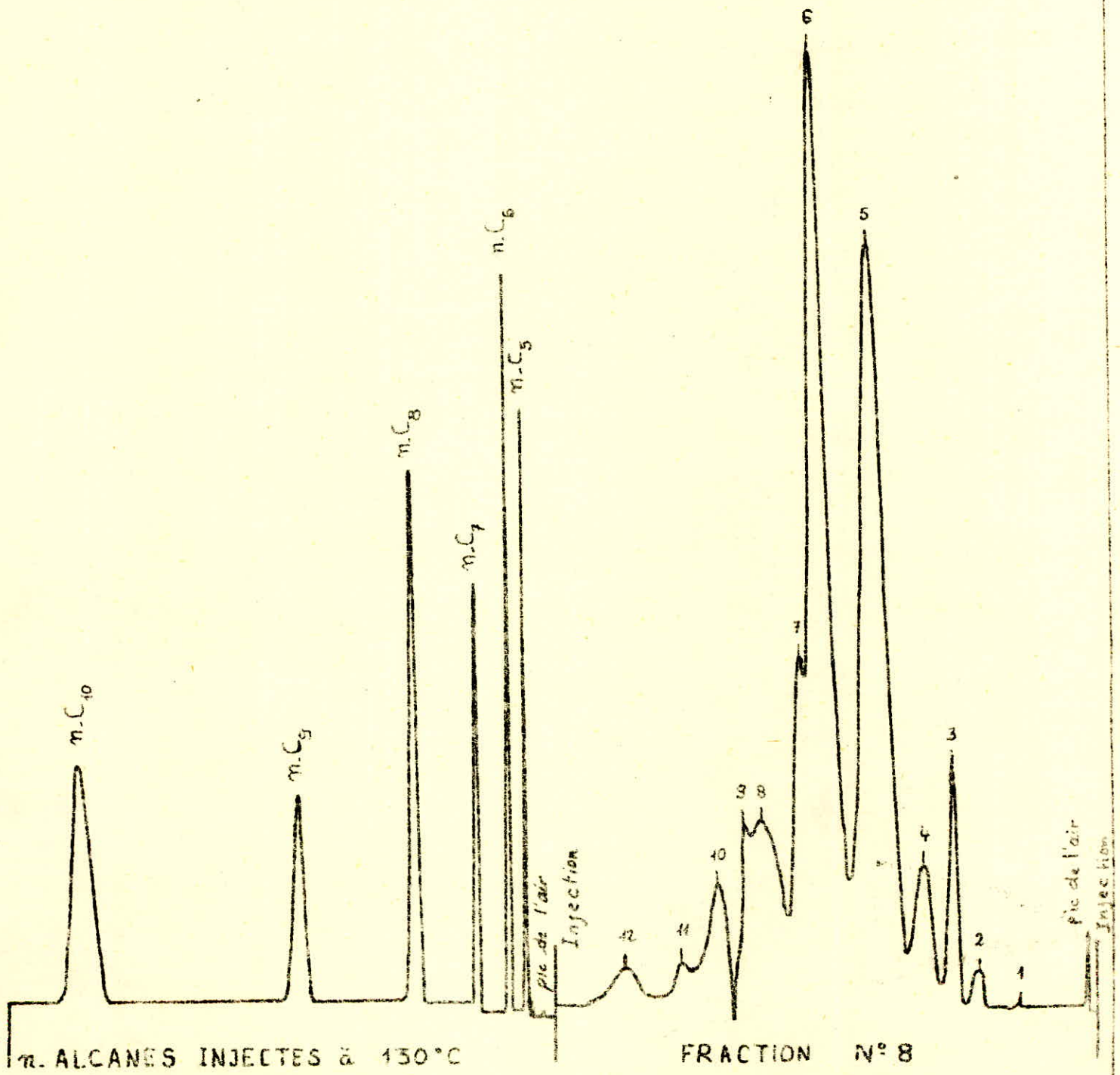
Fraction 7 : 127 - 135°C

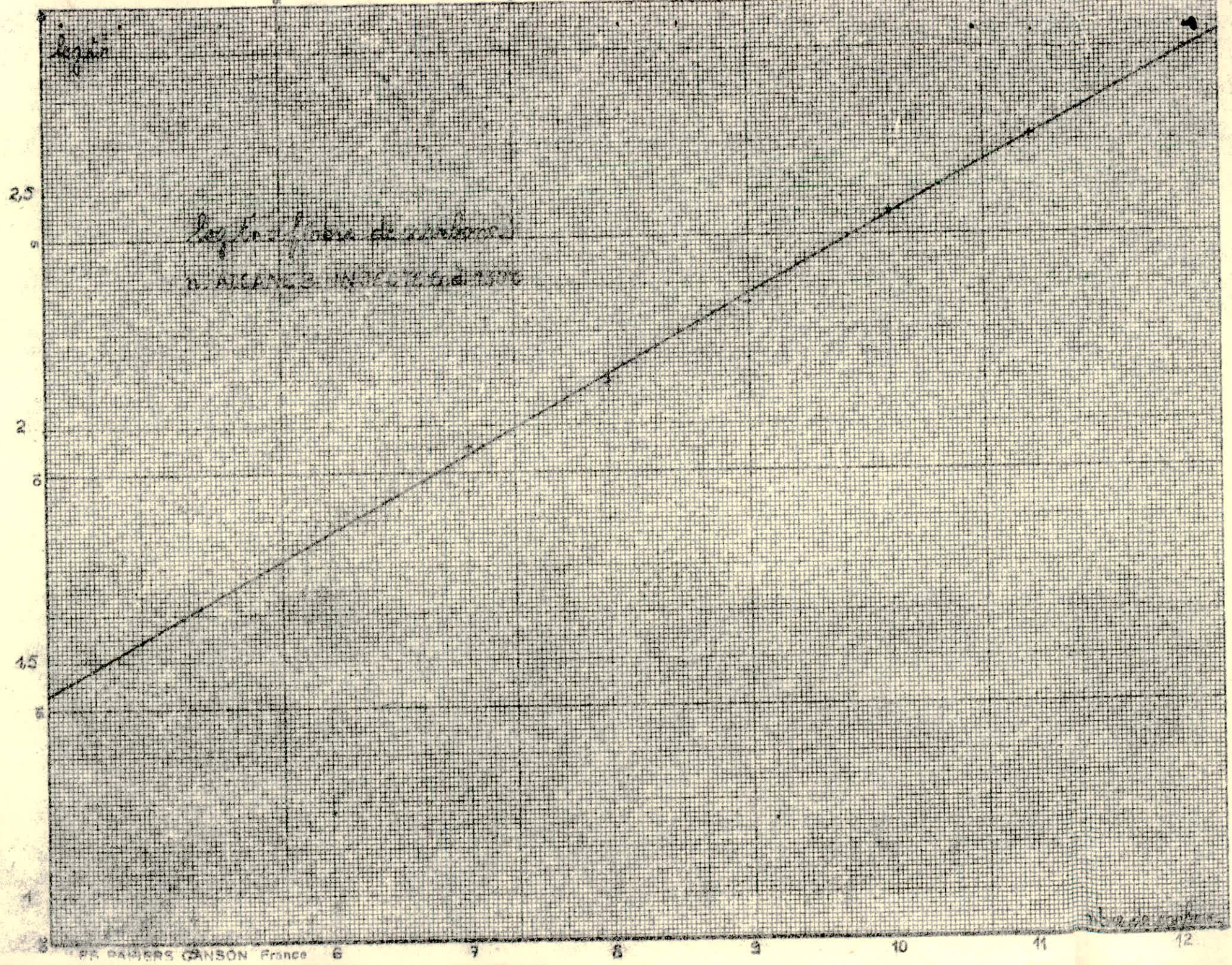
N° Pic	t' _r (s)	log t' _r	Indices de Kovats	Teb,°C	Composé
1	180	2,255	7,062	101,5	n - heptane .
2	240	2,380	7,587	113,5	2,3,4 - trimethylpentane
4	288	2,459	7,750	120,0	1,cis-3- dimethylcyclohexane
3	246	2,390	7,725	114,0	2,3-3- trimethyl pentane
5	354	2,549	8,025	126,5	2,2,3 - trimethylhexane
6	438	2,641	8,325	133,5	2,2,4 - trimethylhexane
7	522	2,718	8,575	139,0	2,3,4 - trimethylhexane ou m.xylène
8	576	2,760	8,650	141,5	2,3,3,4 - tetramethylpentane ou p. xylène
9	666	2,823	8,900	148,0	2,2,4 - trimethylheptane
10	732	2,864	9,000	151,0	2,3,6 - trimethylheptane
11	768	2,885	9,100	153,0	2,3,3,5 - tetramethylhexane ou iso-propyl benzène
12	870	2,939	9,275	156,5	2,4,5 - trimethylheptane ou n-butyl cyclopentane
13	948	2,977	9,400	159,0	4 - iso - propylheptane
14	1020	3,009	9,500	162,3	4, 5 - dimethylhooctane

Fraction 8 : 135 - 141 °C

La composition théorique de la fraction "8" dont les points initial et final sont 135 et 141 °C est la suivante :

Nature	Constituants	T.Eb. (°C)
Paraffines	2,3- Diméthylheptane	140,5
	2,5- " "	136,0
	2,6- " "	135,2
	3,3- " "	137,0
	3,4- " "	140,6
	3,5- " "	136,0
	4,4- " "	135,2
	2-Méthyl-3-Ethylhexane	138,0
	3- " " "	140,6
	3- " -4- "	140,4
	2,3,3- Triméthylhexane	137,7
	2,3,4- " "	139,0
	3,3,4- " "	140,5
	2,4- Diméthyl-3-éthylpentane	136,7
	2,2,3,3- Tétraméthylpentane	140,3
	2,2,5,5- Tétraméthylhexane	137,5
Naphènes	1-Méthyl-trans-2-isopropylcyclopentane	141,0
	1,1-Diméthyl-2-éthylcyclopentane	138,0
	1,Trans-2-diméthyl-Cis-3-éthylcyclopentane	138,0
	1,Trans-2-diméthyl-Cis-4-éthylcyclopentane	140,0
	1,Cis-3-diméthyl-1-éthylcyclopentane	136,0
	1,Trans-3-diméthyl-1-éthylcyclopentane	136,0
	1,Cis-3-diméthyl-trans-2-éthylcyclopentane	137,0
	1,Cis-3-diméthyl-trans-4-éthylcyclopentane	137,0
	1,Trans-3-diméthyl-Cis-4-éthylcyclopentane	137,0
	1,1,Cis-2,Cis-3-Tétraméthylcyclopentane	138,0
	1,2,2,Cis-3- " " "	138,0
	1,2,2,Trans-3- " " "	138,0
	1,Cis-2,trans-4-triméthylpentane	140,7
	1,1,3-Triméthylcyclohexane	136,6
	1,1,4-Triméthylcyclohexane	135,0
1,Cis-3,Cis-5-Triméthylcyclohexane	138,4	
Aromatiques	Ethylbenzène	136,2
	1,3-Diméthylbenzène (m. Xylène)	139,1
	1,4-Diméthylbenzène (p. Xylène)	138,4





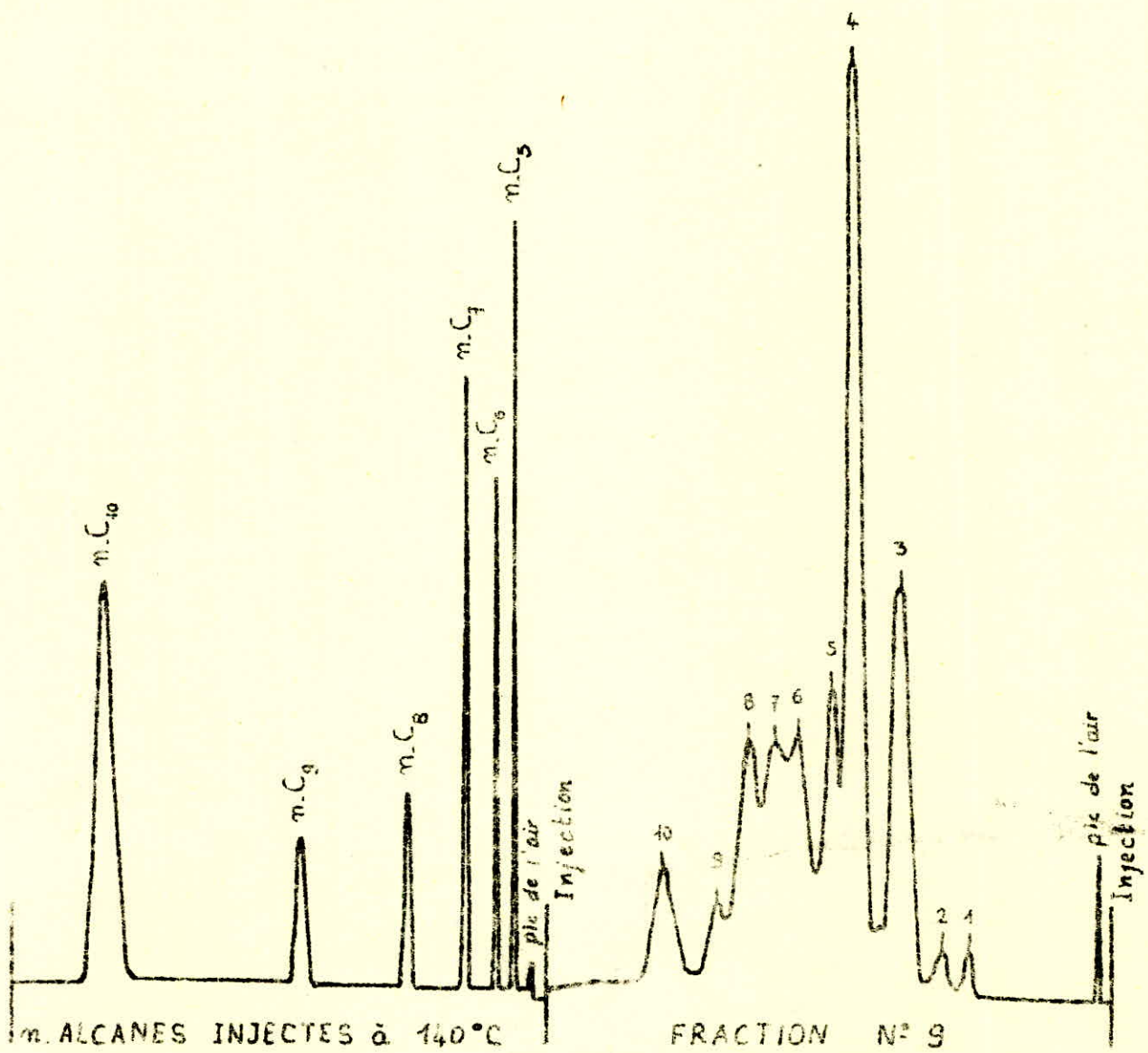
Fraction 8 : 135 - 141°C.

N° Pic	t' _r (s)	log t' _r	Indices de Kovats	T _{eb} (°C)	Composé
1	144	2,158	7,050	101,0	heptane méthylcyclohexane ou n -
2	234	2,369	7,775	120,5	dimethyl cyclohexane
3 3	282	2,450	8,075	127,5	n octane
4	345	2,538	8,400	135,0	4,4 - dimethylheptane
5	441	2,644	8,750	144,0	3 - methylhoctane
6 6	558	2,746	9,125	153,0	2,3,3,5 - tetramethylhexane
7	594	2,774	9,225	155,5	3,3,5 - trimethylheptane
8 8	684	2,835	9,450	161,0	3,3 - dimethylhoctane
9	720	2,857	9,525	162,5	3,4,5 - trimethylheptane
10	780	2,892	9,650	166,0	2,2,3,3,4 - pentamethylpentane
11	852	2,930	9,800	169,5	2,2,3 - trimethyl-3-ethylpentane
12	972	2,988	10,000	173,0	sec - butylbenzène

Fraction 9 : 141 - 147 °C

La composition théorique de la fraction "9" dont les points initial et final sont respectivement 141 et 147 °C est la suivante :

Nature	Constituants	T.Eb.(°C)
Paraffines	2, Méthyl octane	143, 3
	3- " "	144, 2
	4- " "	145, 4
	3- Ethylheptane	143, 0
	4- " "	141, 2
	3,3- Diéthylpentane	146, 2
	2,3- Diméthyl- 3- éthylpentane	144, 7
	2,3,3,4- Tétraméthylpentane	141, 6
	2,2- Diméthyl- 4- éthylhexane	147, 0
Naphtènes	Ter- butylcyclopentane	144, 9
	1- Méthyl- 1- n- propyl cyclopentane	146, 0
	1- Méthyl- trans- 2- n- propyl cyclopentane	146, 4
	1- Méthyl- trans- 2- n- isopropylcyclopentane	141, 0
	1- Méthyl- cis- 3- isopropyl cyclopentane	142, 0
	1- Méthyl- trans- 3- isopropyl cyclopentane	142, 0
	1, Cis- 2- diméthyl- 4- éthylcyclopentane	144, 0
	1, Trans- diméthyl- 1- éthylcyclopentane	144, 0
	1, Cis- 2- diméthyl- trans- 3- éthylcyclopentane	145, 0
	1, Trans- 2- diméthyl- trans- 3- éthylcyclopentane	145, 0
	1, Cis- 2- diméthyl- cis- 4- éthylcyclopentane	147, 0
	1, Cis- 2- diméthyl- trans- 4- éthylcyclopentane	147, 0
	1, Trans- 3- diméthyl- cis- 2- éthylcyclopentane	144, 0
	1, Cis- 3- diméthyl- cis- 4- éthylcyclopentane	145, 0
	1, Trans- 3- diméthyl- trans- 4- éthylcyclopentane	145, 0
	1, Cis- 2, trans- 4- triméthylcyclopentane	143, 0
	1, 1, 2- Triméthyl cyclohexane	145, 2
	1, Trans- 2, cis- 3- triméthyl cyclohexane	144, 0
	1, Cis- 2, cis- 4- " " "	146, 6
	1, Cis- 2, trans- 4- " " "	146, 7
1, Trans- 2, cis- 4- " " "	146, 7	
1, Trans- 2, trans- 4- " " "	141, 2	
1, Cis- 3, trans- 5- " " "	141, 2	
Aromatique	1,2- Diméthylbenzène (o. Xylène)	144, 4



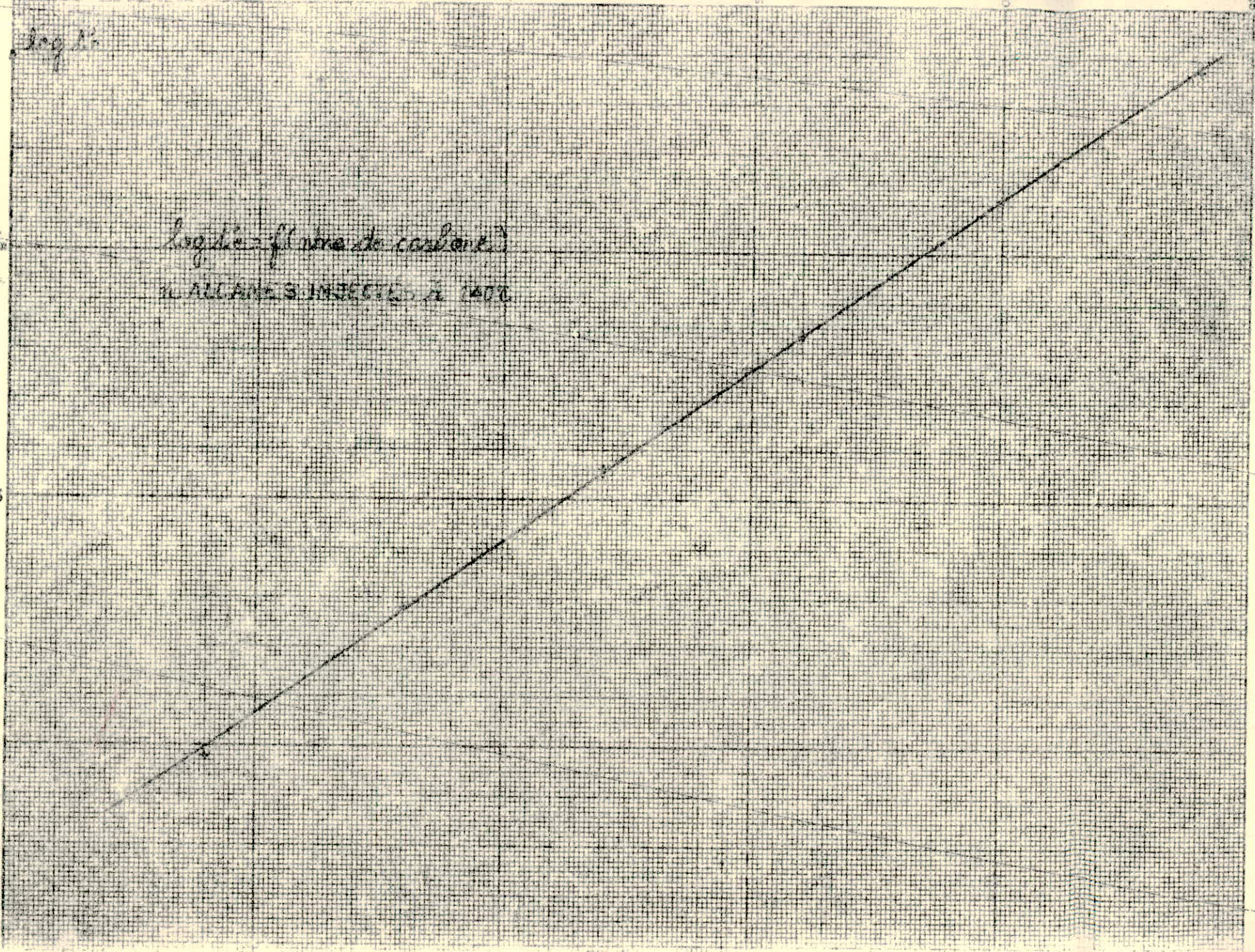
log 10

log 10 = f(temps de carboné)
N ALLANES INJECTES A 1400

2.5

2.0

1.5



Fraction 9 : 141 - 147°C

N° Pic	t' _r (s)	log t' _r	Indices de Kovats	T _{eb} , °C	Composé
1	222	2,346	8,025	121,5	1 - methyl-1- ethylcyclopentane
2	270	2,431	8,350	134,0	2 - methyl-4- ethylhexane
3	342	2,534	8,725	143,5	2 - methyloctane
4	378	2,577	8,900	148	2,2,4 - trimethylheptane ou xylène
5	468	2,670	9,225	155,5	3,3,5 - trimethylheptane
6	528	2,723	9,400	159,0	4-iso-propylheptane ou 3,4,5-trimethylhexane
7	570	2,756	9,525	162,5	4,5 - dimethyloctane
8	612	2,787	9,650	166,05	2,2,3,3,4 - pentamethylpentane
9	666	2,823	9,775	168,0	3,7 methylnonane
10	762	2,882	10,000	173,0	n - décane

Fraction 10 : 147 - 152 °C

N° Pic	t' _r (s)	log t' _r	Indices de Kovats	T _{eb} , °C	Composé
1	222	2,346	8,025	121,5	1- methyl-1-ethylcyclopentane
2	270	2,431	8,350	134,0	2-methyl-4-ethylhexane
3	336	2,526	8,675	142,0	4 - methyloctane
4	420	2,623	9,050	152,0	ou isopropyl benzène 1,cis-3-dimethyl-cis-2-ethylcyclopentane
5	456	2,659	9,175	154,0	2,5-dimethyl-4-ethylhexane
6	522	2,718	9,400	159,0	3,5 - dimethyloctane
7	558	2,747	9,500	162,0	3,4- dimethyl-3- ethylhexane
8	606	2,782	9,625	165,0	5- methylnonane
9	660	2,819	9,750	168,0	3 - methyl nonane
10	762	2,942	10,000	173,0	n- decane
11	876		10,200	178,0	ou 1 methyl 3- isopropyl benzène 4,4 - dimethylnonane

Fraction 10 : 147 - 152 °C

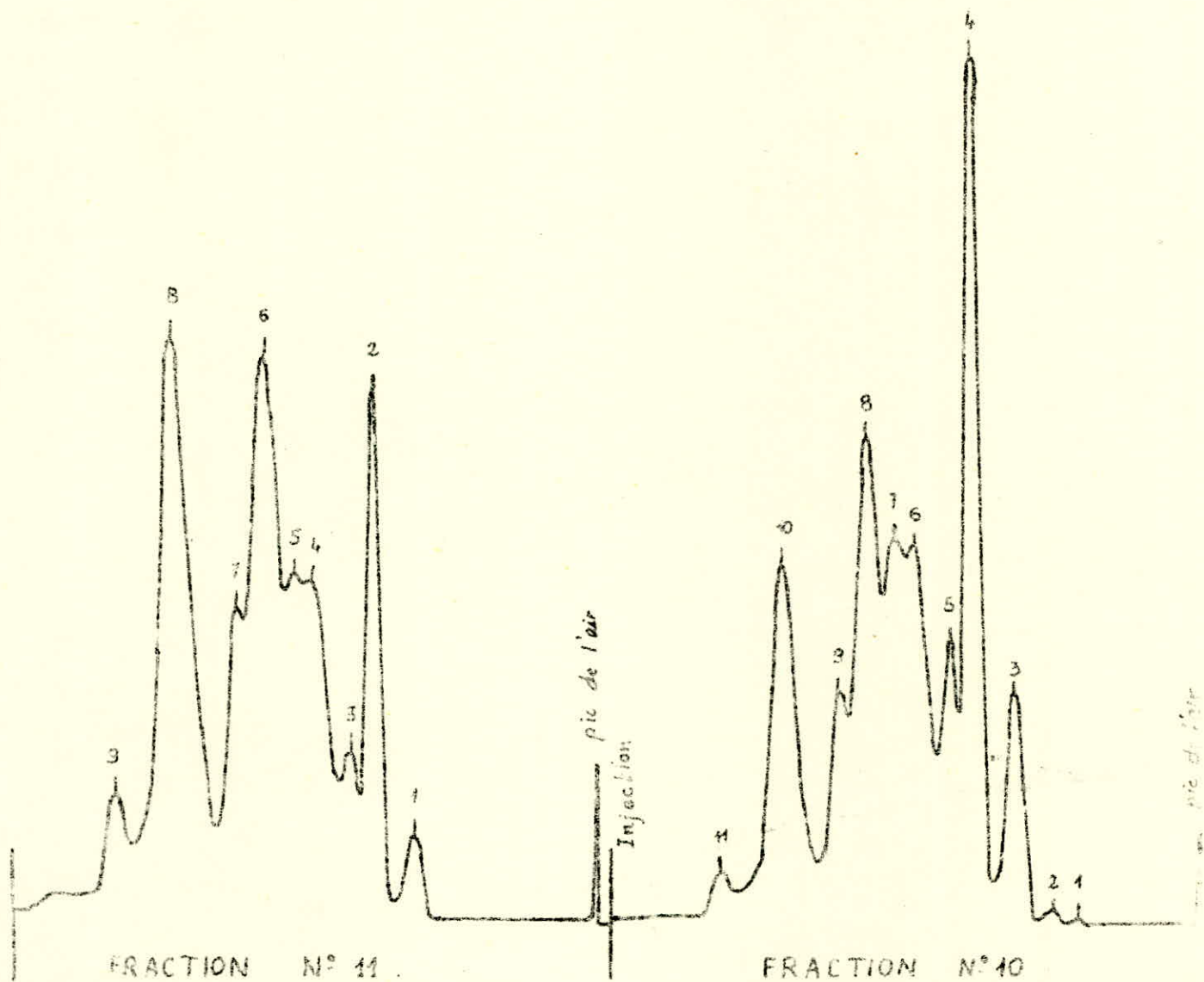
La composition théorique de la fraction "10" dont les points initial et final sont respectivement 147 et 152 °C est la suivante :

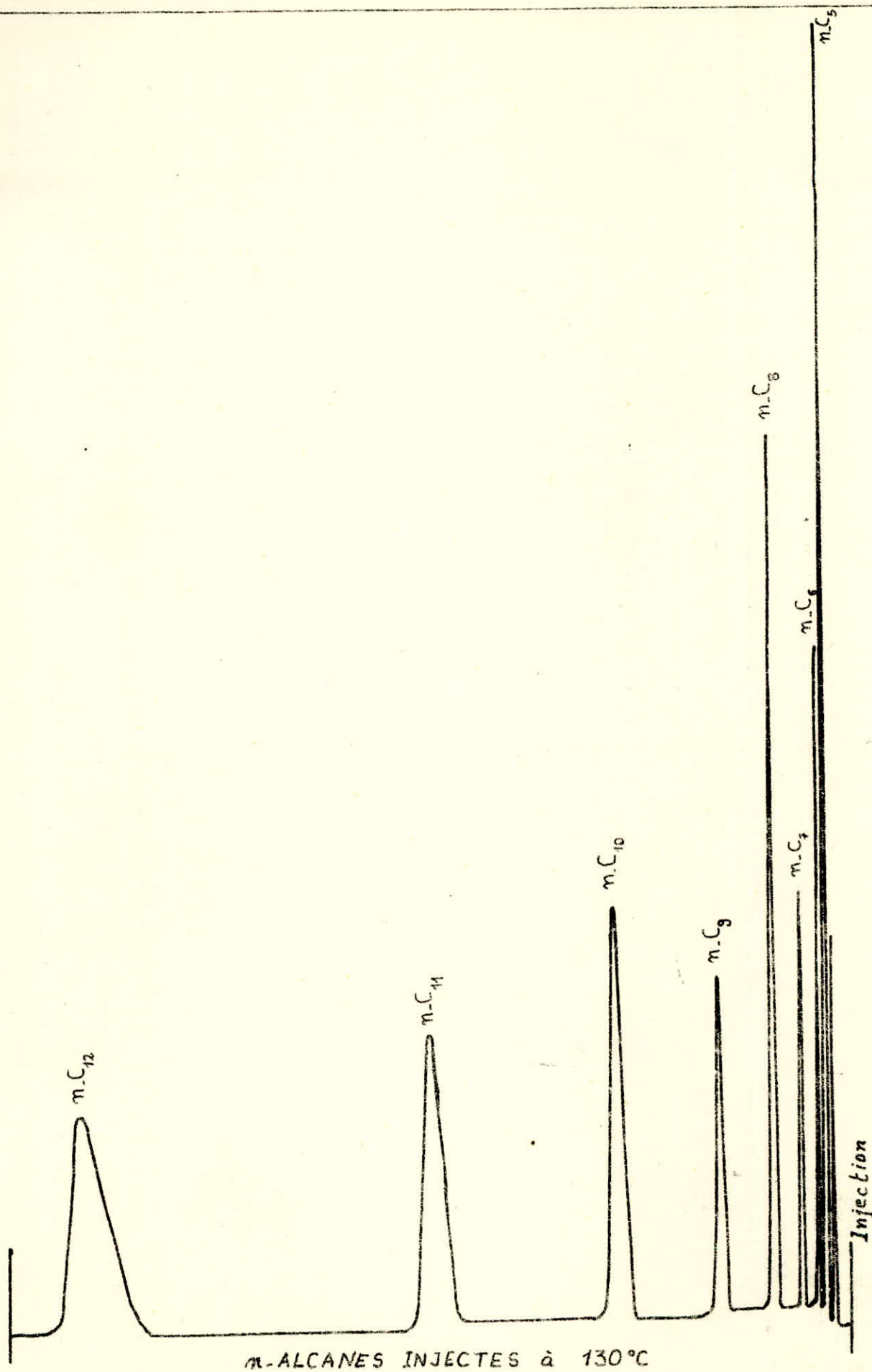
Nature	Constituants	T. Eb. (°C)
Paraffines	n-Nonane	150,8
	2,2,4-Triméthylheptane	148,3
	2,2,5- " " "	150,8
	2,2,6- " " "	148,9
	2,2,4- " " "	151,0
	2,4,6- " " "	147,6
	2,2,3,5-Tétraméthylhexane	148,4
	2,2,4,5- " " "	147,9
	2,2-Diméthyl-4-éthylhexane	147,0
Naphtènes	Isobutylcyclopentane	147,9
	1-Méthyl-Cis-3-n-propylpentane	148,0
	1-Méthyl-trans-3-n-propylpentane	148,0
	1-Méthyl-1-isopropylcyclopentane	148,0
	1-Méthyl-Cis-2-Isopropylcyclopentane	148,0
	1,1-Diéthylcyclopentane	150,5
	1,Trans-2-Diéthylcyclopentane	147,5
	1,Cis-3-diéthylcyclopentane	150,0
	1,Trans-3-diéthylcyclopentane	150,0
	1,Cis-2-diméthyl-Cis-3-éthylcyclopentane	152,0
	1,Cis-2-diméthyl-Cis-4-éthylcyclopentane	147,0
	1,Cis-2-diméthyl-trans-4-éthylcyclopentane	147,0
	1,Cis-3-diméthyl-Cis-2-éthylcyclopentane	152,0
	1,Cis-2,Cis-3,Cis-4-tétraméthylcyclopentane	147,3
	1-Méthyl,trans-2-éthylcyclohexane	151,7
	1-Méthyl,trans-3-éthylcyclohexane	151,1
	1-Méthyl,trans-4-éthylcyclohexane	149,8
	1,Cis-2,Cis-3-triméthylcyclohexane	151,68
	1,Cis-2,trans-3-triméthylcyclohexane	151,2
	Cyclooctane	151,2

Fraction 11: 152 - 157 °C

La composition théorique de la fraction "11" dont les points initial et final sont respectivement 152 et 157 °C est la suivante :

Nature	Constituants	T.Eb. (°C)
Paraffines	2,2-Diméthyl-octane	156,9
	2,4-Diméthyl-octane	155,9
	2-Méthyl-4-éthylheptane	156,2
	2,3,6-Triméthylheptane	156,0
	2,4,5- " " "	156,5
	2,5,5- " " "	152,8
	3,3,5- " " "	155,7
	2,2-Diméthyl-3-éthylhexane	156,1
	2,5- " " "	154,1
	2,2,4,4-Tétraméthylhexane	153,8
	2,3,3,5- " " "	153,1
	2,3,4,5- " " "	156,2
	2,2,4-Triméthyl-3-éthylheptane	155,3
	Naphtènes	n-Butyl cyclopentane
Sec-butyl cyclopentane		154,4
1-Méthyl-cis-2-n-propyl cyclopentane		152,6
1,Cis-2-diéthyl cyclopentane		153,6
1,Cis-2-diméthyl-cis-3-éthyl cyclopentane		152,0
1,Cis-3-diméthyl-cis-2-éthyl cyclopentane		152,0
n-Propyl cyclohexane		156,7
1-Méthyl-1-éthyl cyclohexane		152,2
1-Méthyl-cis-2-		156,0
1-Méthyl-cis-4-		152,3
Isopropyl cyclohexane	154,8	
Aromatique	Isopropyl benzène (Cumène)	152,4





n-ALCANES INJECTES à 130°C

Injection

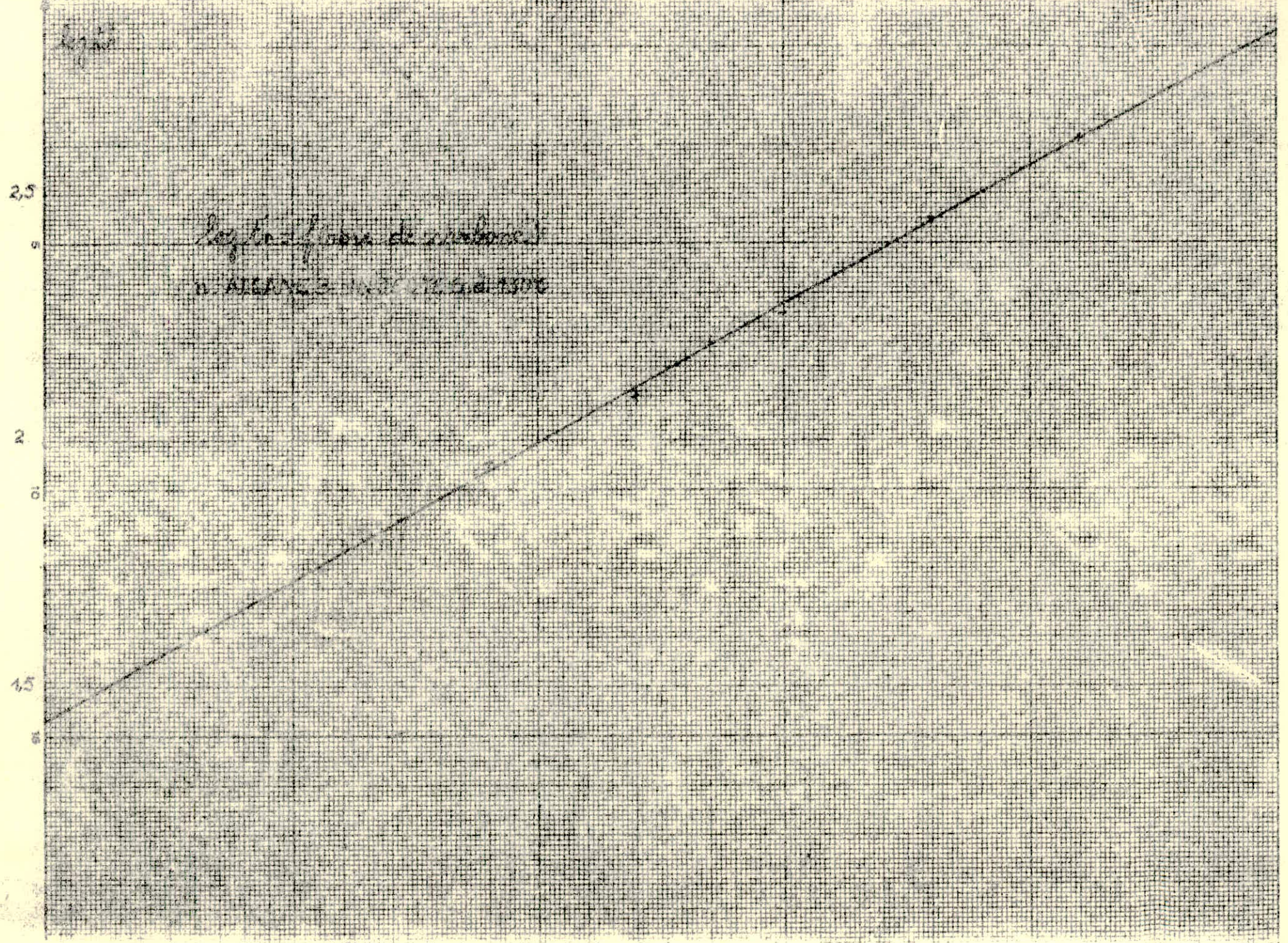
logit

2,5

2

1,5

logit-funktion de carbone
a ALBANYE - 1920/21 S. d. 1900



Fraction 11 : 152 - 137 °C

N° Pic	t _r ' (s)	log t _r '	Indices de Kovats	T _{eb} °C	Composé
1	342	2,534	8,700	143,0	2 - methyloctane ou 0 xylène ou 0 xylène
2	414	2,617	9,017	151,3	2,3,6 - trimethylheptane
3	456	2,659	9,175	154,0	2,5 - dimethyl-4-ethylhexane
4	522	2,718	9,400	159,0	4-isopropylheptane ou propyl benzène
5	558	2,747	9,517	162,5	3,4,5-trimethylheptane ou propyl benzène
6	618	2,791	9,650	166,0	2,2,5,5 - tetramethylheptane
7	666	2,823	9,750	1,680	3 - methylnonane
8	786	2,895	10,025	174,0	ou 1,3 - dichthyl cyclohexane 3,3,5 - methylnonane
9	894	2,951	10,242	178,3	ou 1 methyl 3 isopropyl benzène 2 - methyl-3- isopropylheptane

Fraction 12 : 157 - 159 °C

N° Pic	t _r ' (s)	log t _r '	Indices de Kovats	T _{eb} °C	Composé
1	339	2,530	8,700	143,0	3- ethylheptane ou 0 xylène
2	408	2,611	9,000	151,0	n- nonane
3	450	2,653	9,150	154,0	2,5 - dimethyl-3-ethylhexane
4	516	2,713	9,367	158,5	ou buthylcyclohexane 2,2,3,4- tetramethylhexane
5	546	2,737	9,475	1,623	3 - methyl -4- ethylheptane
6	612	2,787	9,650	166,3	2,2,3,3,4 - pentamethylpentane
7	654	2,815	9,750	168,0	3 - methylnonane
8	798	2,902	10,050	174,3	3,3,5 - methylnonane
9	894	2,951	10,242	179,0	ou buthylcyclohexane 5,5 - dimethylnonane
10	1002	3,001	10,375	182,0	ou 1 methyl 2 propyl benzène 3,3 - dimethylnonane

Fraction 12: 157 - 159 °C

La composition théorique de la fraction "12" dont les points initial et final sont respectivement 157 et 159 °C est la suivante :

Nature	Constituants	T.Eb.(°C)
Paraffines	2,5- Diméthyl octane	158,5
	4,4- " "	157,5
	4,n- Propyl heptane	157,5
	4- Isopropyl heptane	158,9
	3- Méthyl- 5- éthyl heptane	158,2
	2,2,3- Triméthyl heptane	157,6
	2,2,3,4- Tétraméthyl hexane	158,8
	2,4- Diméthyl- 3- isopropyl pentane	157,0

Fraction 14: 163 - 169 °C

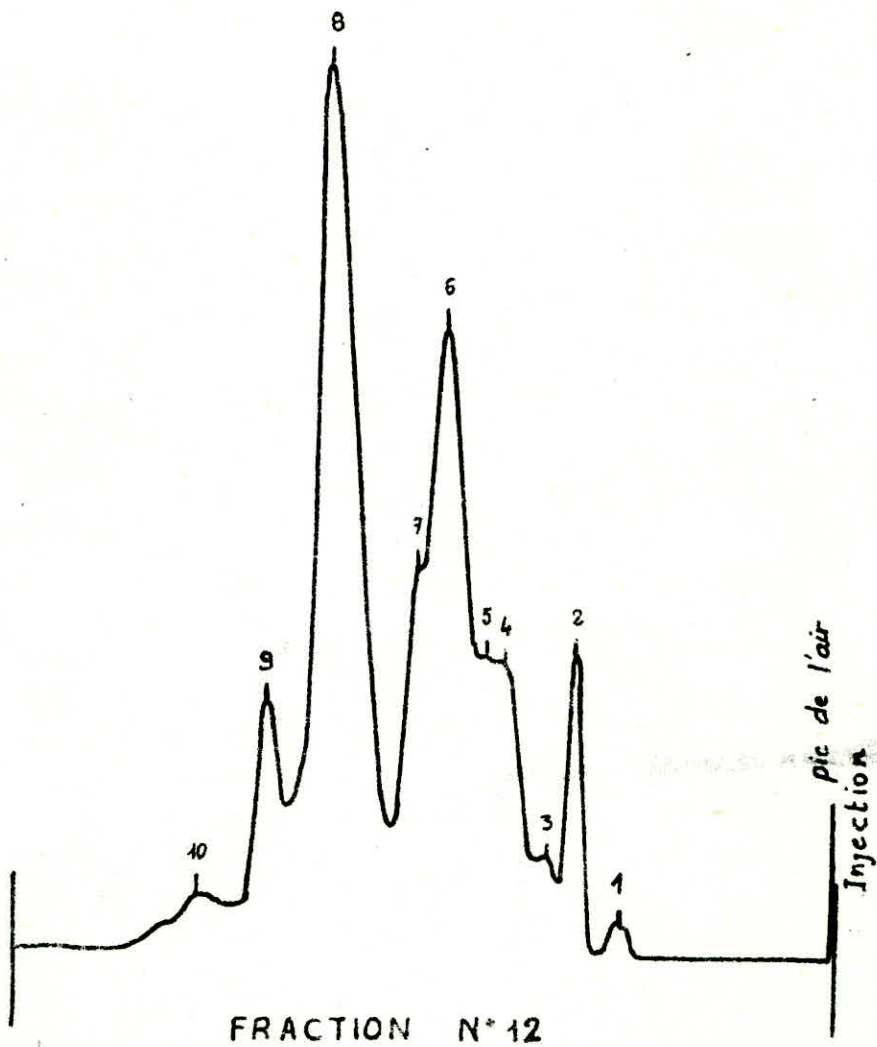
La composition théorique de la fraction "14" dont les points initial et final sont respectivement 163 et 169 °C est

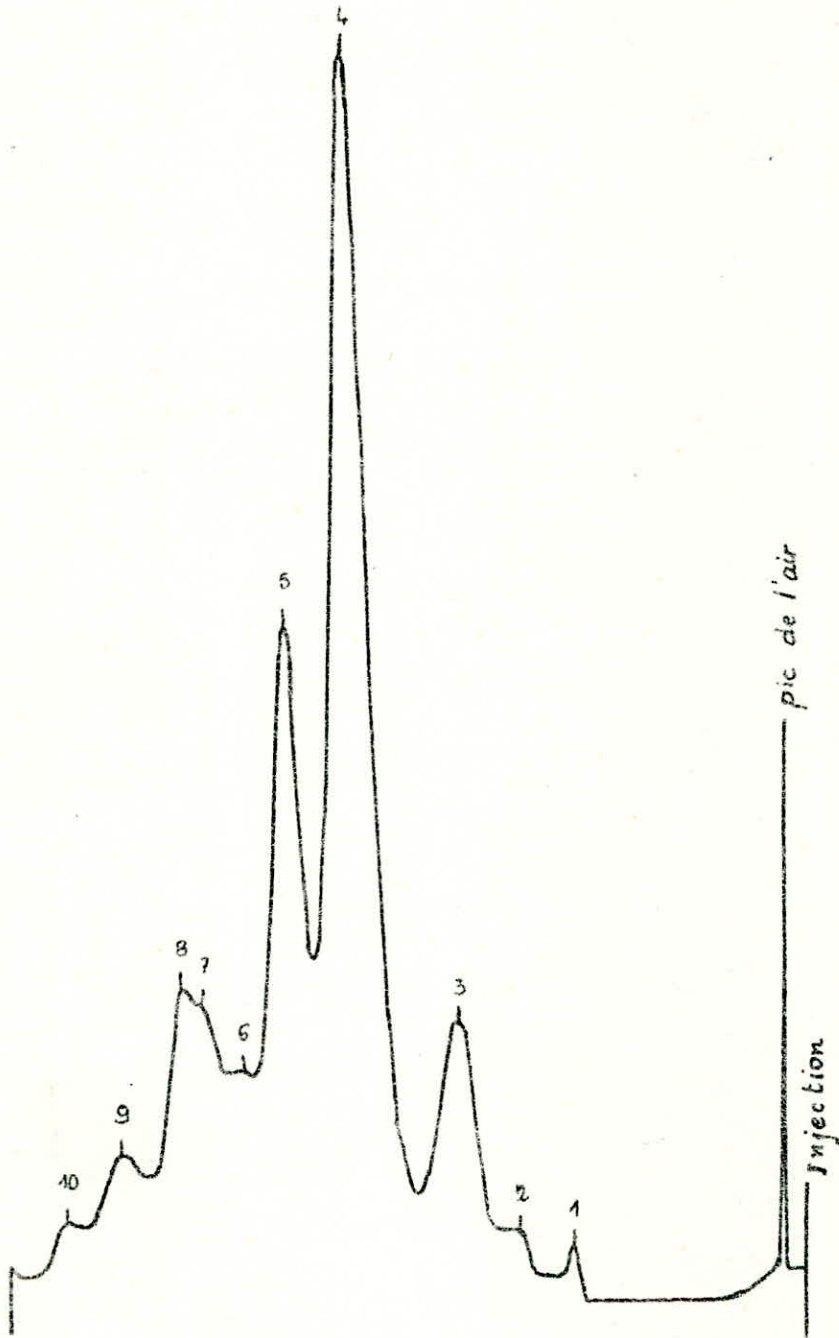
Nature	Constituants	T.Eb.(°C)
Paraffines	2- Méthyl nonane	167,0
	3- " "	167,8
	4- " "	165,7
	5- " "	165,1
	3- Ethyl octane	166,5
	4- " "	163,7
	2,3- Diméthyl octane	164,3
	3,4- " "	163,4
	3- Méthyl- 3- éthyl heptane	163,8
	4- " " - isopropyl hexane	163,0
	2- " " - isopropyl hexane	166,7
	3,3- Diéthyl hexane	166,3
	3,4- " "	163,9
	2,3- Diméthyl- 3- éthyl hexane	163,7
	2,3,3,4- Tétra méthyl hexane	164,6
	2,2,3,3,4- Penta méthyl pentane	166,1
Naphtène	Ethyl cyclo heptane	163,3
Aromatiques	1- Méthyl- 2- éthyl benzène	165,2
	1,3,5- Triméthyl benzène (mésitylène)	164,7

Fraction 15: 169 - 173 °C

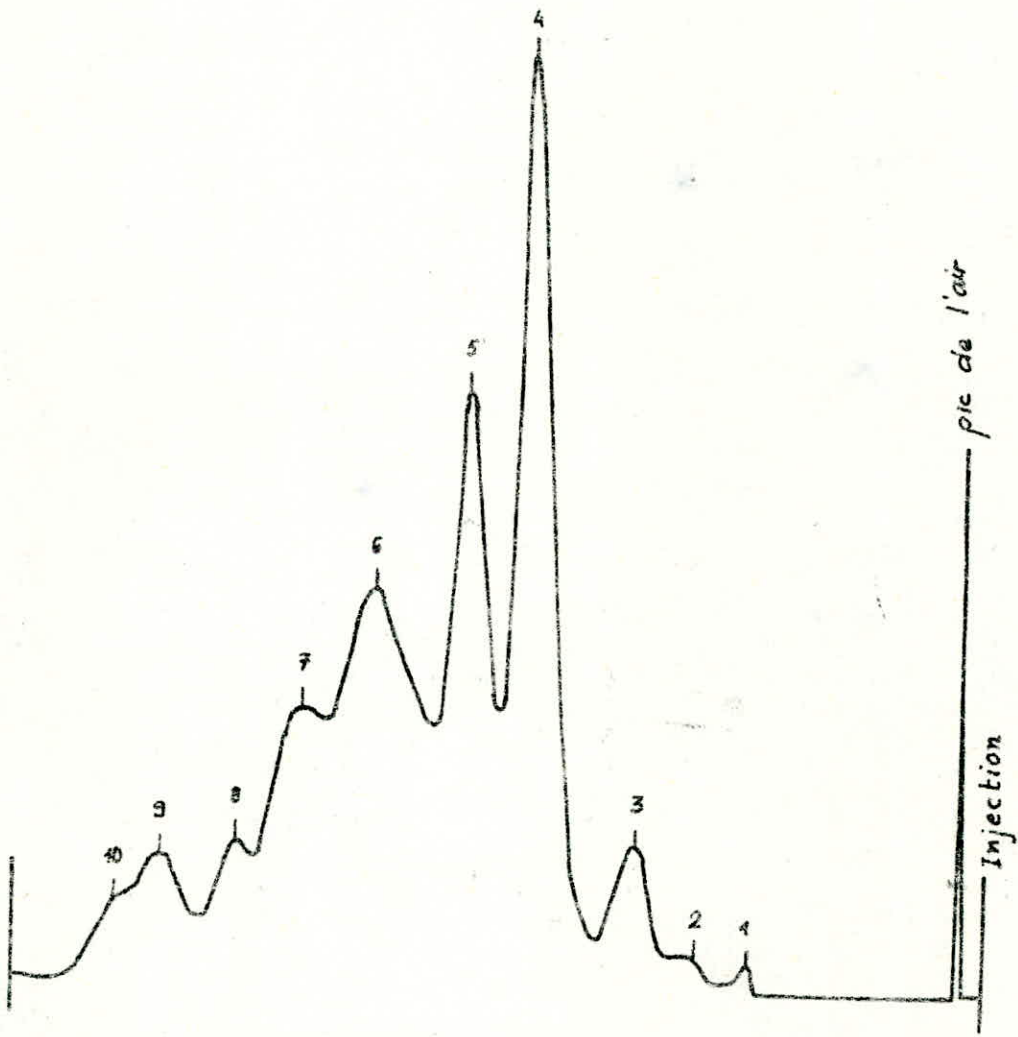
La composition théorique de la fraction "15" dont les points initial et final sont respectivement 169 et 173 °C est la suivante :

Nature	Constituants	T.Eb. (°C)	
Paraffines	2,2,4-Triméthyl octane	171,5	
	2,2,5- " "	171	
	2,2,7- " "	173	
	2,4,4- " "	171	
	2,4,7- " "	171	
	2,5,5- " "	172	
	3,5,5- " "	173	
	2-Méthyl-4-isopropylheptane	172	
	2,2-Diméthyl-5-éthylheptane	172	
	2,4-Diméthyl-4-éthylheptane	170	
	2,6- " " "	170	
	2,2,3,6-Tétraméthylheptane	173	
	2,2,4,4- " " "	173	
	2,2,4,5- " " "	169	
	2,2,5,6- " " "	169	
	2,3,5,5- " " "	172	
	2,2-Diméthyl-3-isopropylhexane	172	
	2,5- " " " "	170	
	2,2,5-Triméthyl-3-éthylhexane	170	
	2,2,3,3,5-Pentaméthylhexane	173,5	
	2,2,4-Triméthyl-3-isopropylpentane	170	
	2-Méthyl-3,3-diéthylpentane	169,7	
	2,2,3-Triméthyl-5-éthylpentane	169,5	
	2,3,4- " " "	169,4	
	3,3,4,4-Tétraméthylhexane	170	
	Aromatiques	1,2,4-Triméthylbenzène	169,4
		Iso butyl benzène	172,8
Tert-butyl benzène		169,1	
1,2,4-Triméthylbenzène		169,4	

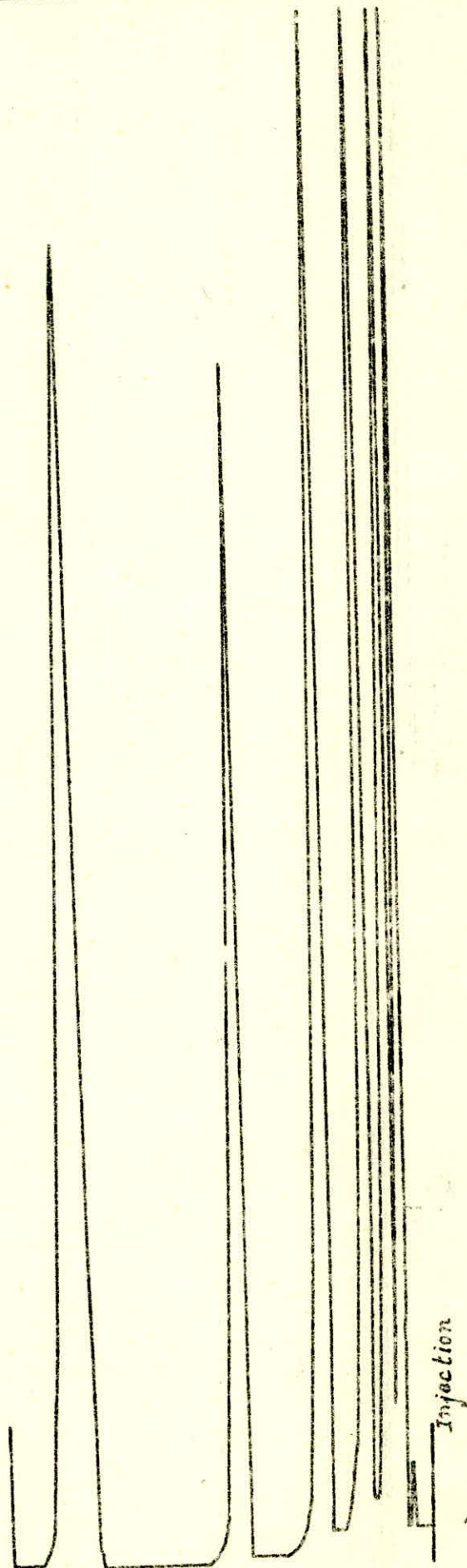




FRACTION N° 14



FRACTION N° 15



n-ALCANES INJECTES à 120°C

n-Alcanes injectés à 120 °C

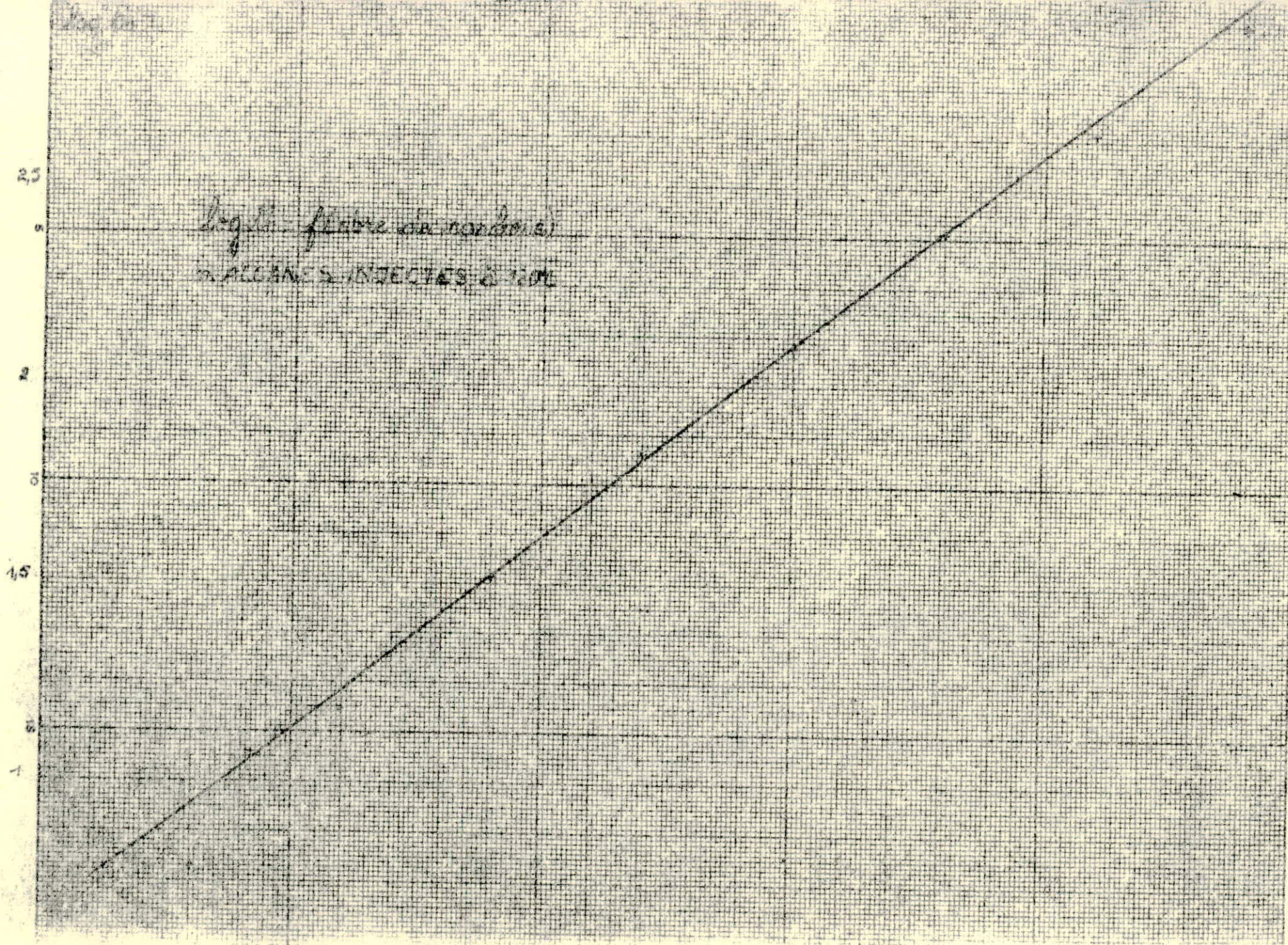
n-Alcanes	nC ₅	nC ₆	nC ₇	nC ₈	nC ₉	nC ₁₀	nC ₁₁	nC ₁₂
t' _r (s)	6	15	33	66	126	240	441	828
log t' _r	0,778	1,176	1,518	1,819	2,100	2,380	2,644	2,918

n-Alcanes injectés à 130 °C

n-Alcanes	nC ₅	nC ₆	nC ₇	nC ₈	nC ₉	nC ₁₀	nC ₁₁	nC ₁₂
t' _r (s)	9	15	90	123	180	282	408	861
log t' _r	0,954	1,176	1,954	2,090	2,255	2,450	2,611	2,935

n-Alcanes injectés à 190 °C

n-Alcanes	nC ₅	nC ₆	nC ₇	nC ₈	nC ₉	nC ₁₀	nC ₁₁	nC ₁₂
t' _r (s)	48	72	114	174	264	396	594	900
log t' _r	1,681	1,857	2,057	2,240	2,422	2,598	2,774	2,954



Fraction 14 : 163 - 169 °C

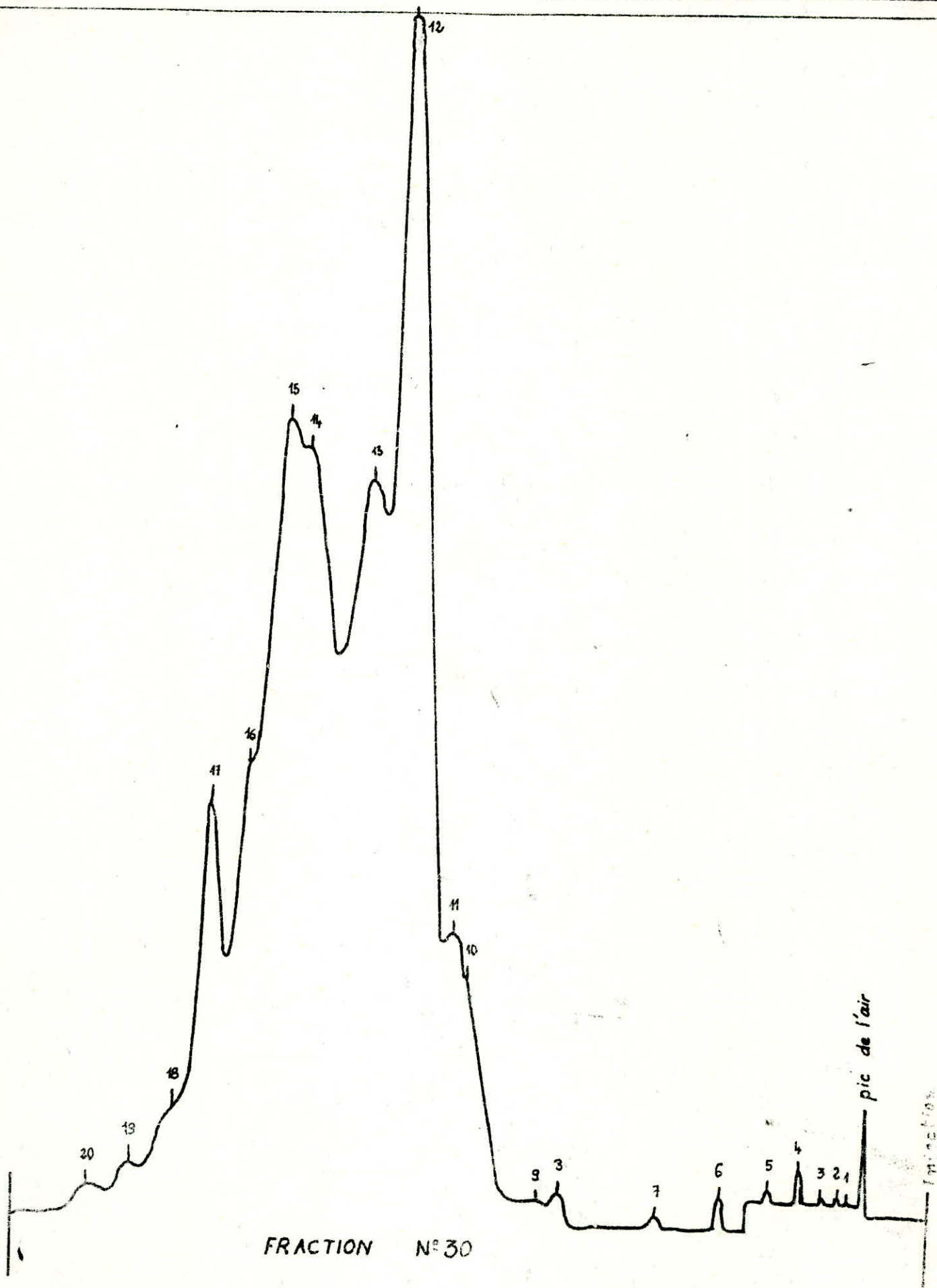
N° pic	t' _r (s)	log t' _r	Indices de Kovats	Teb °C	Composé
1	168	2.225	9.400	160.0	2,4 - dimethyl-3-ethylhexane
2	213	2.328	9.800	169.3	1,2,4 - trimethylbenzène
3	258	2.412	10.066	174.5	n - décane
4	351	2.545	10.533	185.5	2,2,4,4,6- pentamethylheptane
5	399	2.601	10.733	190.0	2,4,4- trimethylnonane
6	432	2.635	10.866	193.0	2,2,6-trimethylnonane
7	462	2.665	10.933	194.5	1 - methyl-3- buthyl cyclohexane
8	480	2.681	11.000	196.0	n-undécane
9	528	2.723	11.133	199.0	3,3,4 - trimethyl-5-ethylheptane
10	570	2.756	11.266	201.0	ou amyl cyclohexane 4 - methyl- 3,4 - diethylheptane

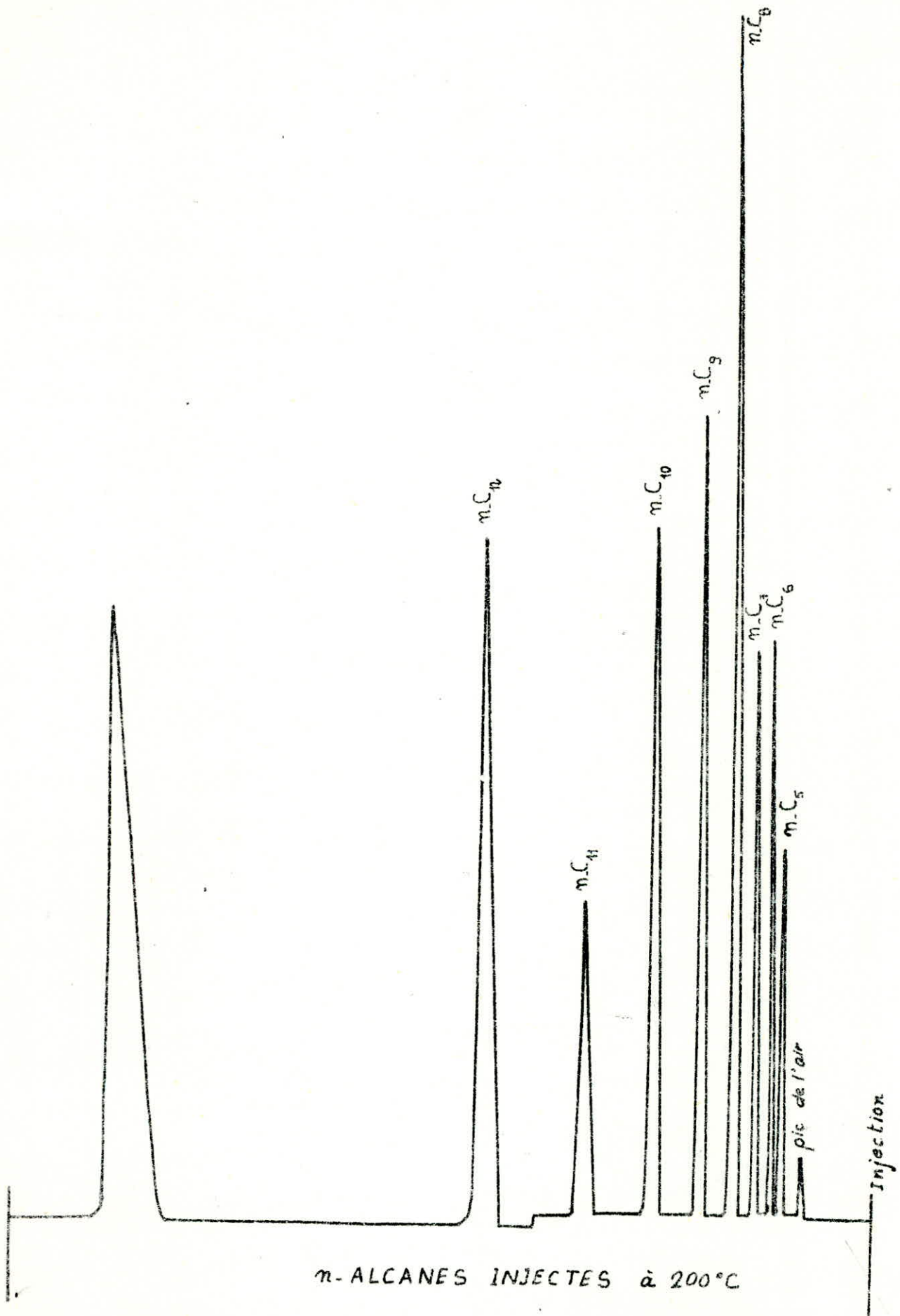
Fraction 15 : 169 - 173 °C

N° du Pic	t' _r (s)	log t' _r	Indices de Kovats	teb °C	Composé
1	168	2,225	9.400	160.0	2,4 - dimethyl-3- ethylhexane
2	210	2.322	9.800	169.5	2,2,3 - trimethyl-3-ethylpentane
3	261	2.416	10.100	175.0	1-methyl -3- isopropylbenzène
4	345	2.538	10.500	185.0	1-methyl -2- propylbenzène
5	396	2.598	10.766	191.0	2,24- trimethylnonane
6	471	2.7673	10.966	195.0	ou 1 methyl 3 butyl cyclohexane 2,2,7 - " "
7	528	2.723	11.133	198.0	2,3,6 - " "
8	579	2.763	11.266	201.0	2,3,7 - trimethylnonane
9	639	2.805	11.433	205.0	3,3 - dichthyloctane
10	675	2.829	11.533	207.0	2,4 - dimethyl-3,3-dichthyhexane

La composition théorique des fractions 24, 25, 26, 27, 29, 30, 32, 33, 34 et 35 est la suivante :

N° fraction	Nature	Constituants	T. Eb (°C)
24 (213-217°C)	Paraffines	n-Dodécane 2,4-Diméthylundécane	216,3 216
25 (217-221°C)	Paraffine	2,2-Diméthylundécane	221
26 (221-225°C)	Paraffine	2,2-Diméthylundécane	221
	Naphtènes	n-Heptylcyclopentane n-Hexylcyclopentane	224,4 224,7
27 (225-229°C)	Aromatique	n-Hexylbenzène	226,1
29 (233-238°C)	Paraffines	n-Tridécane 2,4-Diméthylododécane	235,5 234
30 (238-242°C)	Paraffine	2,2-Diméthylododécane	240
32 (246-249°C)	Paraffines	2-Méthyltridécane	247,9
		3- " "	248,7
		2,3-Diméthylododécane	247
	Naphtène	n-Heptylcyclohexane	244,9
	Aromatique	n-Heptylbenzène	246
33 (249-252°C)	Paraffine	2,4-Diméthyltridécane	251
34 (252-254°C)	Paraffine	n-Tétradécane	253,5
35 (254-256°C)	Naphtènes	octylcyclohexane	254
		Cyclotridécane	256





n-ALCANES INJECTES à 200°C

n-Alcanes injectés à 200 °C

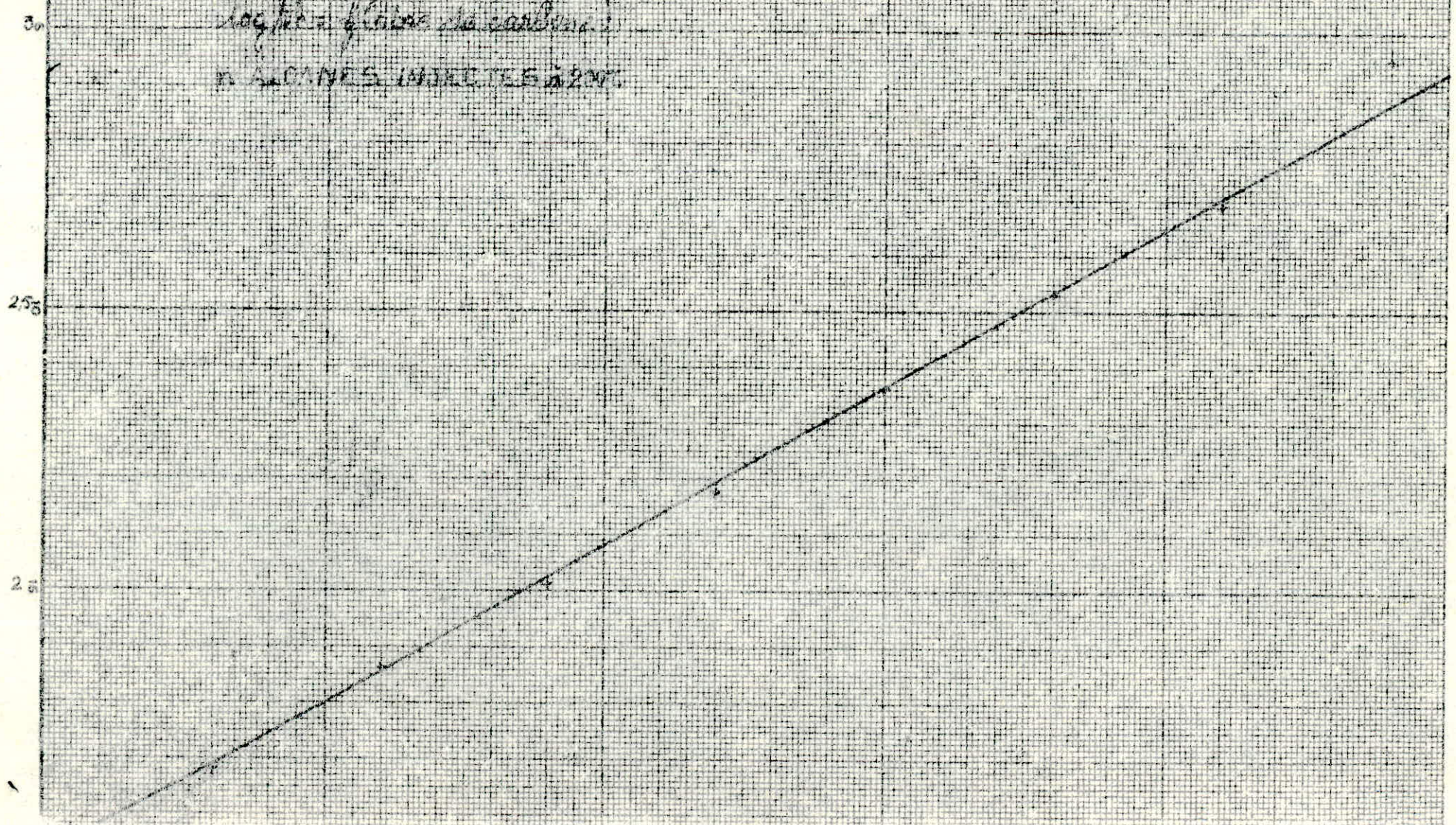
n-Alcanes	nC ₅	nC ₆	nC ₇	nC ₈	nC ₉	nC ₁₀	nC ₁₁	nC ₁₂
t' _{r(s)}	48	72	102	150	228	336	492	720
log t' _r	1,681	1,857	2,009	2,176	2,358	2,526	2,692	2,857

n-Alcanes injectés à 210 °C

n-Alcanes	nC ₅	nC ₆	nC ₇	nC ₈	nC ₉	nC ₁₀	nC ₁₁	nC ₁₂	nC ₁₄
t' _{r(s)}	36	60	90	138	198	288	534	606	1242
log t' _r	1,556	1,778	1,954	2,140	2,297	2,460	2,727	2,782	3,094

1920

log. des flûtes de carbure
à LIGNES INÉGALLES à 200



Fraction 30 238 - 142 °C

N° du Pic	t' _r (s)	log t' _r	Indices de Kovats	Teb, °C	Composé
1	42	1,623	4,566	30	
2	72	1,857	6,000	68,7	n - hexane
3	108	2,033	7,000	98,4	n - heptane
4	156	2,193	7,966	125,0	
5	228	2,358	9,000	150,8	n - nonane
6	342	2,534	10,000	173,0	n - décane
7	498	2,697	11,000	196,0	n - undécane
8	732	2,864	11,933	214,5	n - dodécane
9	774	2,889	12,133	219,0	hexyl cyclohexane ou 1,2,4-tiéthyl benzène
10	948	2,977	12,666	230,0	3 - methyl dodécane
11	978	2,990	12,766	231,5	Heptyl cyclohexane
12	1092	3,038	13,000	235,5	n - tridécane
13	1182	3,073	13,200	240,0	2,2 - dimethyl dodécane
14	1320	3,121	13,466	244,0	n - octyl cyclopentane
15	1380	3,140	13,566	245,5	methyl naphthalène
16	1458	3,164	13,700	248,0	2 - methyl tridécane
17	1554	3,191	13,866	250,0	octyl benzène 1 - phenyl octane
18	1632	3,213	14,000	253,6	n - tétradécane
19	1740	3,240	14,200	256,0	diphenyl .
20	1986	3,264	14,300	258,0	1 - methyl -4- heptyl benzène

III La spectroscopie Infra - Rouge

(1) Introduction :

Une autre méthode d'identification des hydrocarbures est l'Infra - Rouge . Cette méthode si elle ne donne pas des résultats quantitatifs précis du fait de la complexité du spectre et de la difficulté à attribuer certains pics à une famille d'hydrocarbure ou une autre, permet cependant d'une part de prévoir si nous avons des aromatiques dans la coupe repérable par les pics et les bandes vers $750 - 800 \text{ cm}^{-1}$, d'autre part de compar^{er} deux types de spectres quantitativement .

Un exemple typique est celui de la coupe 12 qui contient plus d'aromatiques que la coupe 26 (méthodes n d M et n d P A) ce fait est vérifié en Infra-Rouge par l'intensité des raies 800 cm^{-1} .

Nos fractions sont toutes concentrées, nous présentons deux spectres l'un de la fraction pure l'autre de la fraction diluée dans du tétrachlorure de carbone. Une tentative d'analyse quantitative des deux types de familles: "naphtènes + paraffines" (qui donnent le même type de spectre) et aromatiques, a été faite le procédé employé est expliqué plus loin et nous verrons que certains résultats se rapprochent de ceux trouvés par la méthode n.d.P.A .

(2) Mode opératoire

1) Injecter la fraction pure, en utilisant comme cellule de référence une cellule de NaCl vide .

2) diluer la fraction pure dans un solvant organique pur en utilisant une cellule de tétrachlorure de carbone pur .

Observations :

Les enregistrements spectraux ont été réalisés sur un spectrophotomètre Infra-Rouge PERKIN-ELMER 497 à réseau et à double faisceau, le solvant utilisé est le tétrachlorure de carbone .

Les cellules sont en chlorure de sodium et ont une épaisseur de $0,027 \text{ mm}$.

Les spectres des fractions purs présentent des pics nets dans les domaines 800 cm^{-1} (= domaine de vibrations ^{des aromatiques}) et des pics non distincts dans le domaine 3000 cm^{-1} (= domaine de vibration des paraffines et naphtés) et inversement pour les fractions diluées ; on assiste aussi à une complémentarité des deux spectres. grâce à une spectrométrie Infra - Rouge nous ne pouvons envisager qu'une analyse quantitative car la détermination des groupements fonctionnels ne nous communique qu'une identité familiale .

3 - Procédé de calcul des pourcentages de chaque famille d'hydrocarbures :

Ce procédé est basé sur la hauteur des pics - sachant que hauteur et concentration sont proportionnelles .

Exemple :

Fraction 24

Posons

A = % des paraffines + naphtés

B = % des aromatiques

A + B = 100

Désignons par :

$\Sigma 1$ = Σ hauteurs des pics paraffines + naphtés

(2) = hauteur d'une harmonique notée i

$\Sigma 3$ = Σ hauteurs des pics aromatiques

$\Sigma 1'$ = Σ hauteurs des pics paraffines + naphtiques

(2') = hauteur d'une harmonique notée i

$\Sigma 1'$, (2) et (2') sont mesurables à la règle .

$\Sigma 1$ peut être calculer en supposant que le coefficient de proportionnalité est constant .

$$\left. \begin{array}{l} (2) = K (2') \\ \Sigma 1 = K \Sigma 1' \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{\Sigma 1}{\Sigma 1'} = \frac{(2)}{(2')} \Rightarrow \Sigma 1 = \frac{(2)}{(2')} \cdot \Sigma 1'$$

A = $\Sigma 1$

B = $\Sigma 3$

$\Sigma 1' = 18,65 \text{ cm}$

(2) = 10,80 cm

(2') = 4,6 cm

$\Sigma 3 = 7,75 \text{ cm}$

} $\Rightarrow \Sigma 1 = 43,79 \text{ cm}$

$$\begin{array}{l} A + B = 100 \\ \frac{B}{A} = \frac{7,75}{43,79} = 0,18 \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} A + B = 100 \\ \frac{B}{A} = \frac{7,75}{43,79} = 0,18 \end{array}} \right\} \begin{array}{l} A = 88,49 \\ B = 11,51 \end{array}$$

$$\% C_{P+N} = 88,49$$

$$\% C_A = 11,51$$

Les résultats obtenus pour les différentes coupes sont présentés dans le tableau cinq (6) .

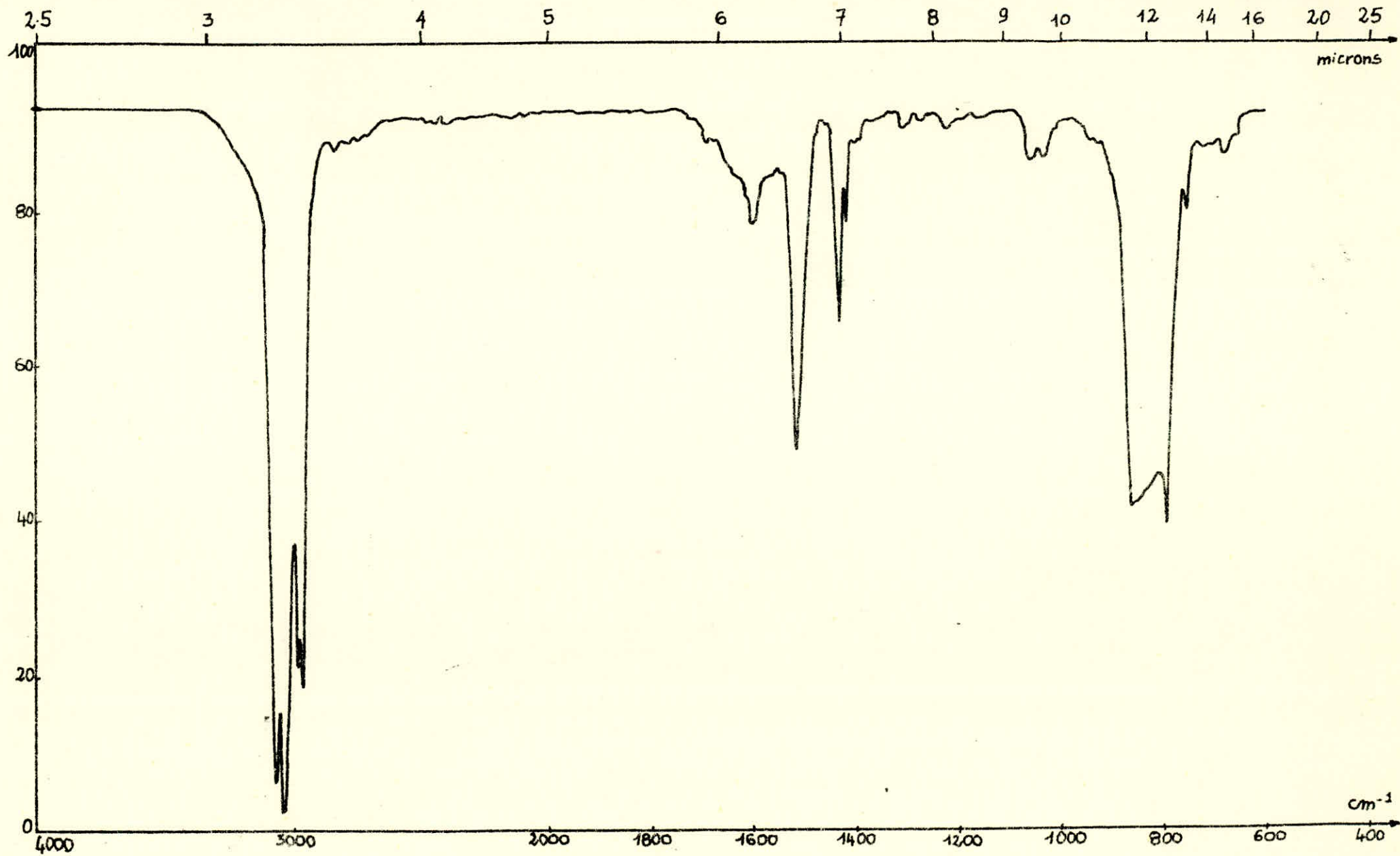
Conclusion :

La comparaison avec les autres méthodes montre que les résultats ne concordent que pour certaines coupes . Cette méthode Infra - Rouge d'évaluation n'étant pas tout à fait rigoureuse, aussi elle ne peut être comparée d'une façon systématique à la méthode n.d. M. , qui rappelons le me donne qu'une tendance globale : Un naphthène peut très bien contribuer au pourcentage des paraffines si la longueur de la chaîne paraffinique gréffée sur le cycle est "plus importante " que ce cycle, ceci est d'ailleurs valable pour les aromatiques et les paraffiniques ; l'Infra - Rouge par contre tient compte de toutes les vibrations des groupements et chaque " espèce " sort à une longueur d'onde bien définie .

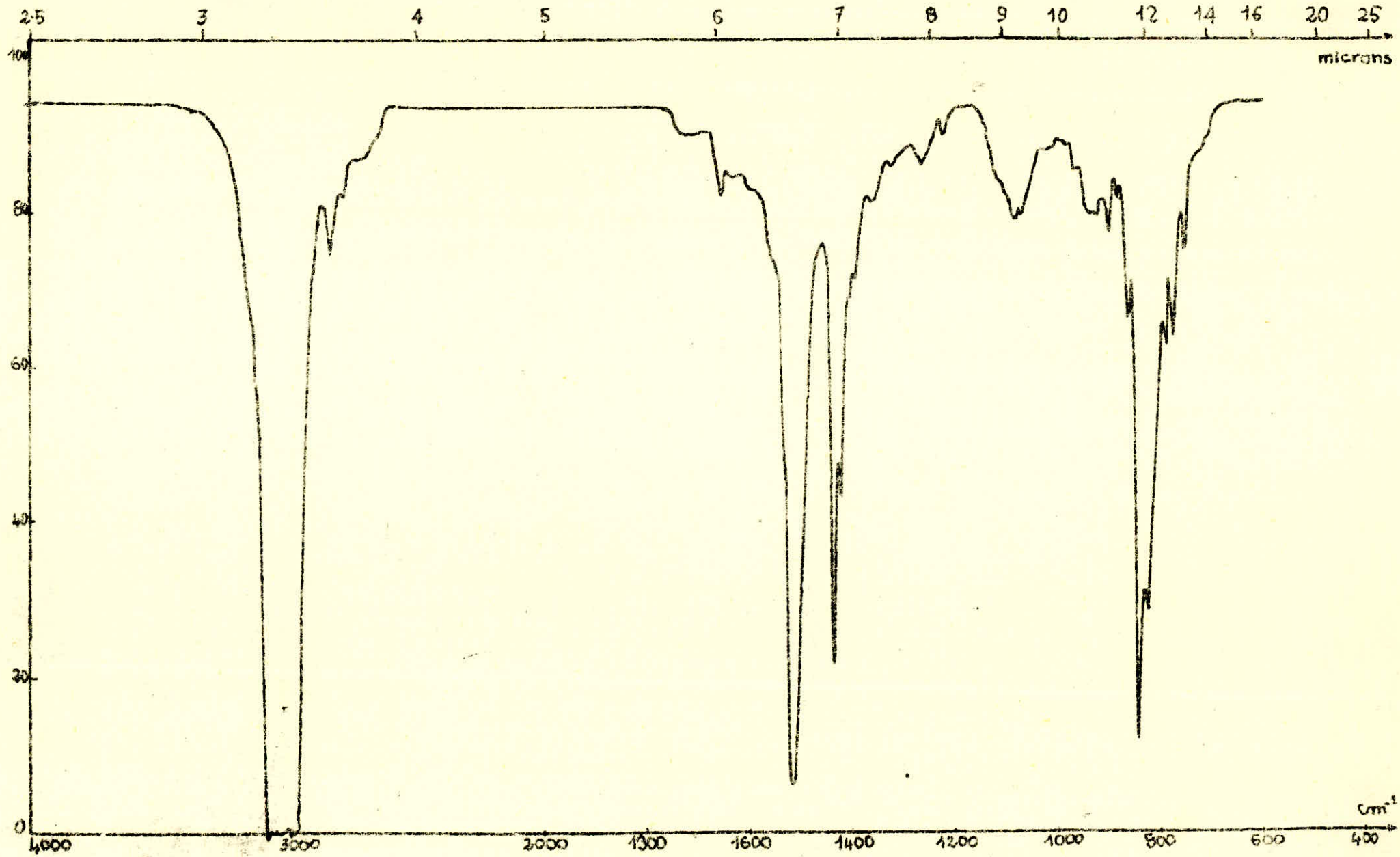
Résultat obtenu par Spectrométrie Infra-rouge

N° de Fraction	% C_H	% ($C_N + C_P$)
4	39,03	60,97
7	21,25	78,74
12	23,67	76,33
17	11,42	88,58
24	11,51	88,49
26	12,70	87,30
30	23,90	76,10

Tableau (6)

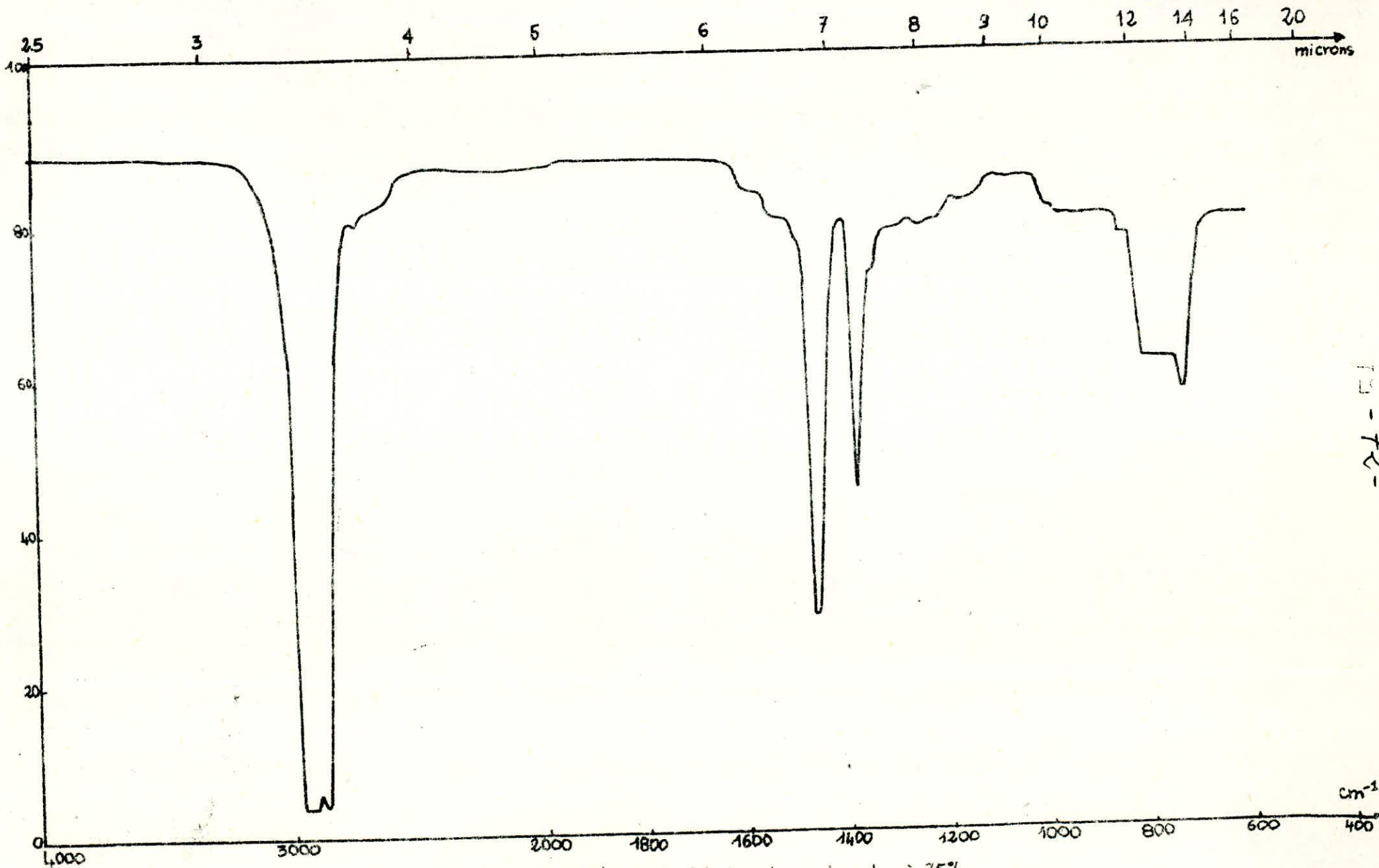


FRACTION: 30 diluée dans du CD_4 à 90%



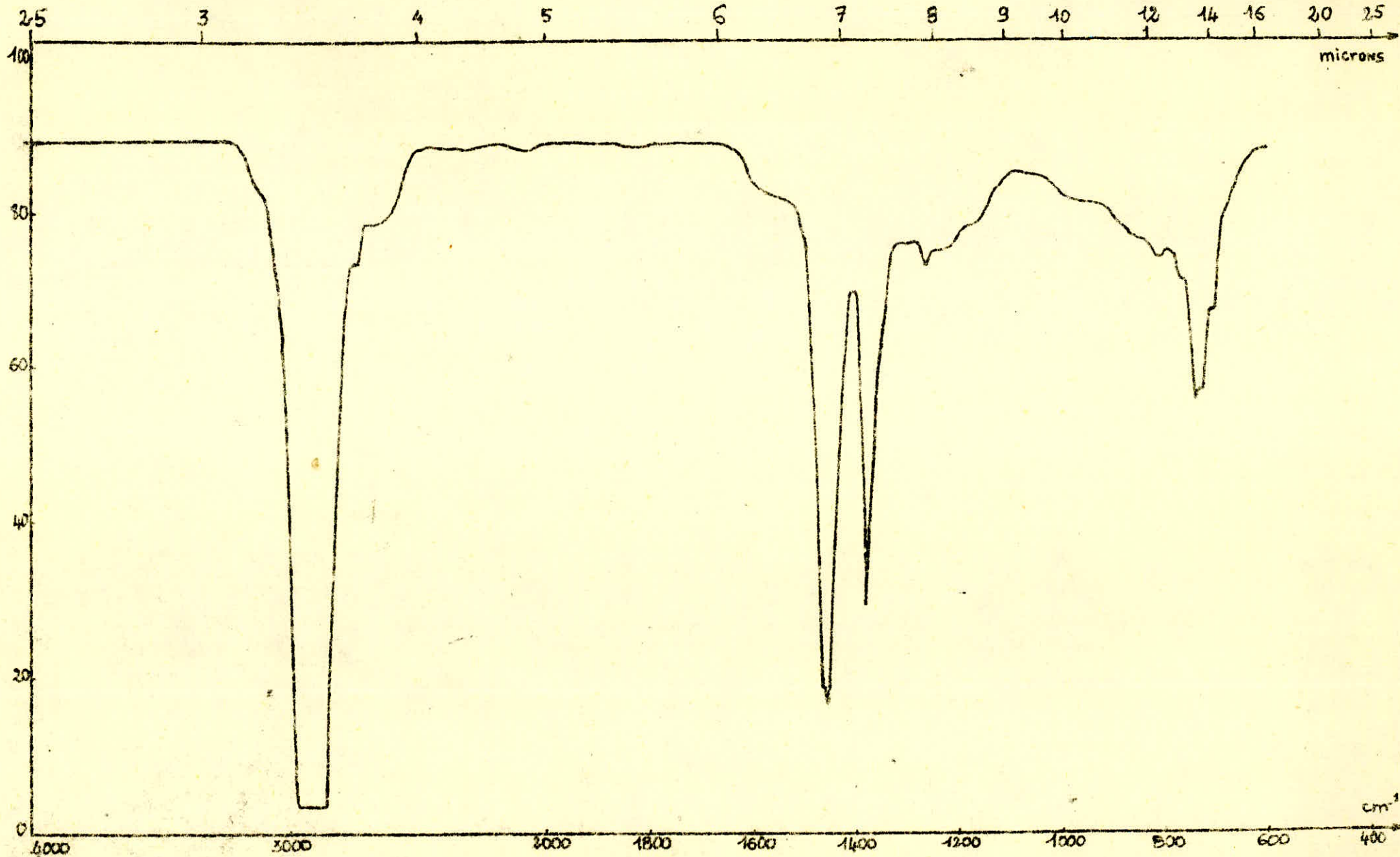
FRACTION: 30 PURE

60-71-



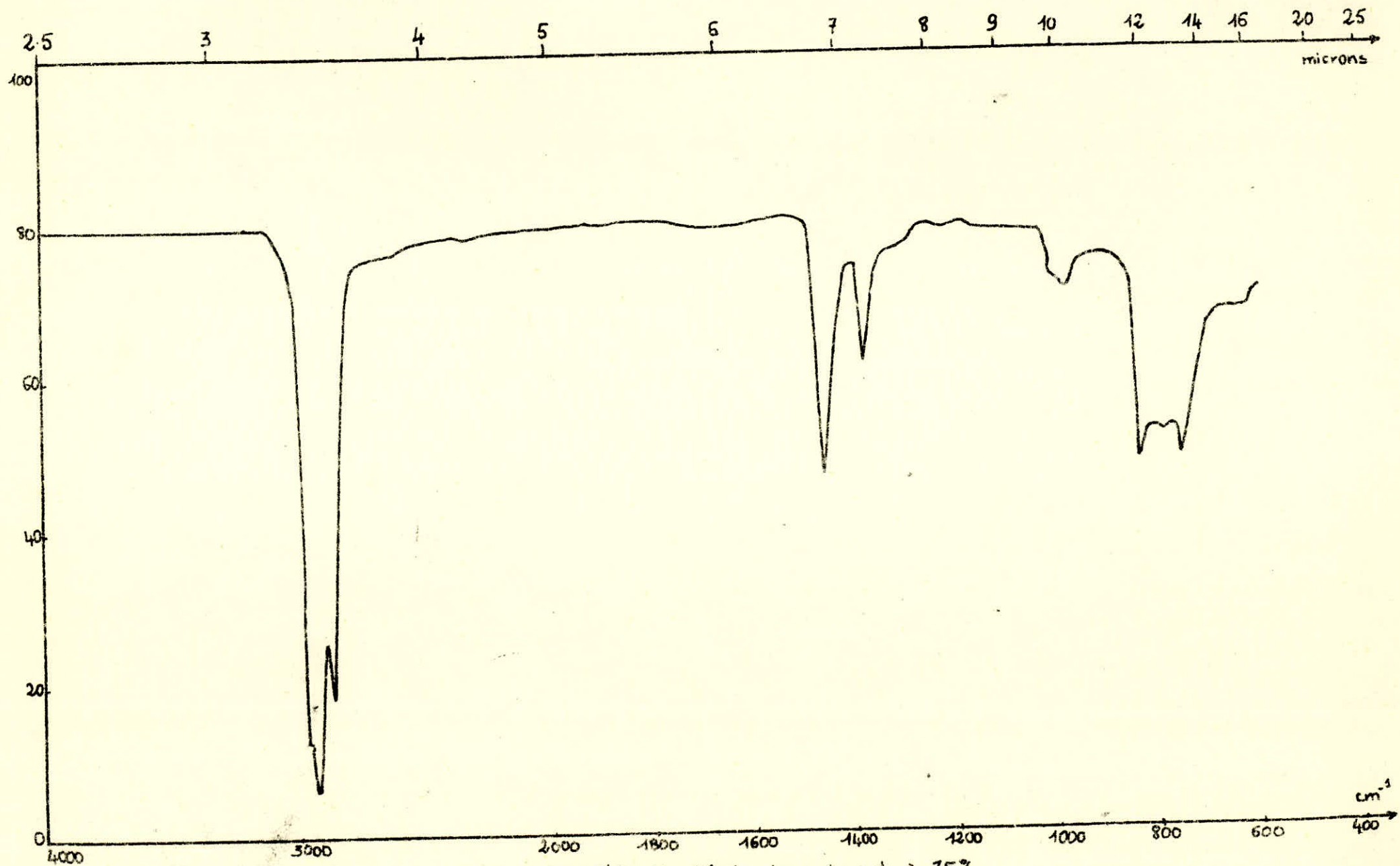
FRACTION: 26 diluée dans du cd₄ à 75%

13-72-



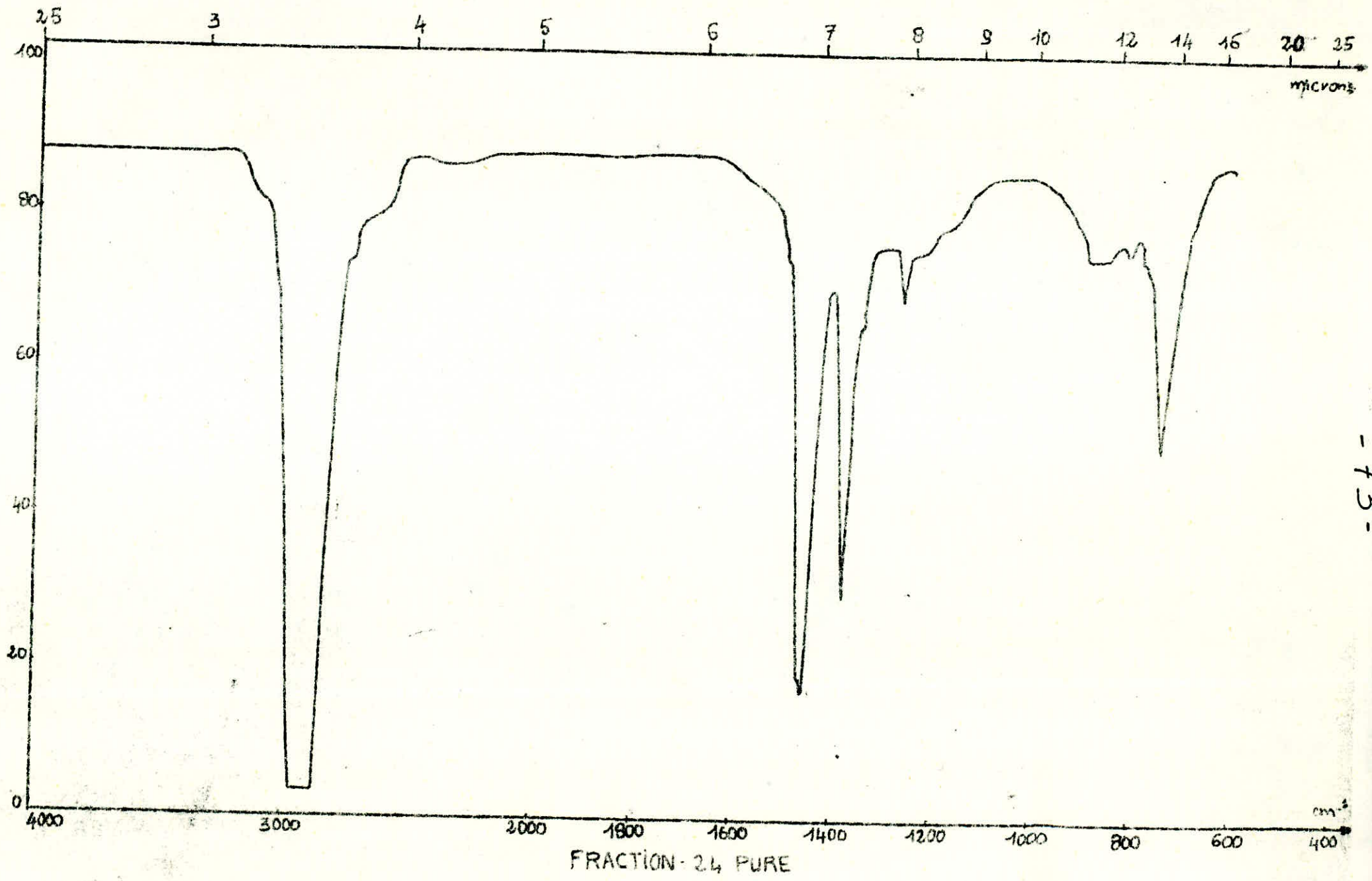
FRACTION: 26 PURE

73-



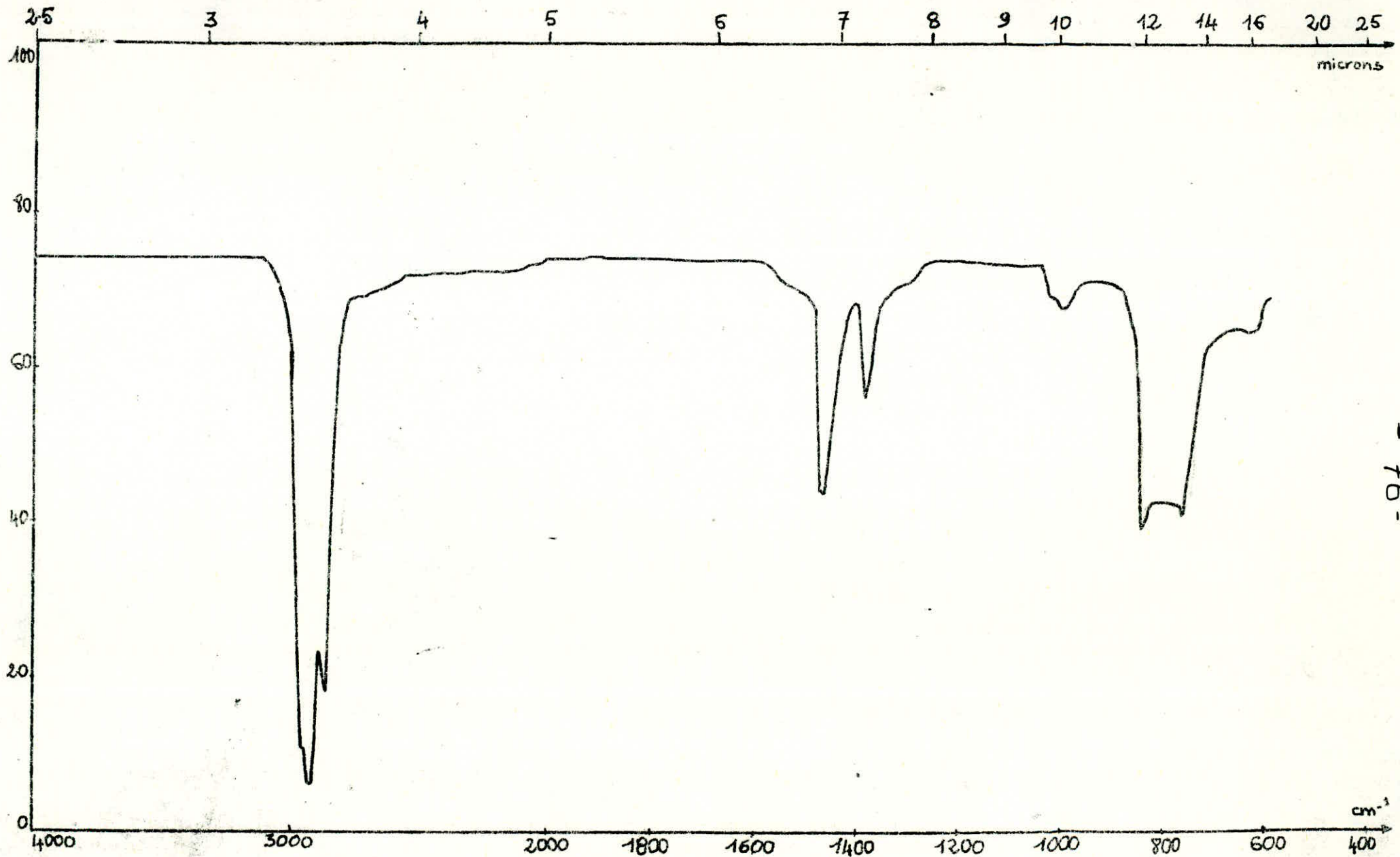
FRACTION: 24 diluée dans du CCl4 à 75%

10-74-



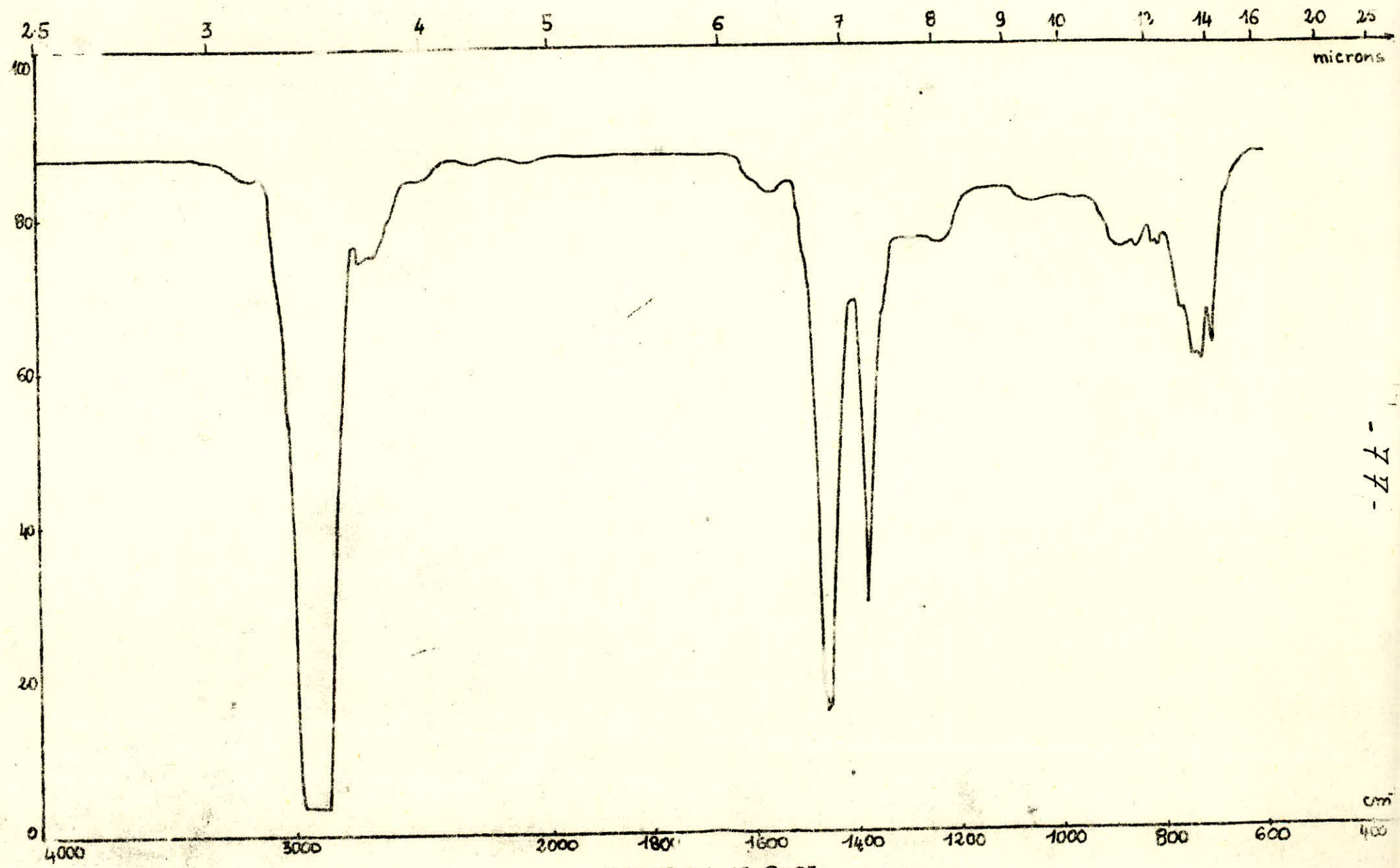
FRACTION-24 PURE

-75-



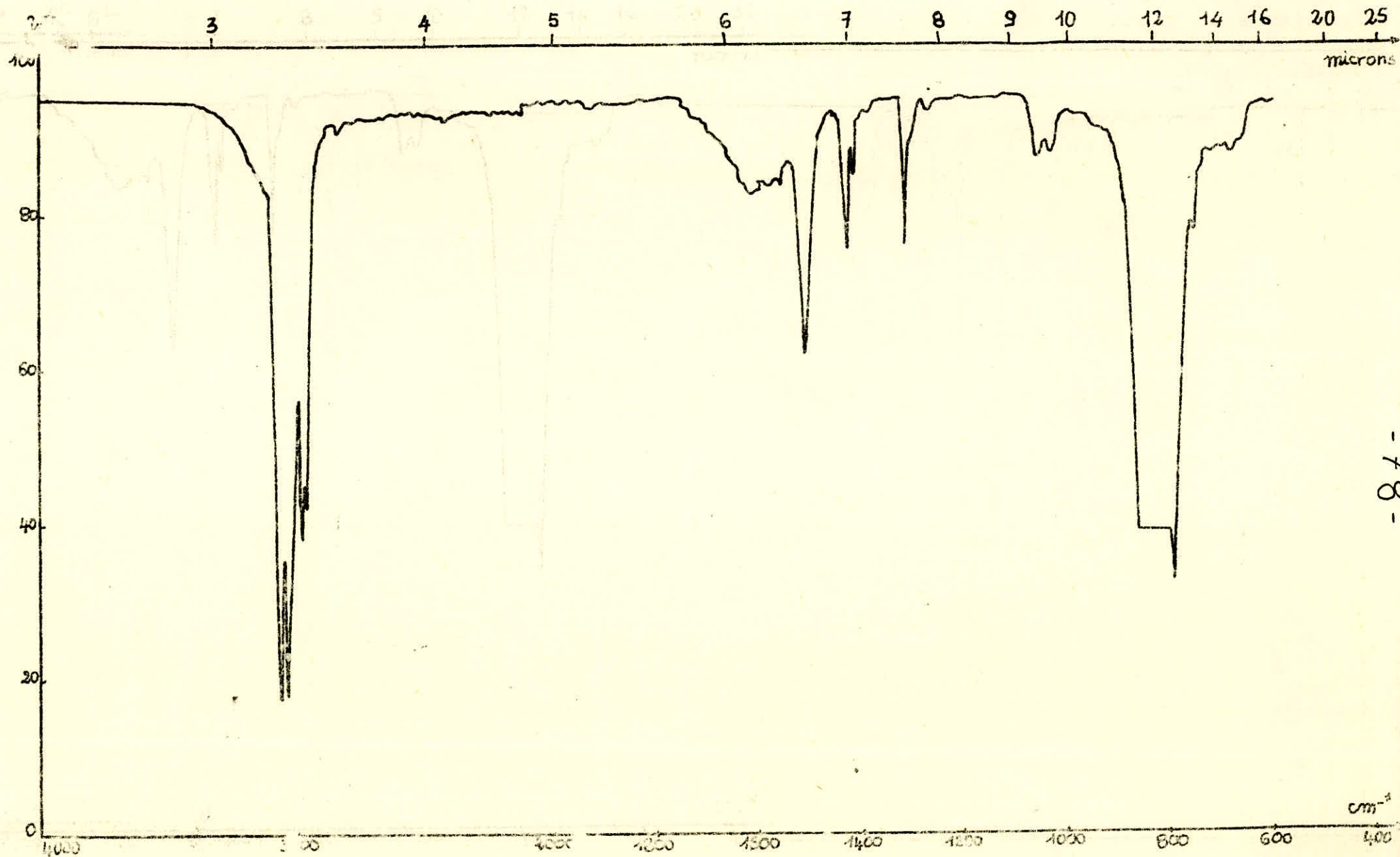
FRACTION: 17 diluée dans du CCl_4 à 75%.

- 46 -



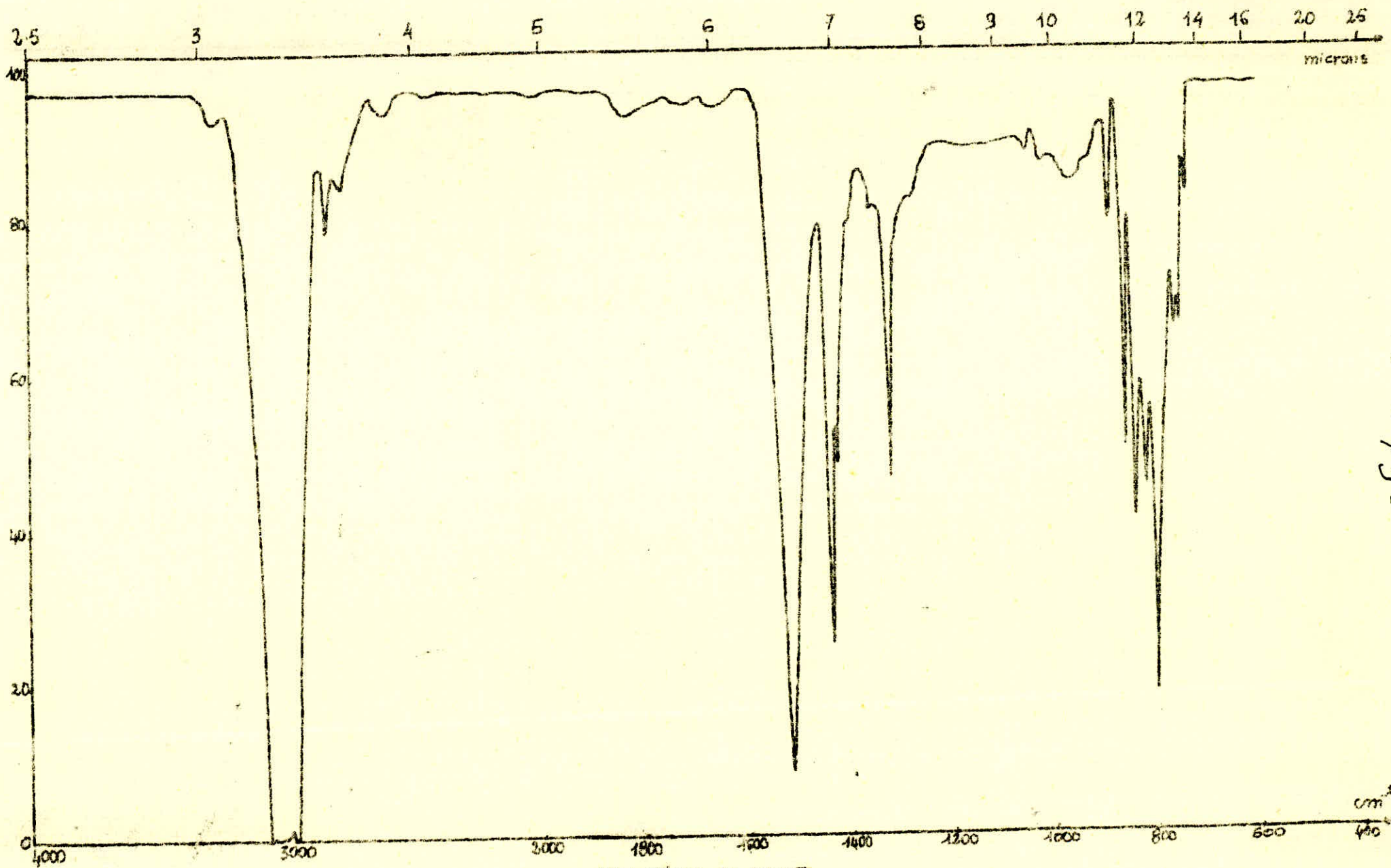
FRACT ON: 17 PURE

- 47 -



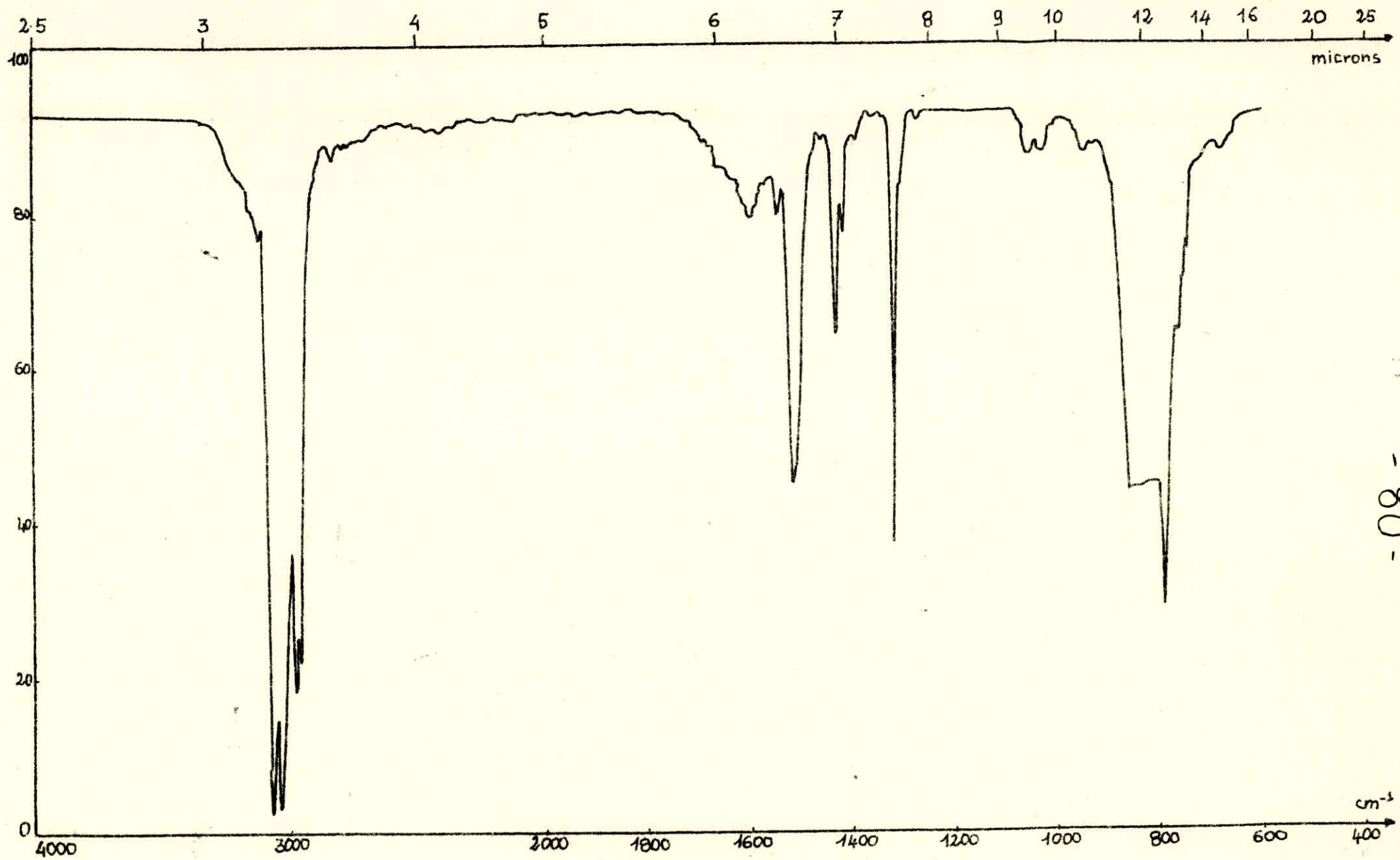
FRF 10N:12 12Rube dans du L₂ à 90%

-78-



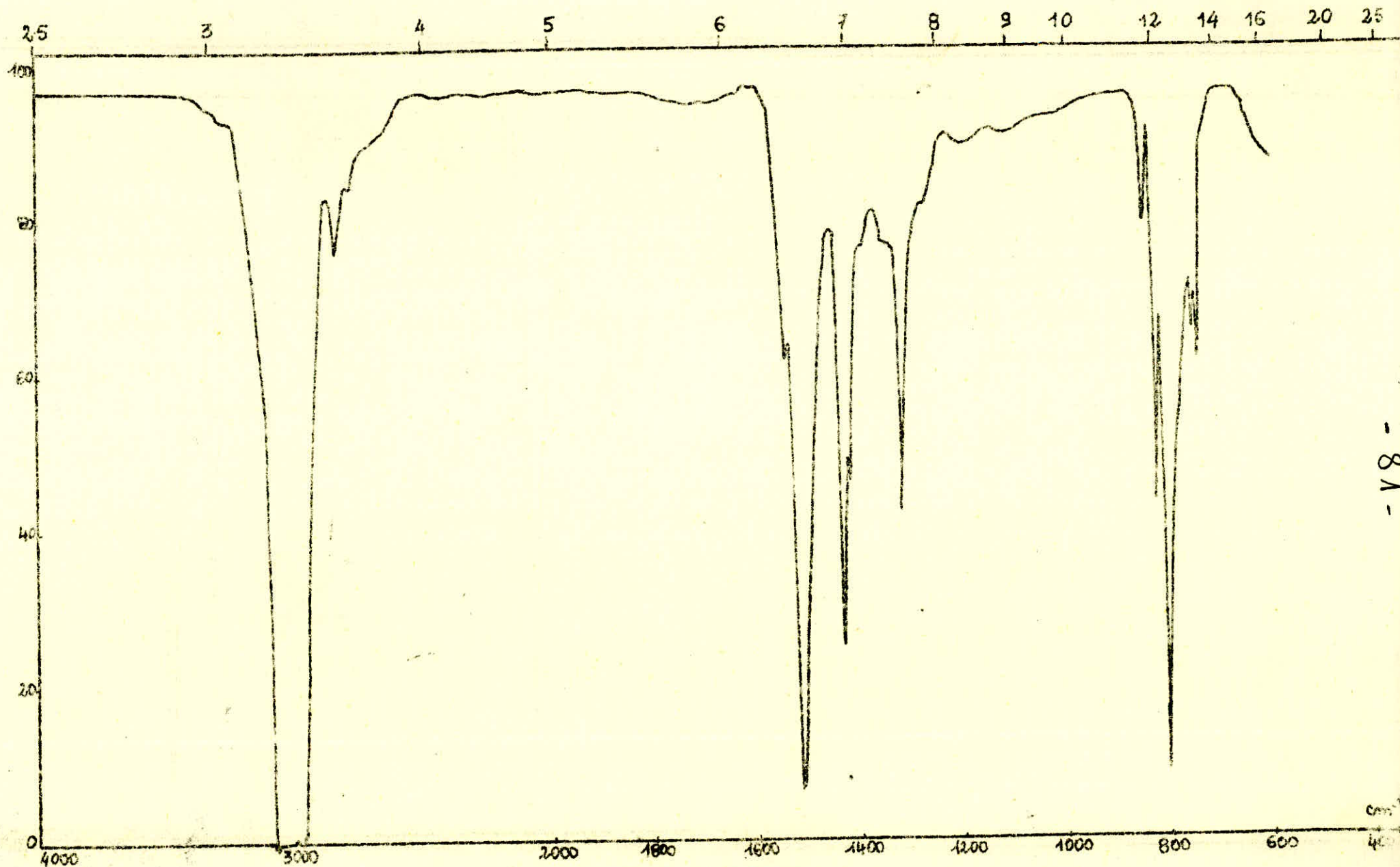
FRACTION: 12 PURE

64-79-



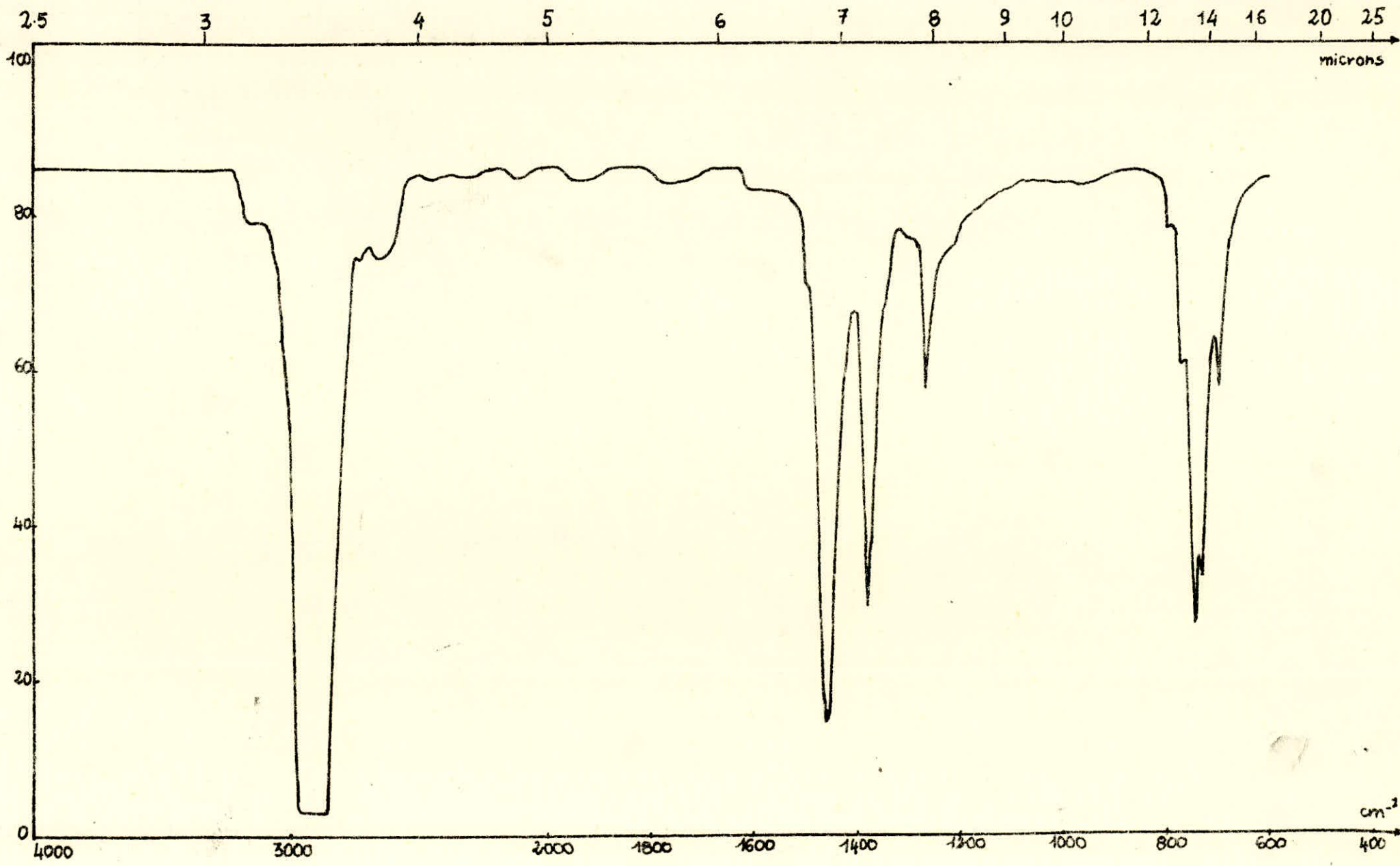
FRACTION: 7 diluée dans du cd_4 à 90%

- 80 -



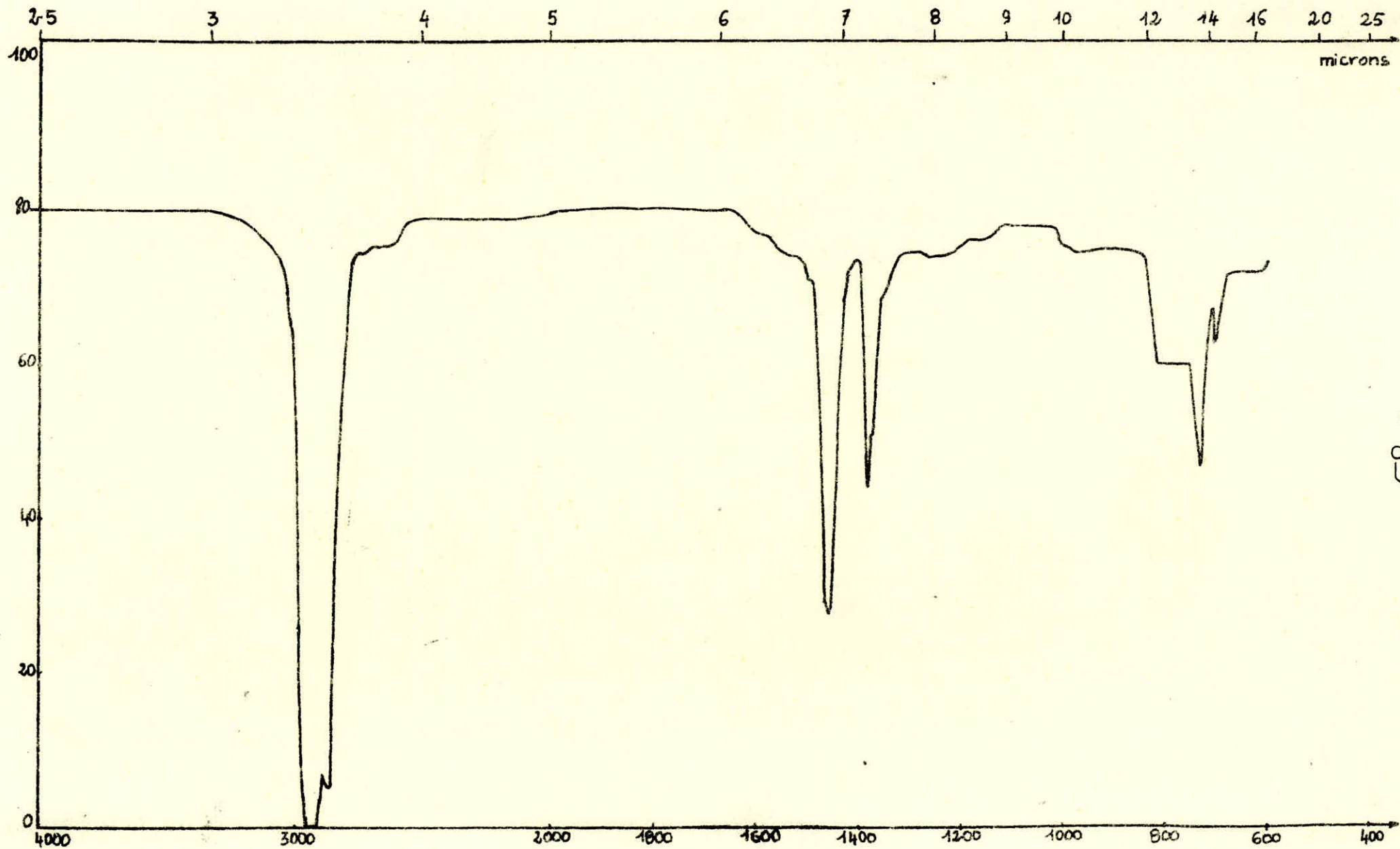
FRACTION: 7 PURE

- 81 -



FRACTION: 4 PURE

60 - 82 -



FRACTION: 4 diluée dans du cd_4 à 75%

IV La résonance magnétique nucléaire

1 Introduction :

Pour compléter la méthode Infra - Rouge, on fait appel à la résonance magnétique nucléaire où on peut trouver un meilleur moyen d'information sur la structure d'un corps .

Cette méthode ne nous donne pas de résultats qualitatives mais, permet de confirmer l'existence ou la nonexistence des trois familles d'hydrocarbures (Paraffiniques, naphthéniques, Aromatiques) dans la coupe considérée .

Pour nos analyses nous avons choisies des fractions lourdes et légères .

2 Analyse

Les spectres R.M.N. sont effectués sur un appareil PERKIN ELMER R 12 B à la fréquence de 60 M HZ .

Les déplacements chimiques (δ), comptés à partir de la raie du tétraméthylsilane pris comme référence, sont exprimés en p.p.m.

Les fractions choisies sont : 4, 7, 12, 17, 24, 26, 30 . Les spectres obtenus sont donnés par les pages suivantes .

3 Calculs

- Courbe d'intégration

La courbe d'intégration nous renseigne sur la structure du corps et ce sachant que l'aire d'un signal est proportionnelle au nombre de protons .

Dans notre cas, comme on dispose d'un mélange d'hydrocarbures saturés, l'unique information que l'on peut avoir du spectre R.M.N. est l'identification des groupements fonctionnels et éventuellement leur répartition quantitative dans la fraction étudiée .

Pour situer les divers groupements, on se réfère à l'intégration de signaux connus car on ne possède aucune instruction susceptible de nous renseigner (exemple : la formule brute ...) .

Ainsi nous avons dans un premier temps situé les groupements méthyle et méthylène à l'aide du spectre du n-heptane - (Voir spectre 6) - puis le groupement méthine à l'aide du spectre d'un isoalcane et enfin la littérature nous donne $\delta = 8$ à 7 p p m comme domaine de résonance des protons aromatiques .

Résultats

Le n-heptane $C_7 H_{16}$ contient :

2 groupements méthyle soient 6 protons

5 groupements méthylène soient 10 protons

à l'aide de la courbe intégration vérifions qu'on a bien le rapport :

6 protons méthyle

10 protons méthylène

sur le spectre θ (du n-heptane) on a :

$H_1 = 10\text{cm}$ H_1 correspond au nombre de protons du groupement méthylène

$H_2 = 5,8\text{cm}$ H_2 correspond au nombre de protons du groupement méthyle

On a donc :

$$\frac{5,8 \text{ cm}}{10 \text{ cm}} = \frac{6}{10}$$

d'où les domaines de résonance des groupements méthyle et méthylène sont respectivement $\lceil 0,8 - 1,25 \text{ p p m} \rceil$ et $\lceil 1,25 - 1,55 \text{ p p m} \rceil$.

Exemple d'interprétation du spectre de la fraction 4 :

Le spectre est compliqué par les couplages ainsi que par les naphténiques (ils sortent juste après les paraffiniques : petit déblindage) -

Le massif à 2,25 p p m pourrait correspondre à des protons méthyléniques portés par le carbone en α d'un cycle aromatique .

Le triplet à 2,25 p p m pourrait s'expliquer par le couplage de ces protons avec les deux (2) protons en β dans le cas d'une chaîne greffée sur un cycle aromatique .

Le massif à 7 p p m est assez complexe du fait que c'est un mélange de produits il est probable qu'il résulte d'une superposition de plusieurs composés aromatiques différents .

C'est un mélange entre des aromatiques monosubstitués et des aromatiques polysubstitués .

Nous ne pouvons pas savoir si les paraffines sont seules (isolées) ou portées par un noyau aromatique ; ce qui veut dire que les intégrations des protons ne sont pas utilisables pour des calculs de concentration respective de familles aromatiques par rapport aux naphténiques et paraffiniques d'où l'écart des valeurs des différents types de protons .

Nous pourrions avoir plus d'informations si pour cette coupe quatre (4) par exemple on aurait simulé une coupe avec des hydrocarbures connus (n hexane, n heptane, benzène, cyclohexane, toluène, ethylbenzène) dans les proportions données par la méthode n.d.M. -

Une autre méthode consisterait à isoler tous les aromatiques et à faire un spectre de ces aromatiques en mélange .

a travers le tableau suivant nous donnons un pourcentage de proton des groupements méthyle, méthylène, métine et des protons aromatiques .
Le nombre de proton global est donné par la distance qui sépare les deux paliers extrêmes de la courbe d'intégration .

n° de fraction	% H méthyle	% H méthylène	% H métine	% H aromatiques
4	45	50	3	2
7	41	52	5	2
12	36	50	11	3
17	34	57	7	2
24	34	59	6	1
26	36	58	5	1
30	37	63	-	-

Conclusion :

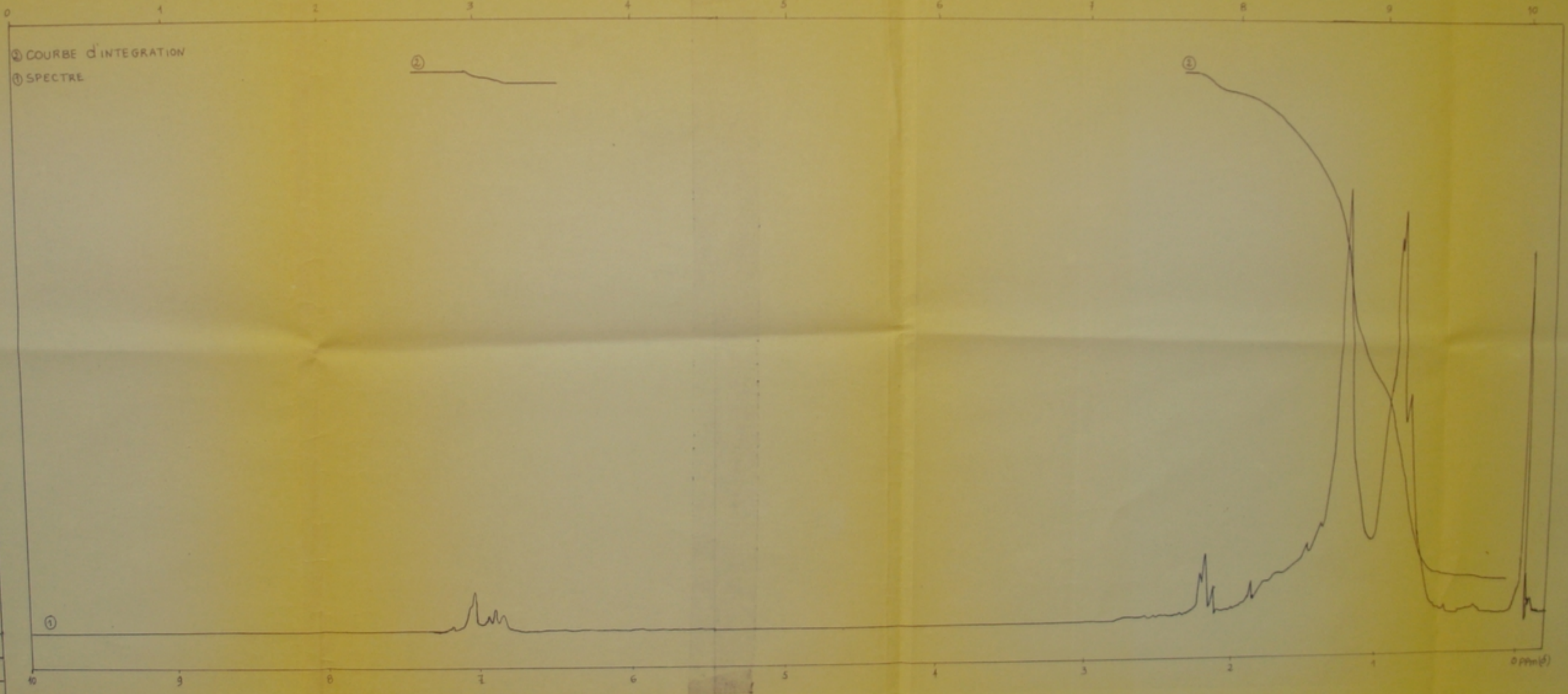
La RMN donnerait des résultats plus intéressants si on ne se heurtait pas à une ambiguïté due à des superpositions de signaux qui compliquent le spectre cependant dans notre cas la RMN n'est qu'un complément à la C.P.G. et l'information qui nous est fournie, soit les coupes lourdes ne contiennent que des traces ou pas d'aromatiques, semble satisfaisante comparativement aux résultats obtenus par les méthodes n.d.M., n.d.P.A., C.P.G. et I.R .

FRACTION N° 4
 DATE 14-06-78

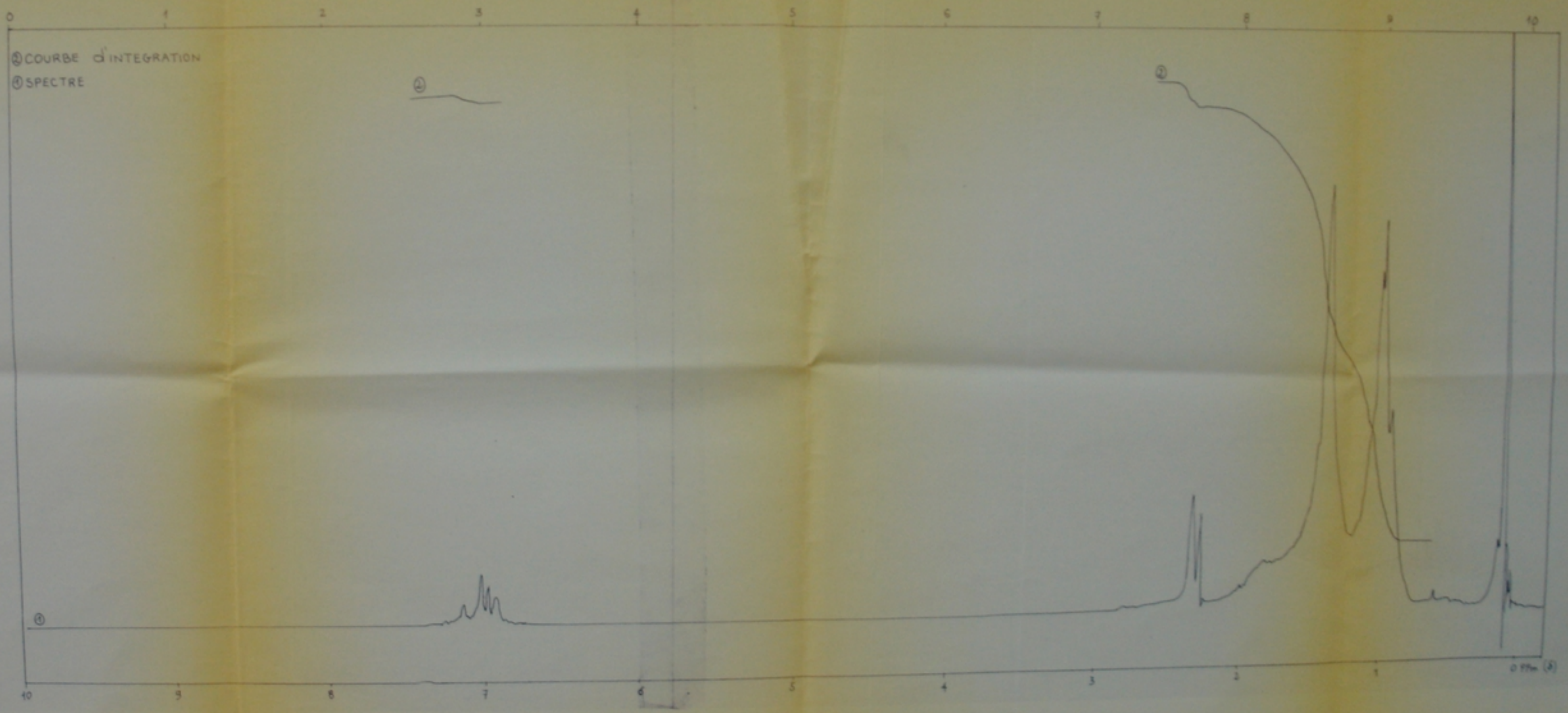
② COURBE d'INTEGRATION
 ① SPECTRE

4 60 MHz

SOLVENT	/
CONC.	/
TEMPERATURE	35°C
REF. STD.	T.M.S
LOCK SIGNAL	
SWEEP RANGE	10 ppm
SWEEP TIME	10 mn
FILTER	1
OFFSET	/
H ₁ LEVEL	5
SENSITIVITY	1



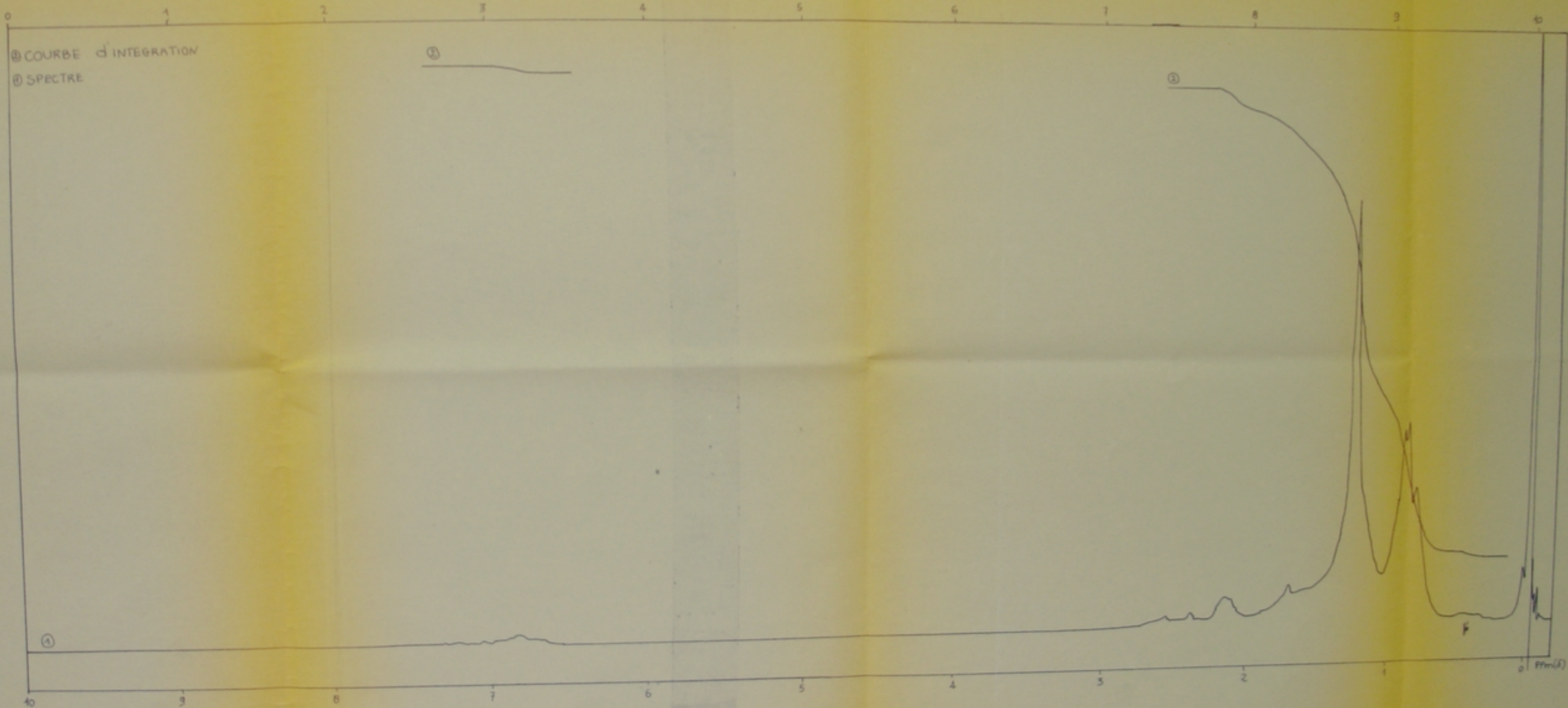
FRACTION N° 7
 DATE 14-06-78



60 MHz

SOLVENT	/
CONC.	/
TEMPERATURE	35°C
REF STD	TMS
LOCK SIGNAL	/
SWEEP RANGE	10 ppm
SWEEP TIME	10 mn
FILTER	1
OFFSET	/
H ₁ LEVEL	5
SENSITIVITY	3

FRACTION N° 26
 DATE 14.06.78



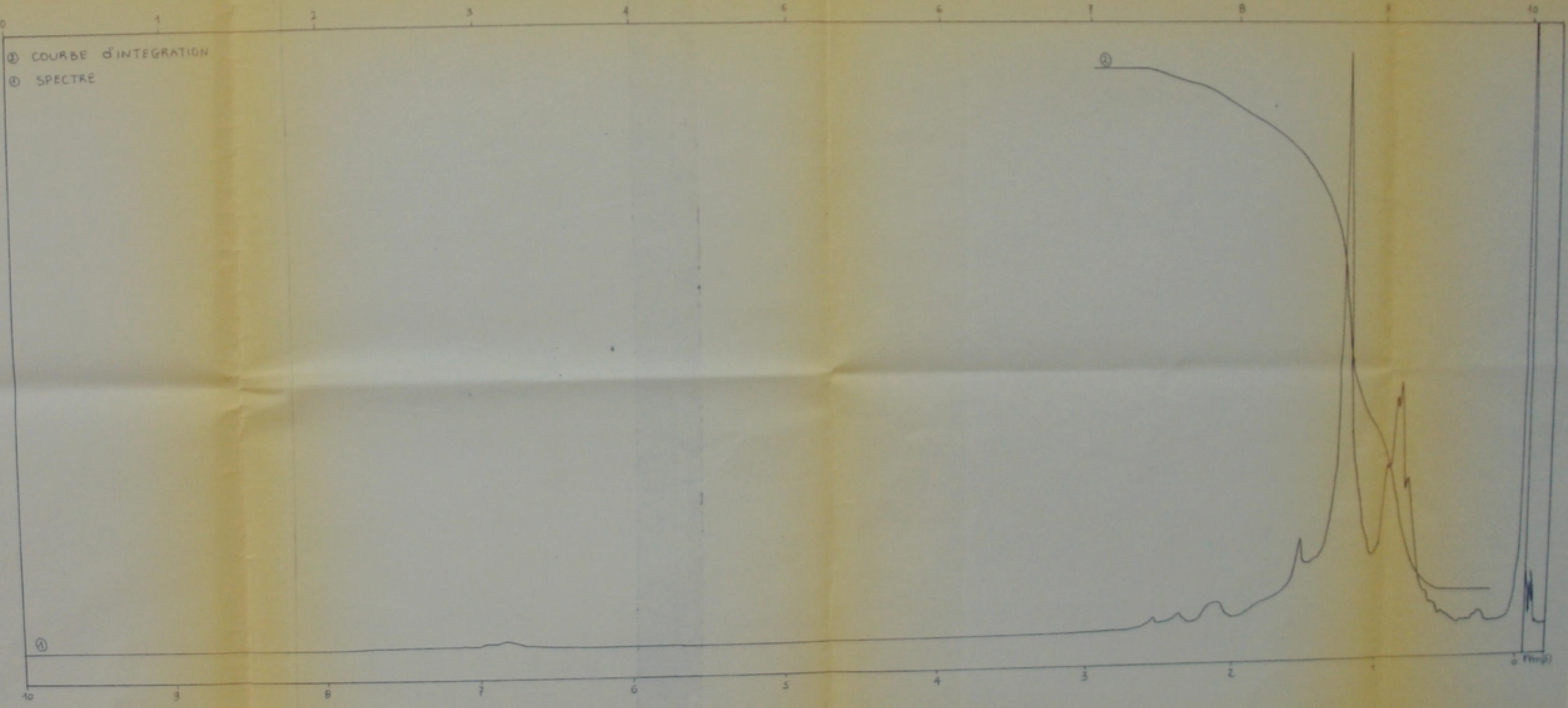
¹H 60 90 MHz

SOLVENT	/
CONC	/
TEMPERATURE	35°C
REF. STD.	TMS
LOCK SIGNAL	
SWEEP RANGE	10 ppm
SWEEP TIME	10 mn
FILTER	1
OFFSET	/
H ₁ LEVEL	5
SENSITIVITY	1

FRACTION N° 30
 DATE 14.06.78

¹H 60 90 MHz

SOLVENT	/
CONC	/
TEMPERATURE	35°C
REF. STD	TMS
LOCK SIGNAL	/
SWEEP RANGE	10 ppm
SWEEP TIME	10 mn
FILTER	1
OFFSET	/
H ₁ LEVEL	5
SENSITIVITY	1



P00698
 April 86 (2)

n-HEPTANE

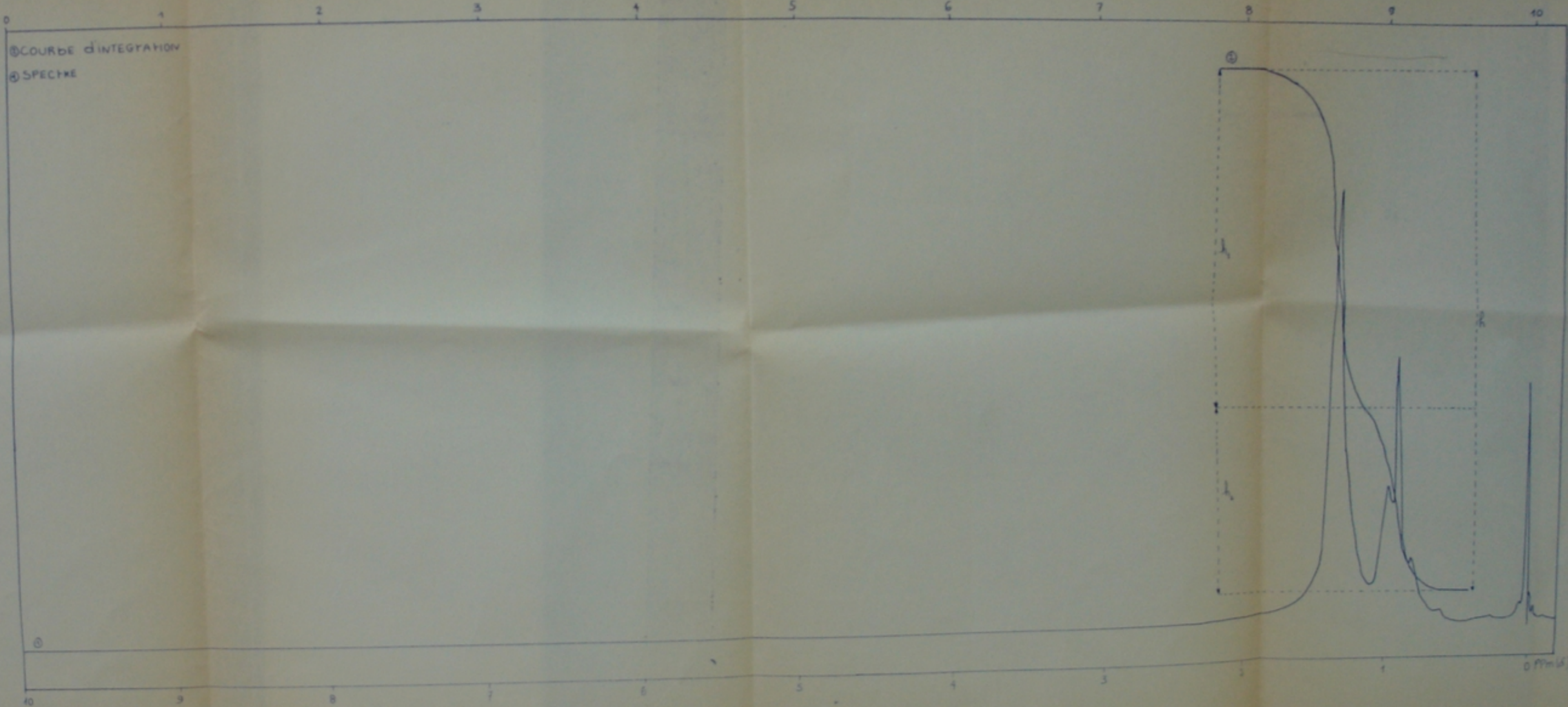
DATE 14.06.78

① COURBE d'INTEGRATION

② SPECTRE

^1H 60 MHz

SOLVENT	/
CONC	/
TEMPERATURE	35°C
REF. STD.	T.M.S
LOCK SIGNAL	/
SWEEP RANGE	10 ppm
SWEEP TIME	10 min
FILTER	1
OFFSET	/
H ₂ LEVEL	5
SENSITIVITY	1/2



7 CONCLUSION

Sur un plan général, les observations présentées dans ce rapport confirment la prédominance des paraffines dans chaque coupe étudiée et le faible pourcentage d'aromatiques notamment dans les fractions lourdes (méthodes n d M, chromatographique, Infra - Rouge et résonance magnétique nucléaire) .

L'utilisation conjuguée de plusieurs techniques d'analyse et leur confrontation, donne un maximum de renseignements et permet d'établir pour chaque fraction la répartition quantitative des trois familles d'hydrocarbures .

Dans la partie analyse qualitative par chromatographie en phase gazeuse, certains pics d'alcanes et d'aromatiques sont identifiées , mais l'identification d'un grand nombre d'hydrocarbures, en particulier des iso-alcanes et de nombreux aromatiques, reste à faire, et ce en utilisant des méthodes d'analyses et d'identification plus raffinées, nous citerons :

- La programmation de température qui offre une possibilité supplémentaire d'aborder les résolutions délicates de mélanges complexes, dans lesquels les solutés s'étendent sur un vaste domaine de points d'ébullition .

- Utilisation de colonnes capillaires .

- Utilisation de détecteurs selectifs .

- Couplage d'un chromatographe et d'un spectrographe de masse qui permettrait de mieux cerner l'identification de chaque hydrocarbure .

- Approfondissement de l'étude par R M N par l'utilisation de courbes similaires .

B I B L I O G R A P H I E

- / 1 / P. WUITHIER Le pétrole. Raffinage et Génie Chimique
pages 56 - 59 .
- / 2 / J. TRANCHANT Manuel pratique de Chromatographie en
phase gazeuse
ed : Masson
Pages : 13 - 21 - 37 - 49 - 50 - 52 -
53 - 58 - 59 - 60 - 61 - 81 -
- / 3 / Gaston VERNIN Chromatographie- synthèse et réactivité
ed : dunod
pages : 7 - 8 - 9 - 19 - 20 - 21 - 24 -
- / 4 / Alain BERTHILLIER La Chromatographie et ses applications
ed : dunod
pages : 88 - 89 -
- / 5 / G. GUIOCHON
C. POMMIER La chromatographie en phase gazeuse en
chimie inorganique
ed : Gauthier - Villars
Pages 46 - 56 -
- / 6 / Chimie et industrie bimensuel Oct. 1970
Solvay et Cie pages 2045 - 2046 -
- / 7 / J.R DYER Spectroscopie d'absorption appliquée
aux composés organiques .
ed : dunod
pages : 25 - 28 - 33 - 66 - - 72 -
- / 8 / Conférence de M^r GUETCH Janvier 1978 tenue à l' E.N.P
- Autres références :

- F.C Thyriou Cours:méthodes instrumentales d'analyse chimique
- Conférence de M^r VERGNAUD Juin 1977 tenue à l'E.N.P.



