

Bibliothèque par ENP

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

15/91

وزارة التعليم العالي
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

2EX

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
BIBLIOTHEQUE - المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : **Genie - Chimique**

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

**Cristallisation
Fractionnée
des mélanges
Complexes**

Proposé par : M^{er} Pr

S.E. Chitour

Etudié par : M^{elles}

F. Mohabeddine

N. Bennour

Dirigé par : M^{er} Pr

S.E. Chitour

PROMOTION : **juin 1991**

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

سَبِّحَانَكَ

لَا أَعْلَمُ لَنَا إِلَّا مَا عَلَّمْتَنَا

إِنَّكَ أَنْتَ الْعَلِيمُ الْحَكِيمُ

صَدَقَ اللَّهُ الْعَظِيمُ

Le travail fait partie d'un projet de recherche
au sein du laboratoire de valorisation des énergies
fossiles du département de Génie Chimique sous
la direction du Professeur S. F. LEBLOUËR.

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

LABORATOIRE DE VALORISATION
DES ENERGIES FOSSILES

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

TITRE Cristallisation fractionnée de mélanges complexes.

PAR Melle BENNOUR NADIA
Melle MORABEDDINE FATMA.

EQUIPE Valorisation des énergies fossiles

DIRECTEUR DE LA RECHERCHE Professeur S E CHITOUR.

ملخص:

نقترح في إطار هذا العمل الذي نقدمه عملية تبلور تجزيئي
لمركبات معقدة غير قابلة للفصل عن طريق عملية التقطير.
نستعمل لهذا الغرض جهاز خاص، يدعى جهاز التبلور التجزيئي بالتدرج
ذو ثلاث طبقات والهدف من هذا هو للحصول على أبسط للأجسام الممكنة.

Resumé:

Notre travail consiste à procéder à une cristallisation fractionnée de
mélanges complexes non separable par distillation, en utilisant un appareil
de cristallisation fractionnée en cascade à trois étages et ceci dans le but
d'obtenir des fractions contenant le minimum de constituants

Summary:

The object of our work is to separate complex mixtures at a
minimum number of compounds using a cascade crystallisor with three
stages as a distillation is not possible in this case

DEDICACE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

A ma mère et mon père
A mes soeurs et mon frère
A mes amis (es) fidels.

ZOUKA.

A ma chere mère,
mon père,
mes freres,
mes soeurs,
et a mes amis (es).

NADIA.

REMERCIEMENTS

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

Le present travail a ete effectue dans le laboratoire de valorisation des energies fossiles du departement de genie chimique de l'ecole nationale polytechnique que nous remercions en la personne de son directeur **Monsieur le Professeur S.E CHITOUR**

Nous adressons nos remerciements et notre gratitude a **Monsieur le professeur S.E. CHITOUR** pour avoir dirige ce travail, et pour les conseils dont il nous a fait part.

Que **Monsieur BOURKIZA**, charge de cours a l'ENP, qui a bien voulu presider le jury, ainsi que les membres du jury, **Madame W. YAICI**, chargee de cours a l'ENP, **Madame F. MEZIANE**, chargee de cours a l'ENP, trouvent ici l'expression de notre profonde gratitude.

Nous adressons nos remerciements a **Madame R. BOUALLOUCHE**, enseignante a l'ENP pour l'aide qu'elle nous a apportee au cours de ce travail, ainsi qu' a **Monsieur M. BENIDIR** et **Monsieur T. AHMED ZAID** pour leur aide precieuse.

Nous remercions tous les professeurs qui ont contribue a notre formation.

Que tous les camarades de notre promotion, trouvent ici l'expression de notre profonde amitie.

Enfin, que **Mr M. MENAD**, trouve ici l'expression de notre profonde gratitude pour l'aide qu'il nous a apportee.

SOMMAIRE



PARTIE THEORIQUE	
I-INTRODUCTION	1
I.1 DEFINITION	1
I.2 AVANTAGES ET INCONVENIENTS DE LA CRISTALLISATION	1
II-TERMINOLOGIE EN CRISTALLISATION	4
III-THERMODYNAMIQUE DE LA CRISTALLISATION	6
III.1 NOTIONS D'EQUILIBRE	6
III.2 L'EQUILIBRE SOLIDE LIQUIDE	10
IV-CINEMATIQUE DE LA CRISTALLISATION	12
IV.1 MECANISMES DE LA NUCLEATION	13
IV.1.1-DEFINITION DE LA NUCLEATION	13
IV.1.2 NUCLEATION PRIMAIRE	13
IV.1.3 NUCLEATION SECONDAIRE	14
IV.2 LA CROISSANCE DU CRISTAL	16
IV.2.1 LES MODELES DE CROISSANCE	18
IV.2.2 LES EFFETS DES IMPURETES ET DU SOLVANT	20
V-BILAN DE MATIERE ET DE CHALEUR	23
V.1 BILAN DE MATIERE	23
V.2 BILAN DE CHALEUR	25
VI-DIFFERENTS MODES DE CRISTALLISATION	27
VI.1 MODE 1-REFROIDISSEMENT INDIRECT	27
VI.2 MODE 2-CRISTALLISATION PAR REFROIDISSEMENT EVAPORATIF	27
VI.3 MODE 3-REFROIDISSEMENT ET SALAISSON HORS CRISTALLISATION	28
VI.4 MODE 4-SALAISSON HORS CRISTALLISATION	28
VII-DIFFERENTS TYPES DE CRISTALLISEUR	31
VII.1-CRISTALLISEUR A SUSPENSION CLASSIFIEE	31
VII.2-CRISTALLISEUR A DRAFT TUBE PARFAITEMENT AGITE	31
VII.3-CRISTALLISEUR A CIRCULATION FORCEE	32
VIII-PROCEDES INDUSTRIELS	34
VIII.1-EQUIPEMENTS EN COLONNE DE CRISTALLISATION	34
VIII.1.1-COLONNE EN ALIMENTATION EN BOUT	34
VIII.1.2-CRISTALLISEUR A ALIMENTATION CENTRALE	34
VIII.1.3-AUTRE TYPE DE COLONNE HORIZONTALE A ALIMENTATION CENTRALE	35
VIII.1.4-CRISTALLISEUR A TAMBOUR IMMERGE	35
IX-PRINCIPES DE LA CRISTALLISATION FRACTIONNEE	39
IX.1-CRISTALLISATION EN COLONNE	39
IX.2-CRISTALLISATION EN CASCADE	40

PARTIE EXPERIMENTALE

I-INTRODUCTION	
II-APPAREIL DE CRISTALLISATION FRACTIONNEE EN CASCADE	42
II.1-PRINCIPE DE L'APPAREIL REALISE ET UTILISE DANS LES MANIPULATIONS	42
II.2-DIMENSION DE L'APPAREIL DE CRISTALLISATION	43
II.3-DESCRIPTION DE L'APPAREIL	43
II.3.1-SYSTEME REFRIGERANT	43
II.3.2-COLONNE DESEPARATION	43
II.4-MODE OPERATOIRE	44
III-FRACTIONNEMENT D'UN BINAIRE	47
III.1-MODE OPERATOIRE	47
III.2-CONDITIONS OPERATOIRES	48
III.3-UTILISATION DE LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE (CPG)	48
III.3.1-RESULTATS OBTENUS PAR CPG	49
III.4-COURBE D'ETALONNAGE	51
III.5-CONCLUSION	54
IV-FRACTIONNEMENT D'UN TERNAIRE	55
IV.1-MODE OPERATOIRE	55
IV.2-CONDITIONS OPERATOIRES AVANT LA CRISTALLISATION	57
IV.3-CONDITIONS ET RESULTATS DE LA CHROMATOGRAPHIE	57
IV.3.1-RESULTATS OBTENUS PAR CPG	57
-INTERPRETATION	60
CONCLUSION	60
V-FRACTIONNEMENT DES NORMALES PARAFFINES	61
V.1-PREPARATION DES NORMALES PARAFFINES	61
V.2-IDENTIFICATION DU MELANGE OBTENU	66
V.3-ELIMINATION DES SUBSTANCES A POIDS MOLECULAIRES ELEVES PAR DISTILLATION ASTM	66
V.4-CONDITIONS ET RESULTATS DE L'ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE	67
-CONCLUSION	70
V.5-SEPARATION PAR CRISTALLISATION	71
V.5.1-MODE OPERATOIRE	71
V.5.2-CONDITIONS OPERATOIRES	71
V.5.3-RESULTATS OBTENUS APRES CRISTALLISATION	71
-INTERPRETATION	75
VI-FRACTIONNEMENT DES FRACTIONS PETROLIERES	79
VI.1-CARACTERISTIQUES DES FRACTIONS PETROLIERES	79
VI.2-SEPARATION PAR CRISTALLISATION	79
VI.2.1-MODE OPERATOIRE	79
VI.3-FRACTIONNEMENT DE LA FRACTION 35	81
VI.3.1-SEPARATION PAR CRISTALLISATION	81

VI.3.2-CONDITIONS OPERATOIRES	82
VI.3.3-CONDITIONS OPERATOIRES DE LA CHROMATOCAPHIE	82
VI.4 FRACTIONNEMENT DE LA FRACTION 39	87
VI.4.1 SEPARATION PAR CRISTALLISATION	87
VI.4.2-CONDITIONS OPERATOIRES AVANT LA CRISTALLISATION	87
VI.4.3-CARACTERISTIQUES DES SOUS FRACTIONS OBTENUES	87
VI.4.4-CONDITIONS OPERATOIRES DE LA CHROMATOGRAPHIE	88
VI.4 FRACTIONNEMENT DE LA FRACTION 44	94
VI.4.1 SEPARATION PAR CRISTALLISATION	94
VI.4.2-CONDITIONS OPERATOIRES	94
VI.4.3-CARACTERISTIQUES DES SOUS FRACTIONS OBTENUES	94
VI.4.4-CONDITIONS OPERATOIRES DE LA CHROMATOGRAPHIE	95
VI.4 FRACTIONNEMENT DE LA FRACTION 46	102
VI.4.1 SEPARATION PAR CRISTALLISATION	102
VI.4.2-CONDITIONS OPERATOIRES AVANT LA CRISTALLISATION	102
VI.4.3-CARACTERISTIQUES DES SOUS FRACTIONS OBTENUES	102
VII-FRACTIONNEMENT DU GAS-OIL	110
VII.1-CARACTERISTIQUES DU GAS OIL	110
VII.2-SEPARATION DU GAS OIL PAR CRISTALLISATION	110
VII.2.1-MODE OPERATOIRE	110
VII.2.2-CONDITIONS OPERATOIRES AVANT LA CRISTALLISATION	110
VII.2.3-CARACTERISTIQUES DES FRACTIONS OBTENUES	110
CONCLUSION	119
ANNEXE	
BIBLIOGRAPHIE	

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PARTIE THEORIQUE

J - INTRODUCTION

1.1 DEFINITION

La cristallisation est utilisée comme un processus de séparation dans la chimie inorganique industrielle et dans la production organochimique.

La cristallisation est encore employée pour la purification chimique intermédiaire, la récupération d'un produit et l'évacuation des produits indésirables.

Dans les systèmes de cristallisation, l'alimentation est une solution dans laquelle, le soluté est cristallisé par un ou une variété de processus.

Le processus de formation de la phase solide à partir d'une solution constitue la durée de la cristallisation et le bac dans lequel l'opération de cristallisation se produit est appelée cristalliseur.

La cristallisation se distingue des autres types d'opérations unitaires par le fait que la phase solide est régénérable, cette dernière se caractérise par une taille de distribution et une forme propre à elle.

L'état naturel de la phase solide est important puisque cela influence sur la pureté du produit ainsi que sur le rendement et la capacité du système à cristalliser.

1.2 AVANTAGES ET INCONVENIENTS DE LA CRISTALLISATION

* La cristallisation offre les avantages suivants:

1/ Le produit pur (soluté) peut être obtenu dans une première phase de séparation. Avec une surveillance continue, une pureté du produit dépassant les 95 % peut être obtenue dans une étape comprenant la cristallisation, la séparation et le lavage.

2/ La phase solide se forme puis elle est subdivisée en de particules distinctes.

* Les inconvenients majeurs de la cristallisation

1/ La purification de plus d'un compose n'est pas normalement atteinte dans une premiere etape.

2/ Le comportement d'une phase des systemes cristallises empêche la recuperation de tout le solute dans une seule etape; Cependant l'utilisation d'autres equipements afin d'enlever completement le solute du reste de la solution dans le cristalliseur, se voit necessaire.

* La cristallisation est une operation qui s'applique dans le cas où une technique de separation alternative n'est pas discernable.

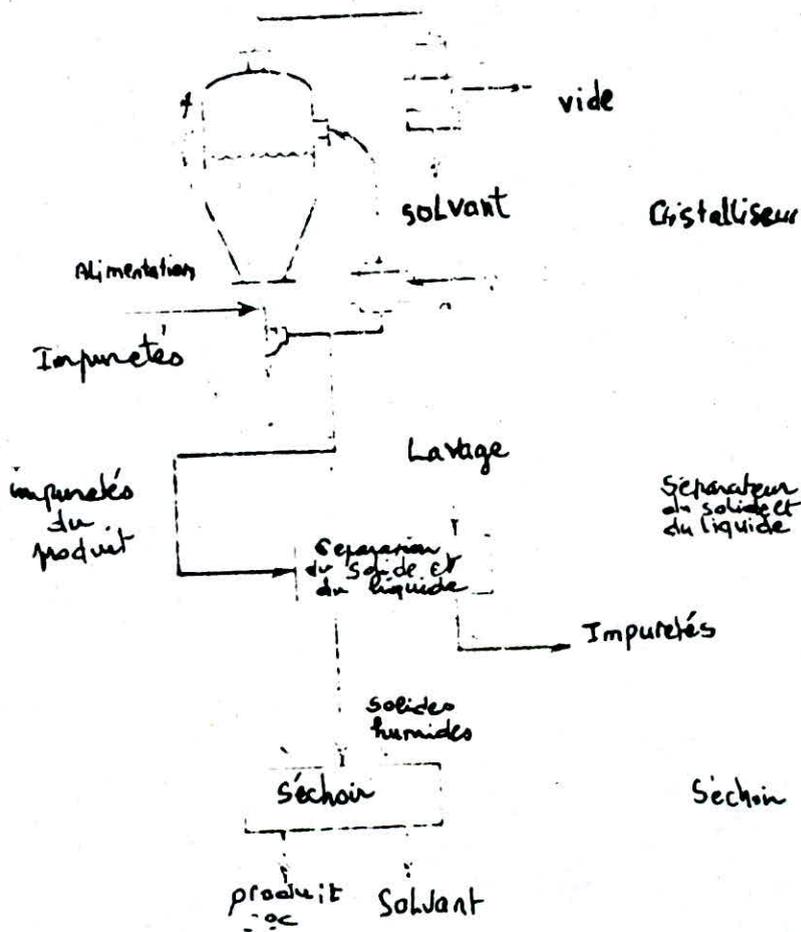
Le choix de la cristallisation sur la distillation comme technique de separation peut etre du aux points suivants:

1/ Le solute est sensible a la chaleur alors que la distillation exige des temperatures d'evolution elevees.

2/ Une basse volatilité existe entre le solute et ses contaminants ce qui entraine la formation d'azeotropes.

3/ Le produit desire a des formes particulieres par exemple, si le solute peut etre purifie a partir de la distillation, ce dernier doit être solidifie ce qui nous entraine a la cristallisation.

4/ La comparaison economique favorise la cristallisation car si la distillation nécessite des temperatures elevees et de l'energie, la cristallisation offre une alternative economique bien souvent plus interessante.



- Etapes de : cristallisation lavage et séchage d'un solide.

II - TERMINOLOGIE EN CRISTALLISATION

EUTECTIQUE D'UN BINAIRE:

Il s'agit de la localisation sur le diagramme des phases dans lequel la cristallisation simultanée du solvant et celle du soluté se rencontrent.

ETAT DU CRISTAL:

La forme du cristal qui résulte des différentes proportions croissantes des variations des faces du cristal.

CINETIQUE DE LA CRISTALLISATION:

Expression qui décrit la croissance du cristal et le taux de nucléation de la solution.

LE TEMPS DE DESURSATURATION:

Le temps moyen que la solution met dans le vase cristalliseur pour avoir un dépôt du soluté avant que la zone de sursaturation n'apparaisse.

LE TUBE DE DETACHEMENT:

C'est un dispositif inséré dans le cristalliseur pour introduire un débit axial uniforme de l'échantillon dans le cristalliseur.

LE TEMPS DE SEJOUR:

Le temps au bout duquel le contenu du cristalliseur est épuisé, si l'alimentation de la solution est arrêtée et le produit est conduit à une vitesse normale.

NUCLEATION HOMOGENE:

C'est une nucléation spontanée due à la sursaturation.

NUCLEATION HETEROGENE:

C'est une nucléation provoquée par une matière étrangère dans le liquide sursaturé.

ZONE METASTABLE:

C'est une zone sur le diagramme des phases dans lequel la nucléation spontanée homogène et hétérogène n'est pas immédiatement repérée alors que la croissance du cristal apparaît (figure 1).

DENSITE DE LA POPULATION:

Le nombre de fonctions de densite frequemment decrit comme le nombre de cristaux par unite de volume de la liqueur liquide par un increment de taille (nombre/cm³.um).

CLASSIFICATION DU PRODUIT:

Il s'agit d'un dispositif de classification qui entraine les gros cristaux puis les transforme en de petits.

NUCLEATION SECONDAIRE:

C'est la nucleation d'un liquide sursaturee provoquee directement ou indirectement par la presence de cristaux de la meme espece que le solute.

SOLUTION SOLIDE:

Elle est constituee quand des cristaux mixtes formes des substances isomorphes se cristallisent ensemble hors de la solution.

SURSATURATION:

C'est la disparition de la solution saturee due souvent a un refroidissement ou a l'evaporation du solvant.

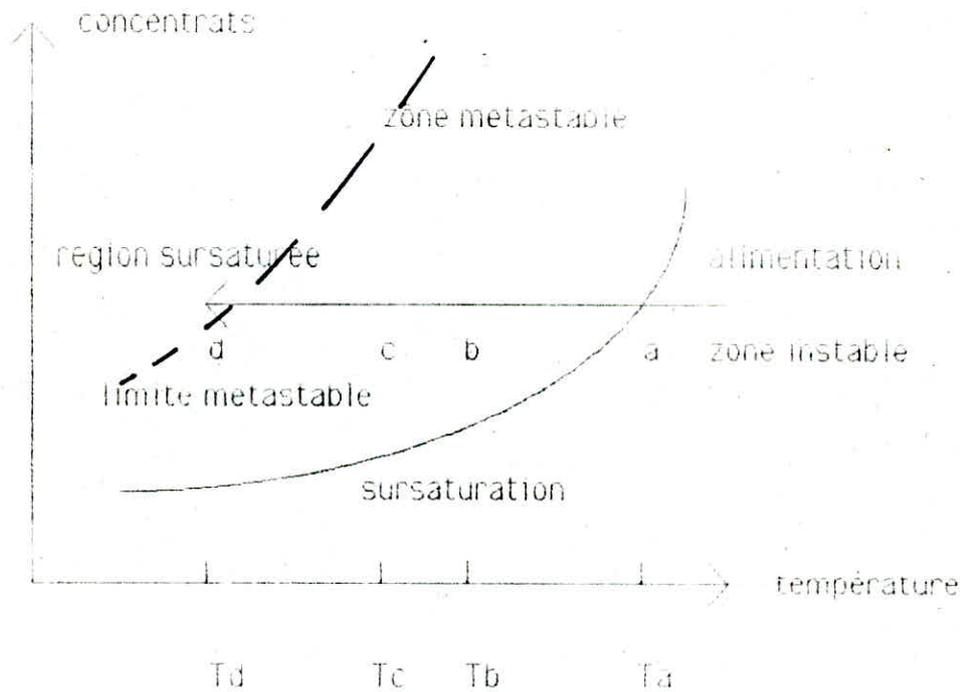


Figure n°1 SURSATURATION

La limite du metastable depend du taux de refroidissement, de la temperature, des impuretes et du degre d'agitation.

La phase d'equilibre (selection du solvant, proprietes thermiques et physiques)

Mode operationnel (pression, temperature, composition)

Type de cristalliseur (taux de vaporisation, taille du produit)

cinetiques

Modele fonctionnel (diametre, temps d'agitation, materiel, equipement auxiliaires)

Modele strategique du processus

III-THERMODYNAMIQUE DE LA CRISTALLISATION:

III.1 NOTIONS D'EQUILIBRE:

Un equilibre precis solide-liquide doit etre obtenu pour evaluer le processus de cristallisation et ceci pour les differentes raisons:

1/Empeche la possibilite d'un processus potentiel, ceci est determine si le solute pur peut etre cristallise a partir de la solution d'alimentation.

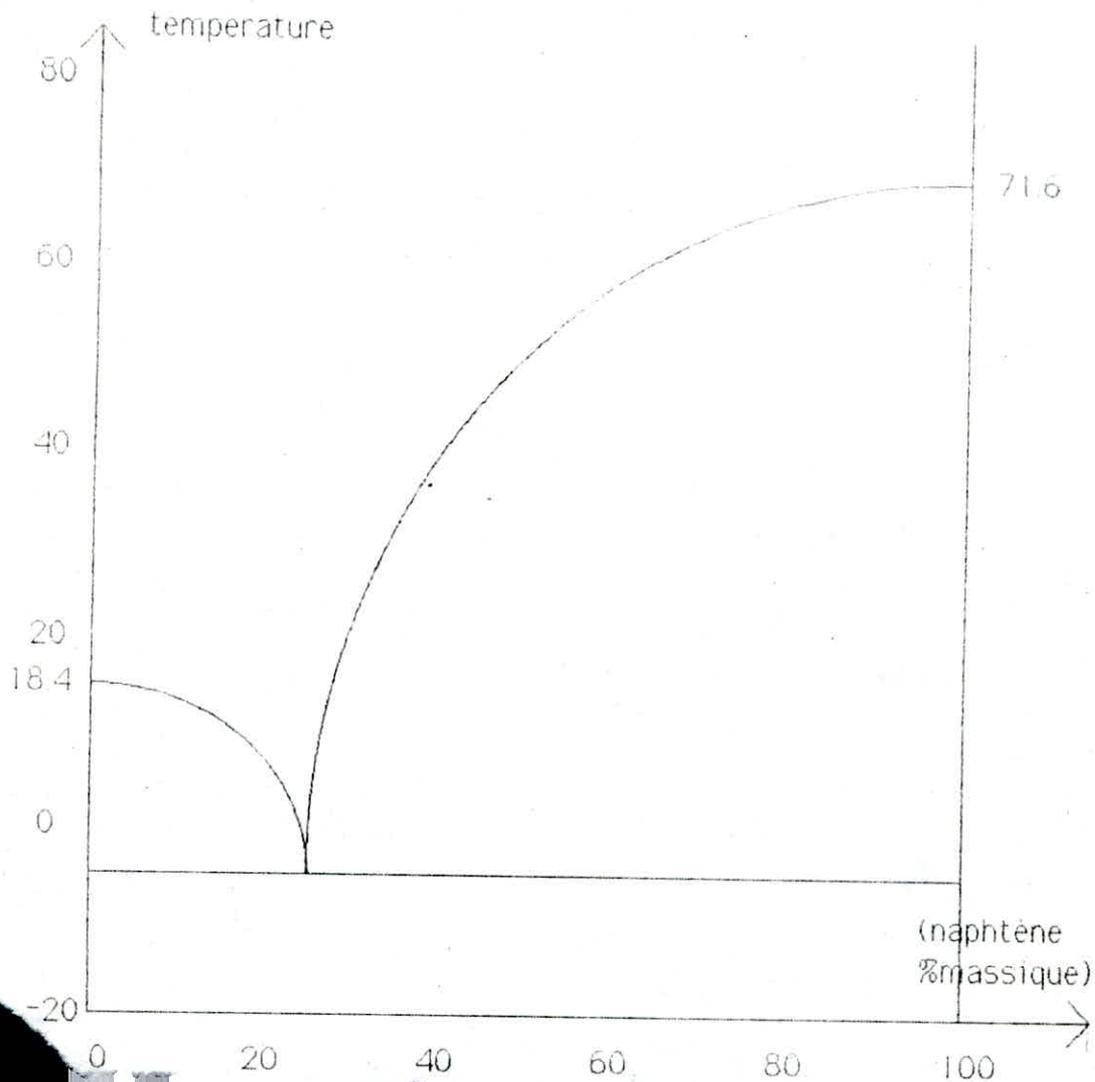
2/Determiner le meilleur solvant pour l'utiliser dans le processus si la solution de cristallisation est employee.

3/L'etablissement de la temperature et la pression pendant l'etape de l'operation de cristallisation ainsi que la composition du residu liquide libere du cristalliseur.

4/La determination du maximum du solute recupere. La composition de l'alimentation et la position de l'eutectique fixent le maximum du solute recupere.

Le diagramme de phase existe sous différentes formes. Le type de diagramme le plus commun est l'eutectique d'un binaire dans lequel l'élément solide pur est formé par refroidissement d'une solution insaturée jusqu'à ce que les cristaux apparaissent. Si le refroidissement est continu, le rendement de l'élément pur augmente. A la température eutectique les éléments solidifiés ainsi qu'une purification avancée ne soit pas normalement possible.

Et voici un type de système avec formation d'un eutectique (naphtalène-benzène).



Si le mélange X est refroidi, les cristaux du benzene se formeront.
Si le mélange Y est refroidi, les cristaux de naphtene se formeront.

Le point Z indique la position de l'alimentation d'un binaire, mélange des solides est forme au dessous de ce point.

Pour un certain nombre de systemes binaires, une fois refroidis n'inscrivent pas de depot d'au moins un de leur constituants dans un etat pur.

température

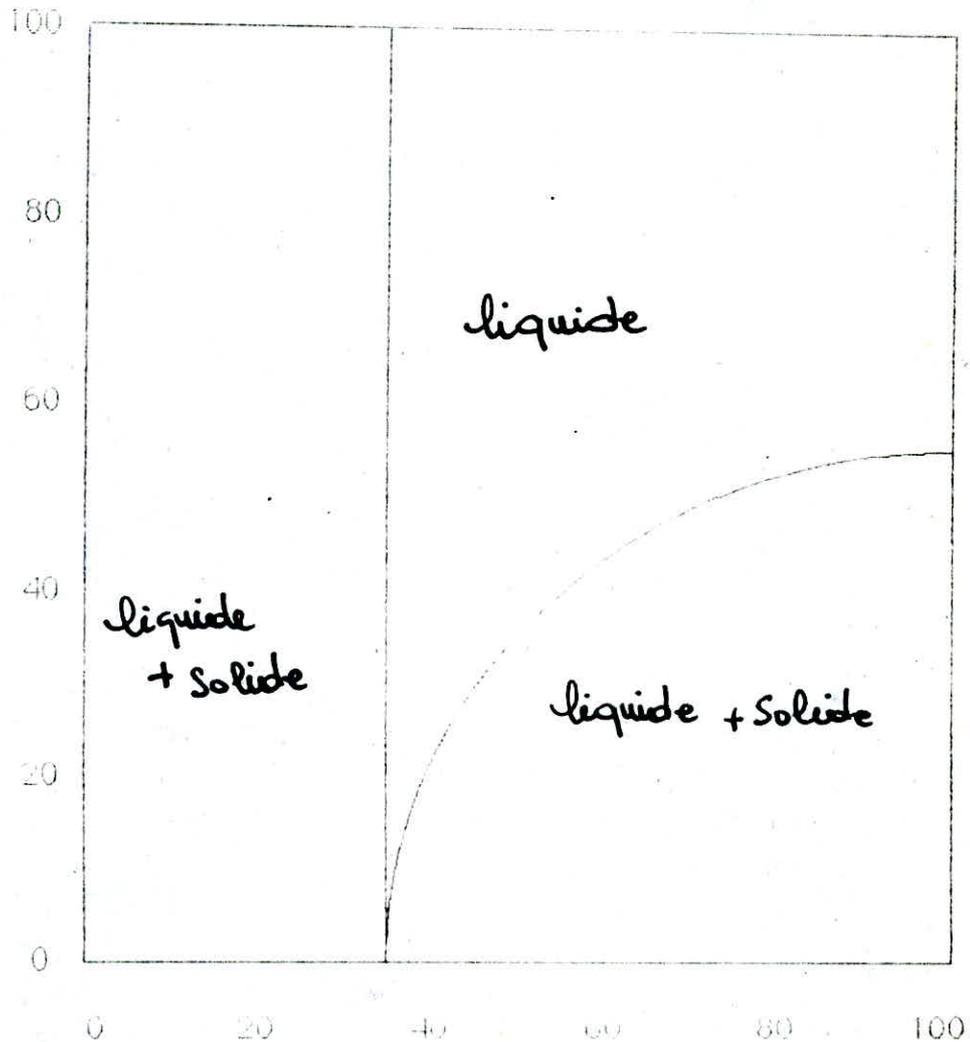


figure n°3 Données de solubilité pour des sels.

temperature

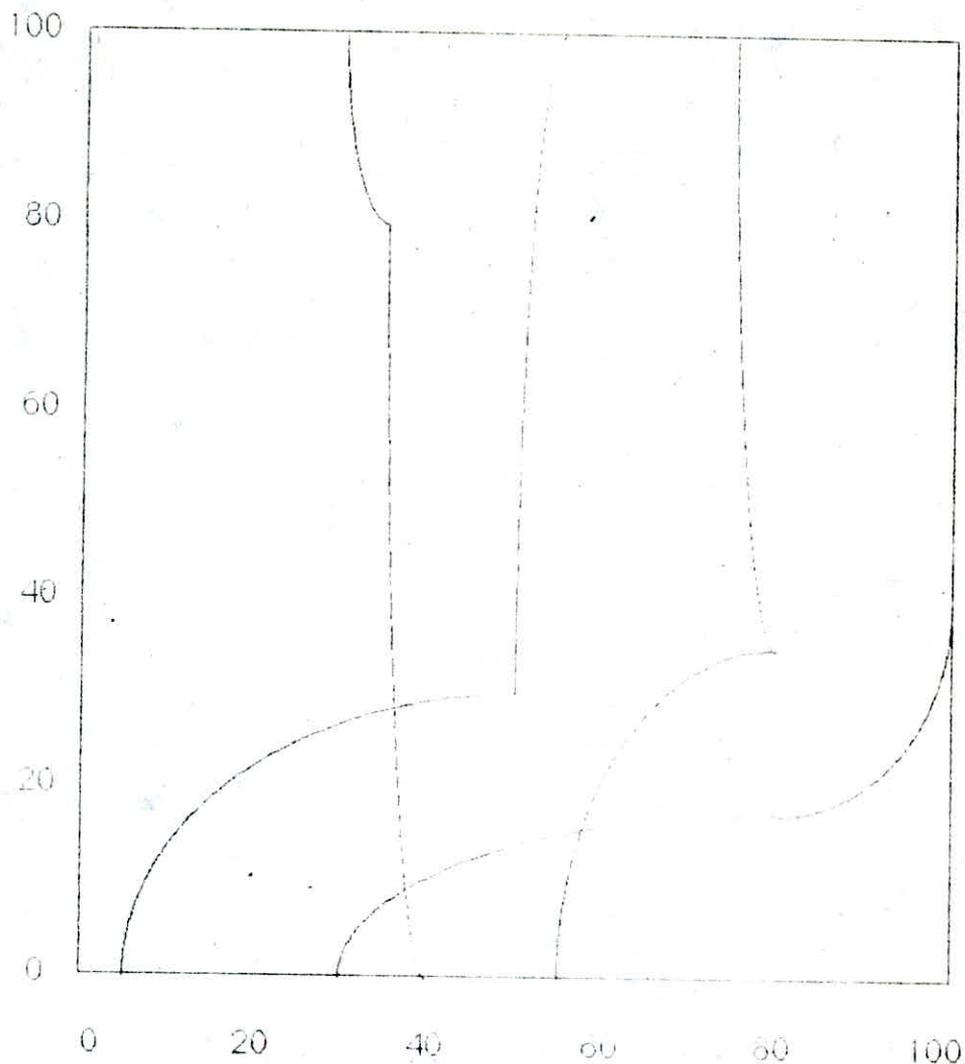


figure n° 3' : Donnees de solubilité pour des sels.

Les figures n°3 et n°3' montrent un type de diagramme de solubilité des solutions de différents sels dissouts dans de l'eau. La courbe du sel (NaCl) est à peu près verticale, elle indique une faible influence de la temperature sur la solubilité. La courbe du sulfate de sodium montre que la solubilité est inversement proportionnelle a la temperature quand cette dernière augmente. Par consequent le sulfate de sodium a tendance a supprimer l'echange de chaleur entre les surfaces ou la chaleur est ajoutée aux solutions saturees de ces systemes.

III.2 L'EQUILIBRE SOLIDE - LIQUIDE:

Le point auquel les solides peuvent se dissoudre dans les liquides varie énormément. Dans certains cas le solute solide peut former une solution a concentration elevee et dans d'autres la solubilité est a peine detectee.

La relation fondamentale pour qu'un equilibre existe entre deux phases est:

$$f(\text{solide pur}) = f(\text{solute dans la solution}) \quad (1)$$

$$\text{ou } f(\text{solide pur}) = y \cdot x \cdot f^0 \quad (2)$$

ou:

f : fugacite.

x : solubilité (fraction molaire) du solute dans le solvant.

y : coefficient d'activite de la phase liquide.

f^0 : l'etat de reference de la la fugacite dans laquelle y se rapporte.

La solubilité peut etre donc definie comme suit:

$$x = f / (y \cdot f^0) \quad (3)$$

Par consequent la solubilité depend du coefficient d'activite et du rapport des deux fugacites. Il convient alors de definir l'etat de reference de la fugacite (du solute) comme une fugacite d'un solute pur.

$$\ln \left(\frac{f(\text{solide pur})}{f^0} \right) = D_{hf} / RT \cdot (T / T_m - 1) \quad (4)$$

ou:

D_{hf} : enthalpie de fusion.

T_m : temperature de fusion de la substance pur.

T : temperature du systeme.

Les termes correctifs associes aux differences entre les chaleurs specifiques du liquide et celles du solide sont negligees.

En substituant l'equation (4) dans l'equation (3), la relation de solubilité sera definie comme suit:

$$\ln(y \cdot x) = D_{hf} / RT \cdot (T / T_m - 1) \quad (5)$$

Si la solution est assimilée à une solution idéale il existe $\gamma=1$ et l'équation (5) devient:

$$\ln(x) = \frac{D_{hf}}{RT} \left(\frac{T}{T_m} - 1 \right) \quad (6)$$

L'équation (6) est souvent contributive à la relation de VANTHOFF.

Pour utiliser cette équation afin de calculer la solubilité du soluté pour une solution idéale, il suffit de connaître seulement D_{hf} et T_m .

L'intérêt majeur de l'utilisation de cette équation est que la solubilité ne dépend pas de la nature du solvant mais seulement des propriétés du soluté.

Une autre équation est utilisée fréquemment pour des systèmes idéaux, elle utilise les constantes cryoscopiques obtenues empiriquement pour une large variété de matériel dans l'AMERICAN PETROLIUM INSTITUTE.

$$\ln(1/x) = A(T_m - T) \{ 1 + B(T_m - T) \} \quad (7)$$

où les constantes A et B sont retrouvées à l'aide de l'équation:

$$A = \frac{D_{hf}}{R \cdot T_m^2} \text{ et } B = \frac{1}{T_m} \left(\frac{D_{Cp}}{2 \cdot D_{hf}} \right) \quad (8)$$

IV - CINETIQUE DE LA CRISTALLISATION:

Les phénomènes cinétiques qui influent sur la distribution de la taille des cristaux sont:

*La nucléation.

*La croissance.

La force qui conduit ces deux phénomènes est la sursaturation.

Il est évident que la sursaturation est une variable clef dans les taux de nucléation et de croissance. La dépendance de ces taux sur la sursaturation est affectée par un mécanisme à travers lequel le processus intervient et la figure n°4 nous montre l'influence de la sursaturation sur la nucléation et la croissance, cette figure nous montre que les cinétiques de la croissance et de la nucléation secondaire ne dépendent pas tellement de la sursaturation ce qui n'est pas le cas de la nucléation primaire où la sursaturation exerce une large influence.

Le choix du cristalliseur pour produire la distribution de la taille du cristal désirée, exige des données cinétiques qui quantifient la relation de la nucléation et d'autres variables externes contrôlées.

Comme c'est le cas de tous les phénomènes cinétiques, le premier concept à maîtriser est la force conductrice d'un processus. Et dans d'autres cas, la force conductrice pour la nucléation et la croissance est représentée par la sursaturation, mais cela n'est pas clair comme définition de la sursaturation.

A cet effet GARSIDE cita des analyses qui ont conduit à la conclusion suivante: la force conductrice la plus appropriée pour la croissance du cristal est donnée par les possibilités:

1/La différence entre la concentration du soluté et celle à l'équilibre $C - C^*$

2/La différence entre la température du système et celle à l'équilibre $T - T^*$

3/Le rapport de la concentration du soluté sur celle à l'équilibre C / C^*

4/Le rapport de la différence entre la concentration du solute et celle à l'équilibre sur la concentration à l'équilibre

$$S = (C - C^*) / C^*$$

ou:

C : Concentration du solute.

C* : Concentration du solute à l'équilibre.

T : Temperature du systeme.

T* : Temperature du systeme à l'équilibre.

IV.1-MECANISMES DE LA NUCLEATION:

IV.1.1-DEFINITION DE LA NUCLEATION:

En cristallisation, la nucleation est la formation de la phase solide à partir d'une phase liquide. Le processus differe de la croissance du fait qu'un nouveau cristal se forme à partir d'un transfert du liquide au solide.

Dans la croissance, le solide est depose sur un cristal existant deja.

Du fait que la nucleation soit un phenomene de formation du cristal, la nucleation etablit le caractere du processus de cristallisation ce qui represente l'element le plus critique dans l'operation de distribution du cristal.

IV.1.2-NUCLEATION PRIMAIRE:

La theorie classique de la nucleation est basee sur les mecanismes homogenes et heterogenes, les deux font appel à la formation à travers un processus de combinaison sequentielle des constituants unis qui forment le cristal.

Ces mecanismes sont consideres comme nucleation primaire car les cristaux existants ne jouent pas le rôle dans la nucleation. Les mecanismes homogenes et heterogenes necessitent une sursaturation relativement élevée pour qu'ils se produisent et montrent une grande dependance de la sursaturation.

Ces facteurs souvent conduisent à une production excessive dans les systemes ou le mecanisme de la nucleation primaire sont importantes.

La théorie de la nucleation primaire a été annoncée par MULLIN en donnant l'expression suivante:

$$B_0 = A \cdot \exp\left(\frac{-16 \cdot \pi \cdot \sigma^3 \cdot v^{*2}}{3 \cdot K^3 \cdot T^3 \cdot \ln[(S+1)^2]} \right) \quad (9)$$

ou

$\pi = 3.14$.

K : constante de BOLTZMAN.

σ : surface énergétique par unité de surface.

v : volume molaire.

A : constante.

A noter que cette équation peut être simplifiée du fait que S soit souvent très inférieur à 1, donc $\ln(S+1)$ est proche de S .

D'où

$$B_0 = A \cdot \exp\left(\frac{-16 \cdot \pi \cdot \sigma^3 \cdot v^{*2}}{3 \cdot K^3 \cdot T^3 \cdot S^2} \right) \quad (10)$$

Les variables importantes affectant les taux de la nucleation primaire sont l'énergie superficielle, température T et la sursaturation S .

L'influence de la sursaturation sur le taux de nucleation est spécialement important du fait qu'une petite variation de la sursaturation entraîne des changements énormes sur le taux de nucleation.

IV.1.2-NUCLEATION SECONDAIRE:

La nucleation secondaire est la formation de nouveaux cristaux comme résultat de la présence des cristaux du soluté; D'autres part, les cristaux du soluté doivent être présents pour que la nucleation secondaire ait lieu. GARSIDE et DAVEY et LARSON apportent d'excellentes informations sur ce sujet.

Plusieurs caractéristiques de la nucleation secondaire la rendent plus importante que la nucleation primaire dans les cristalliseurs industriels.

Premièrement, les cristalliseurs continus possèdent des cristaux dans le magma qui peuvent participer dans les mécanismes de la nucleation secondaire.

Deuxiement, pour être opératifs, les mécanismes de la nucléation secondaires doivent se réaliser facilement dans la plupart des cristalliseurs industriels.

Finalement, la plupart des cristalliseurs sont opérationnels dans des régimes à faible saturation où la croissance des cristaux est régulière et le produit résultant est pur; La faible sursaturation peut supporter la nucléation secondaire mais pas la nucléation primaire donc la nucléation secondaire devient prédominante dans ce cas.

La nucléation secondaire peut apparaître comme résultat de plusieurs mécanismes ayant été identifiés et observés dans des systèmes sélectionnés qui comprennent la production initiale et la nucléation par contact.

La reproduction initiale résulte de l'immersion des grains de cristaux dans la solution sursaturée et ceci est dû à un déplacement de petits cristaux qui sont formés sur la surface des cristaux durant le séchage. Bien que ce mécanisme soit important dans la cristallisation continue, il peut avoir un impact sur l'opération des cristalliseurs (seeded batch cristalliseurs). GIRDIAMI et ROUSSEAU démontrent les effets de plusieurs différents processus sur les taux de nucléation causés par la reproduction initiale.

La nucléation par contact résulte des collisions des cristaux entre eux. On peut noter que l'énergie de collision pour la nucléation par contact est faible et ne résulte pas nécessairement dans une dégradation macroscopique du cristal en contact.

Les principaux facteurs qui influent sur la nucléation par contact sont:

- Type, géométrie et volume du cristalliseur.
- Type et arrangement de la pompe ou de l'agitateur.
- Paramètres opératoires.
- Propriétés physiques de la solution et des cristaux.
- Sursaturation et cinétique de la croissance.

IV.2-LA CROISSANCE DU CRISTAL:

Les taux de croissance du cristal peuvent être exprimés de différentes façons, comme le taux d'avance linéaire d'une face individuelle du cristal ou comme le changement dans les caractéristiques des dimensions du cristal ou encore comme le taux de changement dans la masse du cristal.

Cependant, il est souvent convenable d'utiliser la méthode de mesure comme expression de base du taux de croissance.

Dans certains cas, l'analyse du processus de cristallisation exige le taux de croissance pour être définie d'une façon spécifique par exemple, l'utilisation du bilan de population pour décrire la distribution de la taille du cristal exige que le taux de croissance soit défini comme un taux de changement de dimension caractéristique.

L'étude des cinétiques de croissance d'un seul cristal comprend le taux d'avance d'une face individuelle du cristal ou le taux de changement dans la taille du cristal associée au fait qu'il est associé à une solution sursaturée.

Le taux d'avance d'un seul cristal peut être quantifié par l'observation de la face à travers l'oculaire calibré d'un microscope optique.

En utilisant cette procédure, il est possible d'examiner la structure de l'avancement de la face du cristal et peut être pour isoler les cinétiques de la réaction à la surface à partir des cinétiques du transfert de masse.

Un autre avantage de ces systèmes est qu'il est possible d'examiner les cinétiques de la croissance du cristal sans intervention de processus compliqués comme c'est le cas de la nucléation.

Souvent les études du magma d'un multicristal comprennent l'examen du taux de changement de la dimension caractéristique du cristal ou le taux d'augmentation dans la masse du cristal par exemple, la seconde dimension la plus large est mesurée par des analyses par tamis.

Le volume et les facteurs de forme de la surface sont définis par l'équation:

$$V_c = K_v \cdot L^{**3} \quad (11)$$

$$A_c = K_a \cdot L^{**2} \quad (12)$$

où:

V_c et A_c sont le volume et la surface du cristal respectivement.

K_v et K_a sont les facteurs de forme du volume et de surface respectivement.

L est la dimension caractéristique du cristal.

Si on suppose que le diamètre sphérique équivalent L_s est calculé.

Soit L_c la longueur limite du cristal et K_{vs} et K_{vc} sont les facteurs de formes en volume pour une sphère et un cube respectivement.

Si le volume du cristal est le même donc:

$$V_c = K_{vs} \cdot L_s^{**3} = K_{vc} \cdot L_c^{**3} \quad (13)$$

$$L_c = ((K_{vs} / K_{vc})^{**1/3}) \cdot L_s \quad (14)$$

Si $K_{vs} = \pi/6$ et $K_{vc} = 1$, la relation numérique entre ces deux dimensions est déterminée à partir de la dernière équation.

Si le taux de variation de la masse du cristal dM_c/dt est mesuré, la quantité peut se rapporter aux taux de variation des dimensions caractéristiques du cristal par l'équation:

$$\begin{aligned} dM_c/dt &= (d(fc \cdot K_v \cdot L^{**3}))/dt \\ &= 3 \cdot fc \cdot K_v \cdot L^{**2} \cdot (dL/dt) \end{aligned} \quad (15)$$

où:

fc : masse volumique du cristal.

$$\text{Si } K_a = A_c/L^{**2} \quad (16)$$

et

que G soit défini comme dL/dt .

$$dM_c/dt = 8 \cdot fc \cdot (K_v/K_a) \cdot A_c \cdot G \quad (17)$$

Dans le magma des systèmes multicristaux, les cinétiques de croissance deviennent difficiles à isoler des autres phénomènes, bien que les analyses combinées pour rendre performants les cristalliseurs agités, apportent un point réaliste du processus actuel qui se produit dans un cristalliseur; il s'agit des cinétiques de la nucléation et de la croissance qui sont mesurées simultanément et cependant dans les mêmes conditions du processus.

IV.2.1-LES MODELES DE CROISSANCE:

Au moins deux résistances contribuent à la détermination des cinétiques de la croissance. Le taux des processus auxquels ces résistances s'intègrent ou s'incorporent à l'unité cristalline sur la surface du cristal et au transport moléculaire d'une unité de la solution voisine à la face du cristal.

De nombreux modèles ont été proposés pour décrire les cinétiques de la réaction à la surface. Parmi lesquels, des modèles qui assurent la croissance des cristaux par couches et d'autres qui considèrent que la croissance s'obtient par un mouvement continu par degré. Chaque modèle résulte d'une relation spécifique entre le taux de croissance et la sursaturation, mais aucun ne peut être utilisé pour des prédictions prioritaires des cinétiques de la croissance. De tels modèles peuvent donner certaines explications comme par exemple expliquer l'influence de certains processus variables sur la croissance.

Le modèle utilisé pour décrire la croissance des cristaux par couches est connu comme le trivo-step process car:

1/La formation de nucléon à deux dimensions sur la surface.

2/Diffusion du soluté à partir du nucléon à deux dimensions à travers la surface.

C'est a partir de la theorie de la nucleation mononucleaire a deux dimensions que la croissance est reliee a sursaturation par l'equation suivante:

$$G = C1 \cdot h \cdot A \cdot [\ln(1+S)]^{1/2} \cdot \exp[-C2/((T^{**2}) \cdot \ln(1+S))] \quad (18)$$

ou:

C1 et C2 sont des constantes qui dependent du systeme.

h : la hauteur du nucleon.

A : la surface.

S et T sont deja defini (sursaturation et temperature du systeme).

La theorie polynucleaire a deux dimensions nous donne l'equation suivante:

$$G = (C3/((T^{**2}) \cdot \ln[1+S])) \cdot \exp[-C2/((T^{**2}) \cdot \ln[1+S])] \quad (19)$$

ou:

C3 : constante qui depend du systeme.

Si la formation de nucleons a deux dimensions ainsi que la propagation de la surface de la couche sont importantes dans la premiere determination du taux de croissance, l'equation suivante peut etre derivee.

$$G = C4 \cdot (S^{**}(2/3)) \cdot (\ln[1+S]) \cdot \exp[-C2/((3 \cdot T^{**2}) \cdot \ln[1+S])] \quad (20)$$

ou:

C4 est une constante.

Les equations (18), (19) et (20) peuvent etre simplifiees considerablement en supposant que dans la plupart des systemes, la quantite S est tres inferieure a 1. Dans ce cas $\ln(S+1)$ est proche de S.

De ce fait le taux de croissance a partir de la theorie mononucleaire a deux dimensions peut s'ecrire comme suit:

$$G = C1 \cdot h \cdot A \cdot (S^{**}(1/2)) \cdot \exp[-C2/((T^{**2}) \cdot S)] \quad (22)$$

Pour la theorie de la nucleation polynucleaire a deux dimensions on ecrit:

$$G = (C3/(T^{**2} \cdot S^{**}(3/2))) \cdot \exp[-C2/(T^{**2} \cdot S)] \quad (23)$$

On a aussi:

$$G = C4 \cdot (S^{**}(5/6)) \cdot \exp[-C2/(T^{**2} \cdot S)] \quad (24)$$

L'avantage dans cette théorie de dislocation énoncée par BURTON, CABRERA et FRANK et se réfère souvent à la théorie BCF, montre que l'influence de la sursaturation sur le taux de croissance peut varier à partir d'une relation parabolique à faible sursaturation et comme relation linéaire pour une sursaturation élevée.

BCF :

Dans la théorie BCF, le taux de croissance est donnée par l'équation suivante:

$$G = C'(e^*S^{**2}/\text{Sig}m_s) \cdot \text{Tanh}(\text{Sig}m_s/(e^*S)) \quad (25)$$

ou:

e^* : activité de la dislocation.

$\text{Sig}m_s$: quantité qui dépend du système, elle est inversement proportionnelle à la température.

La relation entre le taux de croissance et la sursaturation est linéaire si le rapport $\text{Sig}m_s$ sur e^*S est faible, cette relation devient parabolique quand ce rapport devient important et ceci s'explique par le fait que $\text{tanh}(x)$ est proche de 1 quand x est grand (sursaturation faible), et $\text{tanh}(x)$ est proche de x , quand x est faible (sursaturation élevée). Il est possible donc d'observer les variations dans la dépendance du taux de croissance sur la sursaturation pour des systèmes cristal-solvant.

IV 2.2-LES EFFETS DES IMPURETES ET DU SOLVANT:

La présence des impuretes peut alterer subsentiellement les taux de croissance des matériaux. L'alteration la plus courante est celle qui fait que les taux de croissance diminuent.

Il est toujours considéré que les impuretes doivent être moléculairement similaire au solvant afin d'avoir un impact sur la croissance du cristal. Cependant, les impuretes avec une faible similarité avec des espèces cristalliseurs ont été observées pour réduire les taux de croissance. Ceci peut être dû à ce que des complexes à structures similaire ont été formés entre l'impureté et le solvant ou d'autres espèces dans la solution, mais de tels cas sont difficiles à identifier car l'augmentation des impuretes dans un système cristalliseur résulte souvent dans un taux de croissance réduit, il est rare qu'une solution d'alimentation ne soit contaminée.

Un autre effet important associe a la presence des impuretes, s'agit de celui qui peut changer la nature du cristal. Ce type d'alteration résulte des changements aleatoires dans les taux de croissance des différentes faces du cristal. DAVEY signal le role des impuretes dans le contexte general de la modification dans la nature.

Le mecanisme par lequel il y'a des effets des impuretes sur le taux de croissance du cristal est celui qui implique l'adsorption de ces impuretes sur la surface du cristal.

Une fois localisee sur la surface, l'impurete forme une lisiere empechant le transfert du solute de la solution du cristal. Ce modele a été utilise pour relier le taux de croissance du cristal a la concentration de l'impurete de la solution a travers une adsorption isotherme.

Un autre concept de l'impact de l'impurete sur le taux de croissance est celui qui s'integre a la structure du cristal, et ceci conduit a deux effets deteriorants: la production du taux de croissance et la production d'un produit impur.

Le solvant dans lequel une matiere est cristallisee peut influencer la nature du cristal et le taux de croissance.

BOURNE décrit les effets du solvant de deux façons:

les effets du solvant sur le transfert de masse du solute a travers un ajustement dans la viscosite, densite et diffusivite; le second concerne la structure de l'interface entre le cristal et le solvant.

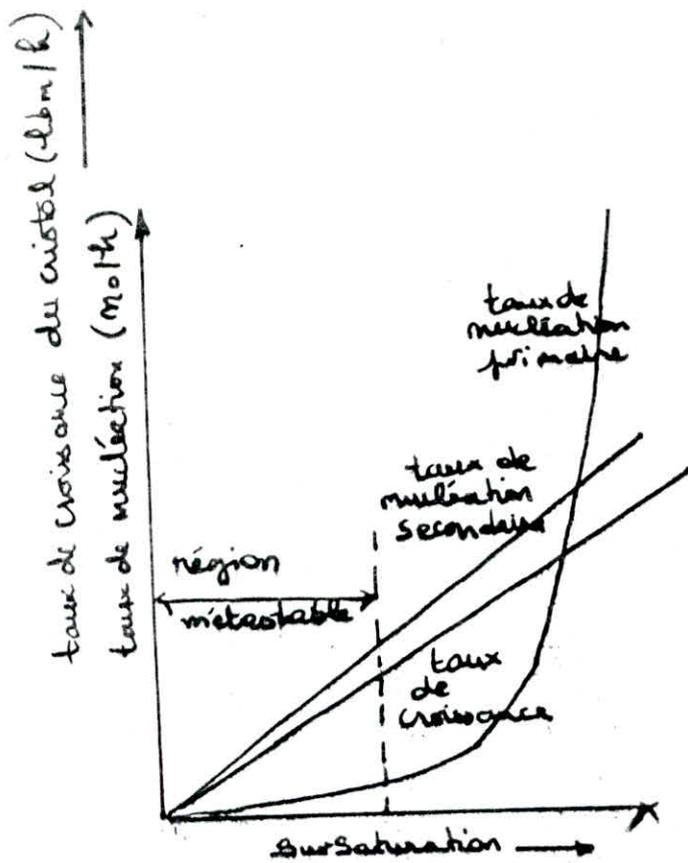
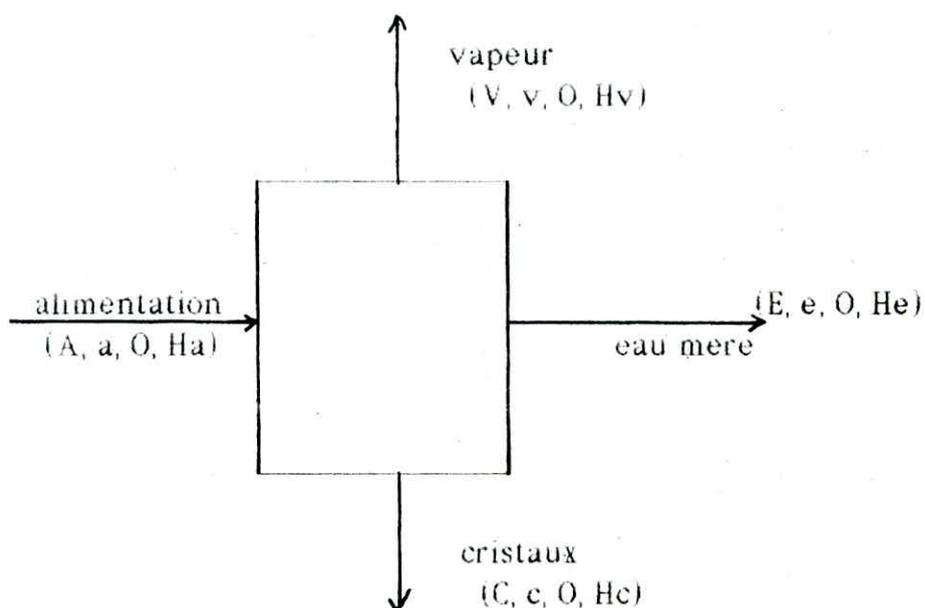


fig N° 34 - Influence de la sur-saturation sur la croissance et sur le taux de nucléation

V - BILAN DE MATIERE ET DE CHALEUR:

V.1-BILAN DE MATIERE:

Pour calculer, pour une charge donnée la quantité de cristaux formée, ayant une teneur en soluté, dans des conditions données, il faut établir et résoudre le bilan de matière de l'installation. Considérons un cristalliseur alimenté en solution binaire, fonctionnant en continu, ou discontinu produisant des cristaux solvates ou non une liqueur mère et des vapeurs.



ou:

- A : masse totale, ou débit massique de l'alimentation.
- E : masse totale, ou débit massique de la liqueur mère.
- V : masse totale, ou débit massique des vapeurs.
- C : masse totale, ou débit massique des cristaux.
- a : titre massique du soluté dans l'alimentation.
- e : titre massique du soluté dans la liqueur mère.
- v : titre massique du soluté dans les vapeurs.
- c : titre massique du soluté dans les cristaux.
- M : masse molaire du soluté.

H_a : enthalpie massique de l'alimentation.
 H_c : enthalpie massique des cristaux.
 H_e : enthalpie massique de la solution saturée.
 H_v : enthalpie massique de la vapeur émise.
 O : température de cristallisation.

On définit le rendement théorique de la cristallisation par la relation suivante:

$$Y = \frac{\text{masse des cristaux formés}}{\text{masse totale du soluté dans la solution}} = \frac{C}{C_0}$$

$$\text{Mais } C = \frac{M}{(M \cdot n) \cdot S}$$

ou: M : masse molaire du soluté.
 S : masse molaire du solvant.
 n : nombre de moles du solvant de cristallisation.

Si les cristaux ne contiennent pas d'eau on aura:

$$C_0 = A \cdot a / \cancel{A} \quad \text{A} \cdot a$$

D'où:

$$C_0 = \frac{A \cdot a \cdot (M \cdot n) \cdot S}{M}$$

De là, on écrit le bilan de matière d'une façon générale:

$$\begin{aligned}
 A &= V + E + C \\
 a \cdot A &= v \cdot V + e \cdot E + c \cdot C
 \end{aligned}$$

Dans le cas simple où il n'y a pas de vapeur émise nous avons:

$$A = E + C$$

$$\implies C = \frac{A \cdot (a - e)}{c - e}$$

$$aA = e \cdot E + c \cdot C$$

Et si de plus, les cristaux ne contiennent pas d'eau occluses alors:

$$R = \frac{(a - e) \cdot M}{(c - e) \cdot a \cdot (M - n \cdot S)} \quad \times$$

Dans le cas général, il faut résoudre le bilan de matière général pour pouvoir calculer C et R.

V 2-BILAN DE CHALEUR:

Le bilan permet de calculer la quantité de chaleur mise en jeu, d'où de déduire le débit du fluide réfrigérant et le dimensionnement de l'appareil.

On note:

q : quantité, ou flux de chaleur mis en jeu.

T_a : température de l'alimentation.

T_{cris} : température de cristallisation.

$(DH)_{cris}$: chaleur de cristallisation.

$(DH)_{diss}$: chaleur de dissolution.

$(DH)_{dil}$: chaleur de dilution.

Pour une quantité donnée $(DH)_{cris} = -(DH)_{diss}$ or par définition $(DH)_{diss}$ c'est la quantité de chaleur absorbée lors de la dissolution d'une masse unitaire de soluté dans un grand excès de solvant.

Cependant pour une dilution non infinie, il faut considérer $(DH)_{dil}$.
Donc en général nous avons:

$$0 < (DH)_{dil} \ll (DH)_{diss}$$

Donc, nous pouvons négliger $(DH)_{dil}$ et dans la pratique industrielle, on a souvent $(DH)_{cris} = -(DH)_{diss}$.

Mais cet écart est une masse de sécurité dans le calcul du dimensionnement de l'appareil et des débits utilisés.

D'où l'équation du bilan de chaleur est donnée par:

$$A \cdot H_a = C \cdot H_c + E \cdot H_e + V \cdot H_v + q$$

Or:

$$A = V + E + C$$

Donc:

$$q = C \cdot (H_a - H_c) + E \cdot (H_a - H_e) + V \cdot (H_a - H_v).$$

Où:

$$H_a - H_e = C \cdot (T - 0).$$

C : capacité thermique massique moyenne, de la solution.

$H_a - H_e$: chaleur massique de dissolution.

Ceci permet de calculer q, le flux de chaleur à évacuer, d'autant plus que cela nous permettra de calculer la surface totale de refroidissement S car :

$$q = K * S * (T_{ref} - T_{mag}).$$

avec:

K : coefficient de transmission de chaleur du type du cristalliseur choisi.

T_{ref} : température du fluide réfrigérant.

T_{mag} : température du magma de cristallisation.

VI - DIFFERENTS MODES DE CRISTALLISATION:

MODE 1 : REFROIDISSEMENT INDIRECT

Caracteristiques operationnelles:

L'alimentation entre avec une haute température de saturation qui sera maintenue dans le cristalliseur puis refroidi dans un tube enveloppé (shell and tube) pour supprimer la chaleur de cristallisation.

Avantages:

L'opération et le contrôle sont simples. Ce type de cristallisation ne nécessite pas un équipement coûteux.

La récupération du produit est fixée par la composition de l'alimentation et par la température maintenue à l'intérieur du cristalliseur.

Inconvénients:

Des précautions sont envisagées pour prévoir l'encrassement des surfaces de refroidissement en maintenant de faibles différences de température du réfrigérant à travers les surfaces de refroidissement. Si des entassements rigoureux sont anticipés, la surface d'échange de chaleur peut être nécessaire pour assurer la rentabilité de l'opération.

MODE 2 : CRISTALLISATION PAR REFROIDISSEMENT EVAPORATIF

Caracteristiques operationnelles:

L'alimentation entre avec une haute température de saturation qu'elle sera maintenue dans le cristalliseur. La température du cristalliseur, la récupération du produit est réglée par un contrôle du vide.

La chaleur de cristallisation et la chaleur sensible à l'alimentation sont supprimées par évaporation et condensation du solvant. Le condensat peut être soit évacué, soit recyclé.

Avantages:

Aucun excès de chaleur n'est exigé dans ce mode d'opération et le condensat peut être recyclé pour laver le fond de la paroi afin de contrôler la formation des encrustations.

Inconvénients:

La concentration du liquide à cristalliser et le rendement en produit sont fixes par les contraintes du bilan de chaleur et de matière.

MODE 3 : REFROIDISSEMENT ET SALAISSON HORS CRISTALLISATION

Caractéristiques opérationnelles:

La température de la vapeur saturante de l'alimentation est plus élevée que celle maintenue dans le cristalliseur d'où un refroidissement adiabatique apparaît. Aussi, une chaleur externe est ajoutée pour évaporer le solvant et précipiter le soluté ajouté.

Avantages:

La densité du liquide à cristalliser ainsi que le rendement peuvent être contrôlés à certain degré par ajustement avec la chaleur externe.

Inconvénients:

L'échange de chaleur externe ou interne ainsi que le système à vide sont exigés.

MODE 4 : SALAISSON HORS CRISTALLISATION

Caractéristiques opérationnelles:

La température du cristalliseur est contrôlée par le niveau du vide et le rapport du nonsolvant sur l'alimentation. Le reflux condenseur est utilisé normalement pour supprimer la chaleur par condensation du solvant.

Avantages:

Le système est réalisable pour l'opération. Les encrustations sont minimisées du fait que les surfaces chaudes et froides sont éliminées et l'évaporation est minimale.

Inconvénients:

Un composé ajouté doit être séparé à partir de l'ensemble des vapeurs liquifiées et recyclées. Cette technique est limitée du fait que le nonsolvant doit être miscible dans le solvant.

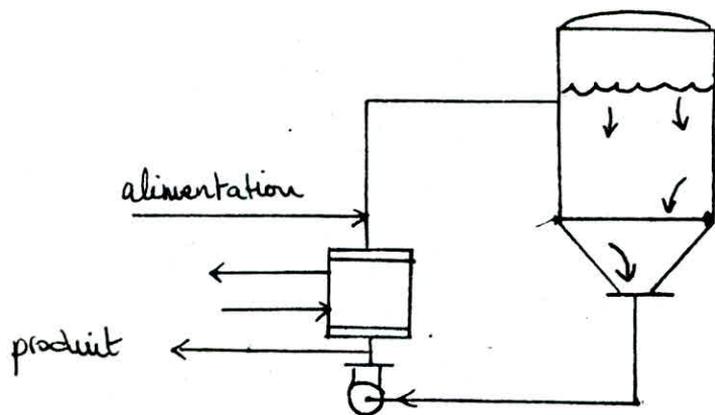


fig N°4 - Refroidissement indirecte

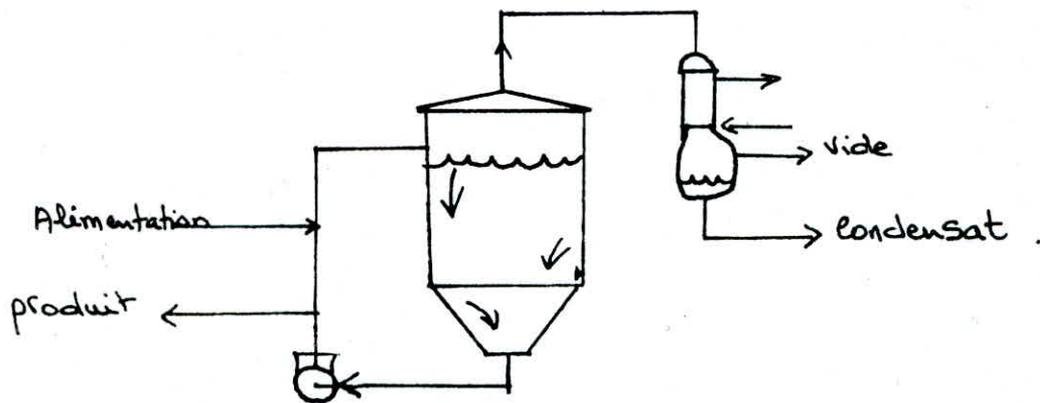


fig N°5 - Refroidissement évaporatif

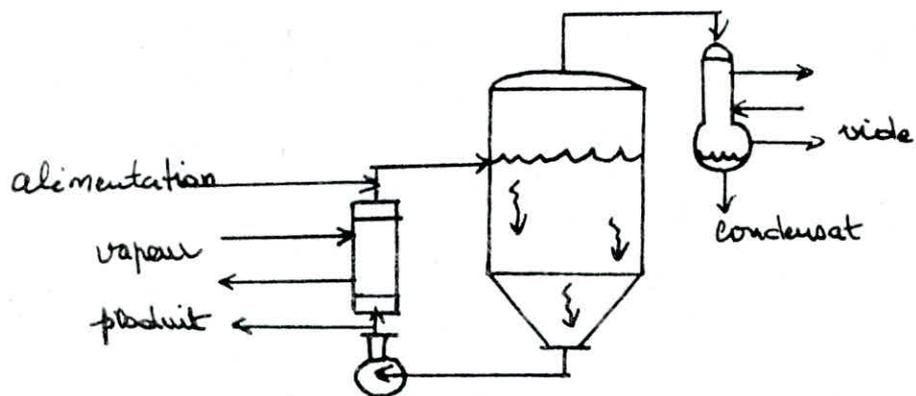


fig N°=6 - Refroidissement et salaison hors cristallisation

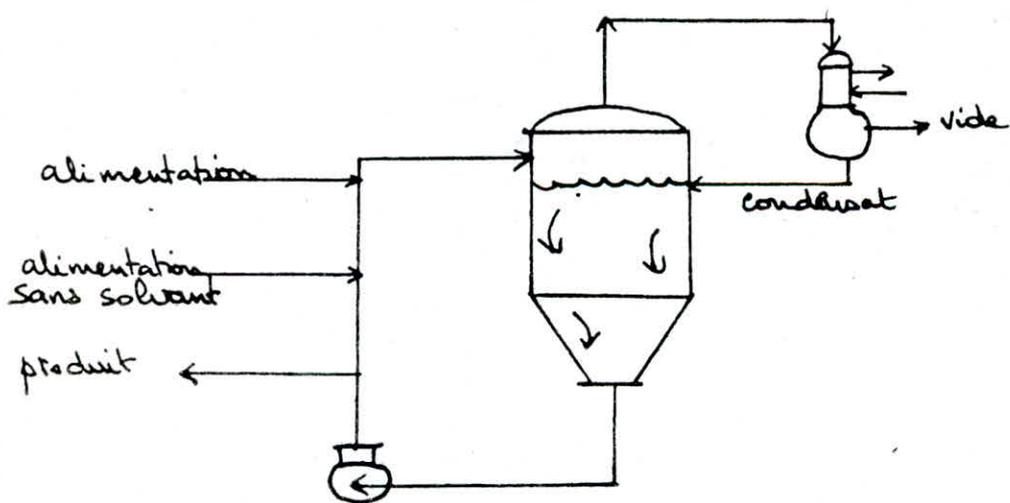


fig N°=7 - Salaison lors cristallisation

VII - DIFFERENTS TYPES DE CRISTALLISEUR:

On peut citer plusieurs types de cristalliseurs:

VII.1 - CRISTALLISEUR A SUSPENSION CLASSIFIEE (voir fig 8)

Application majeure:

Un lit fluidise solide est present dans la chambre a suspension du cristalliseur.

Avantages:

Il n'est pas sensible aux fluctuations du niveau du liquide. Peut regrouper les solutions cristallines.

Inconvenients:

Le solide reste en bas. Les pipes internes peuvent se bloquer quand le niveau du liquide est trop bas. Il est difficile a realiser a grande echelle. La circulation du fluide dans la chambre a suspension n'est pas uniforme.

VII.2- CRISTALLISEUR A DRAFT TUBE PARFAITEMENT AGITE (voir fig9)

Application majeure:

Utilisee pour le refroidissement adiabatique et des charges a evaporation medium. Adaptable aussi pour la cristallisation par refroidissement.

Avantages:

La cristallisation du liquide est uniforme. Peut operer a grande echelle. La solution cristalline peut être regroupee.

Inconvenients:

Si le niveau du liquide est trop bas, le draft tube peut être sali. Les baffles internes, les supports, le melangeur se confondent. L'agitateur demande une certaine maintenance.

VII.3 - CRISTALLISEUR A CIRCULATION FORCEE (voir fig. 10)

Application majeure:

Ce cristalliseur est utilise en general pour differentes fonctions definies. Peut etre utilise pour n'importe quel type de cristallisation, y compris pour celle a refroidissement indirecte.

Avantages:

Conception simple. Un col additif peut etre ajoute. Pour une grande evaporation des charges, operation insensible au niveau du liquide.

Inconvenients:

Pas de selection de solutions cristallines. L'ecoulement interne est difficile a discerner. A grande echelle, il est non fiable.

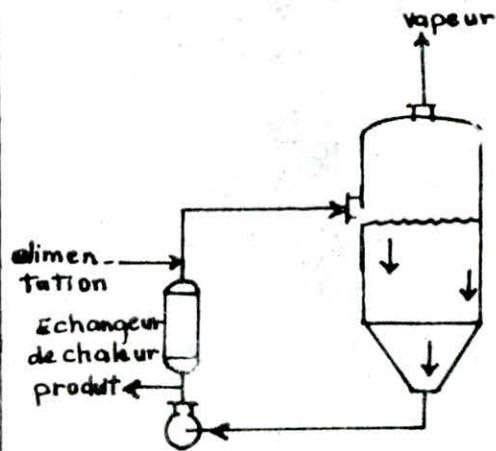
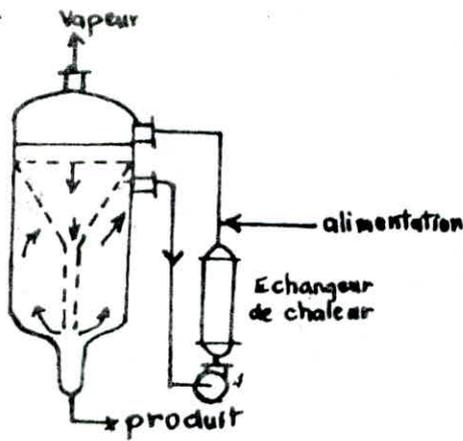


Fig 8 Cristalliseur à suspension classifiée

Fig 10 Cristalliseur à circulation forcée

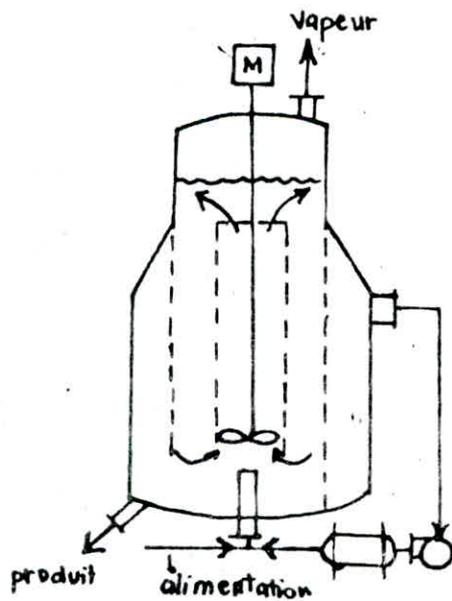


Fig 9 cristalliseur à draft tube parfaitement agité

VIII - PROCÉDES INDUSTRIELS:

VIII.1 - EQUIPEMENTS EN COLONNE DE CRISTALLISATION

Le concept d'une colonne de cristalliseur est de former une phase cristalline interne ou externe à la colonne et de forcer les solides à circuler à contre courant par rapport au courant du reflux liquide enrichi formé par la dissolution des cristaux.

Un gradient de température est ainsi établi dans la colonne à travers laquelle les cristaux sont formés:

La qualité des colonnes de cristalliseurs dépend du contrôle du mouvement de la phase solide et du rendement.

On peut citer plusieurs types de cristalliseurs:

VIII.1.1 - COLONNE A ALIMENTATION EN BOUT: (voir fig 11)

Cette conception de colonne est de style phillips.

Les cristaux sont formés dans la partie externe par l'intermédiaire d'un réfrigérant par grattage de la surface de l'échangeur puis le produit obtenu est introduit en haut de la colonne.

Ce type de colonne ne possède aucun mécanisme interne pour transporter les solides. Et au lieu d'utiliser une force hydraulique pour déplacer les phases solides à la zone de fusion, le liquide impur est évacué à travers un filtre directement avant le fondeur.

Un piston pulsateur est mis pour améliorer le produit de la charge et augmenter l'efficacité et la fiabilité de la colonne.

Cette méthode est surtout appliquée pour la séparation des xylenes.

VIII.1.2 - CRISTALLISEUR A ALIMENTATION CENTRALE: (voir fig 12)

Ce type de colonne s'appelle convoyeur spiral Schircknecht. Dans ce mécanisme à spirale rotatoire ou oscillante est utilisé pour convoier les cristaux.

L'alimentation du liquide est introduite entre les deux courants enrichis quittant la colonne et les cristaux sont formés et déplacés à travers l'unité.

VIII.1.3-AUTRE TYPE DE COLONNE HORIZONTALE A ALIMENTATION CENTRALE

Utilisent successivement les convoyeurs spirales pour évacuer les cristaux des zones froides chaudes. Ce type de cristalliseur a été décrit par BRODIE.

L'alimentation du liquide entre dans la colonne entre la partie chaude du raffinage et la zone recouverte. Les cristaux sont formés intérieurement par le refroidissement direct de la solution dissoute à travers les parois du raffinage et de la zone recouverte.

Le liquide résiduel épuisé du produit, sort de la section la plus froide de la colonne.

Un convoyeur spiral assure le transport des solides à travers l'unité. Ce type de cristalliseur est utilisé pour la séparation de l'ortho et para dichlorobenzène. Il est utilisé pour la séparation d'une large variété de substances.

VIII.1.4 CRISTALLISEUR A TAMBOUR IMMERGE (voir fig 13)

En général, utilisé pour la séparation des mélanges organiques dans le but d'obtenir les sels inorganiques.

Ces cristalliseurs sont conçus avec des éléments tournants.

Les appareils possèdent une rotation par rapport à la surface dont la vitesse est d'environ 2 m/s.

Le cylindre de refroidissement immergé partiellement ou complètement dans la solution, est soit tubulaire, soit simple.

Au moment de l'alimentation, un cylindre placé dans le corps du cristalliseur est muni d'une chemise pour la dissolution de la suspension.

Au dessous de ce cylindre se trouve un agitateur à quatre palettes.

Pour aider la poussée des cristaux vers l'extérieur, le couvercle supérieur est plat et soudé à une cloison dont la distance qui la sépare du cylindre est de 5 à 10 mm.

Caractéristiques du cylindre:

Diamètre = 0.3 m.

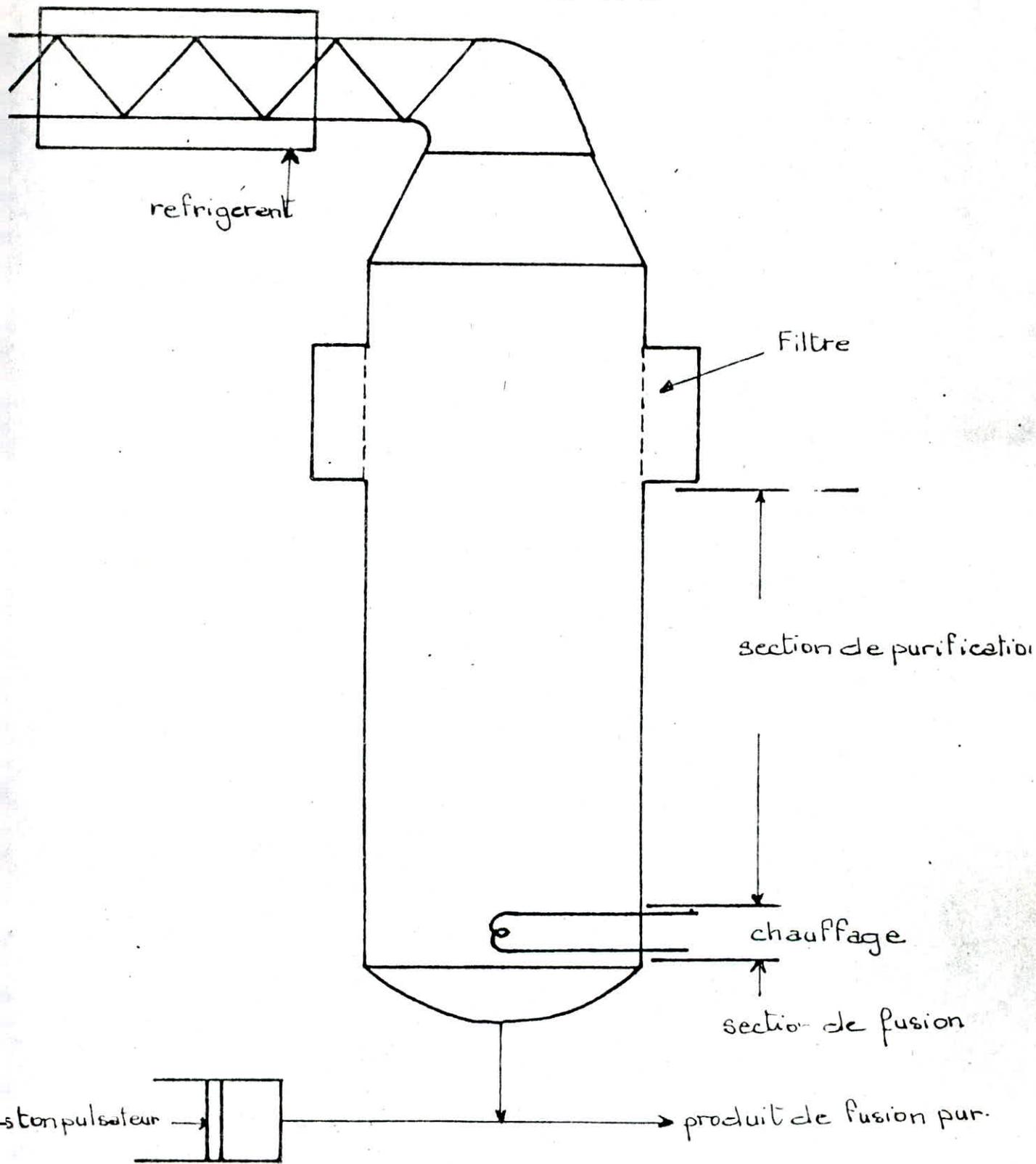
Longueur = 0.5 m.

Surface d'échange = 0.5 m².

Ce type d'appareil est utilisé pour la cristallisation fractionnée des corps organiques et pour la séparation d'une solution de trois isomères du MDI (diphényl méthane isocyanate).

mentation

fig N° 11 Colonne de cristallisation avec alimentation en bout.



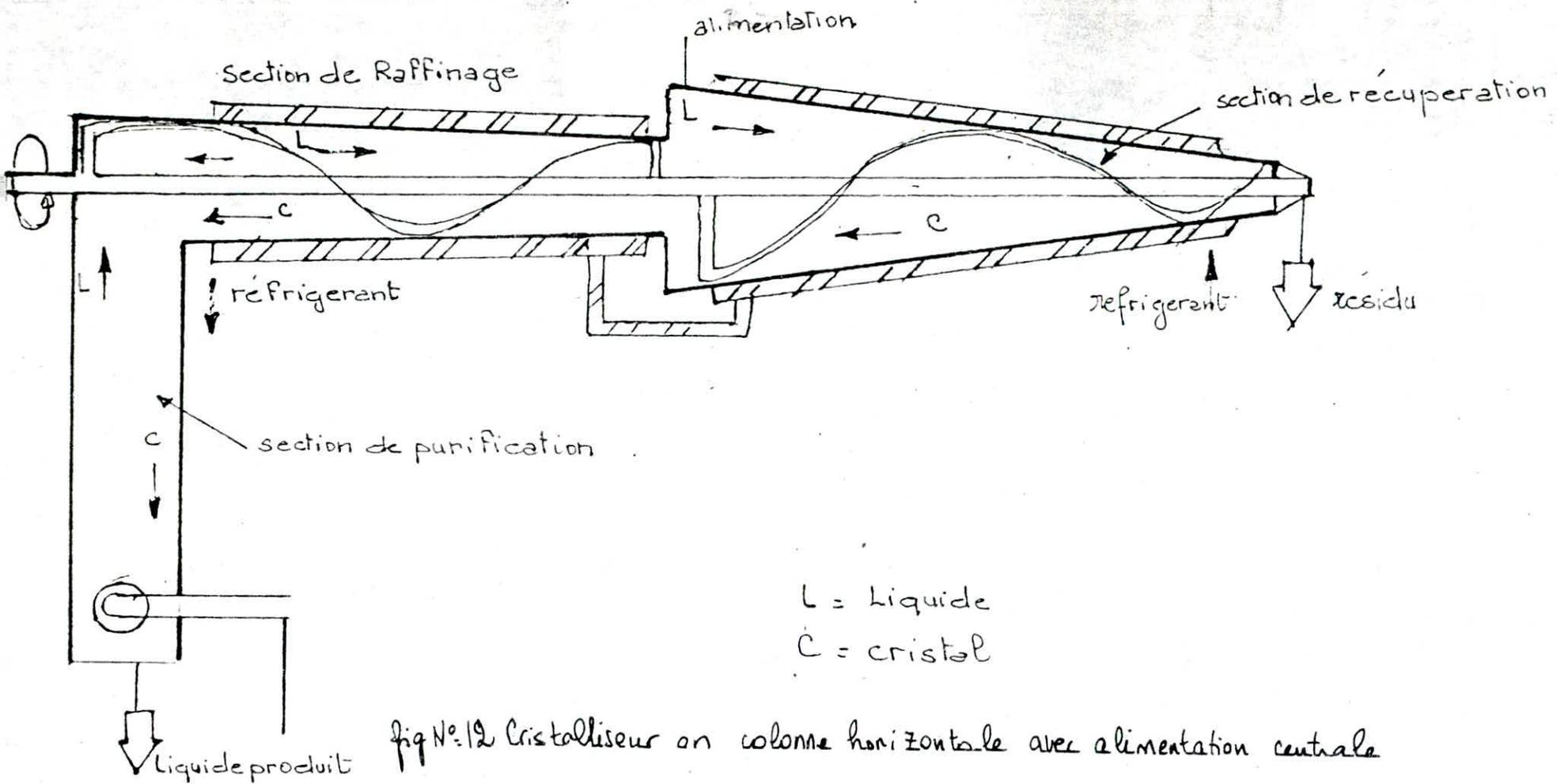
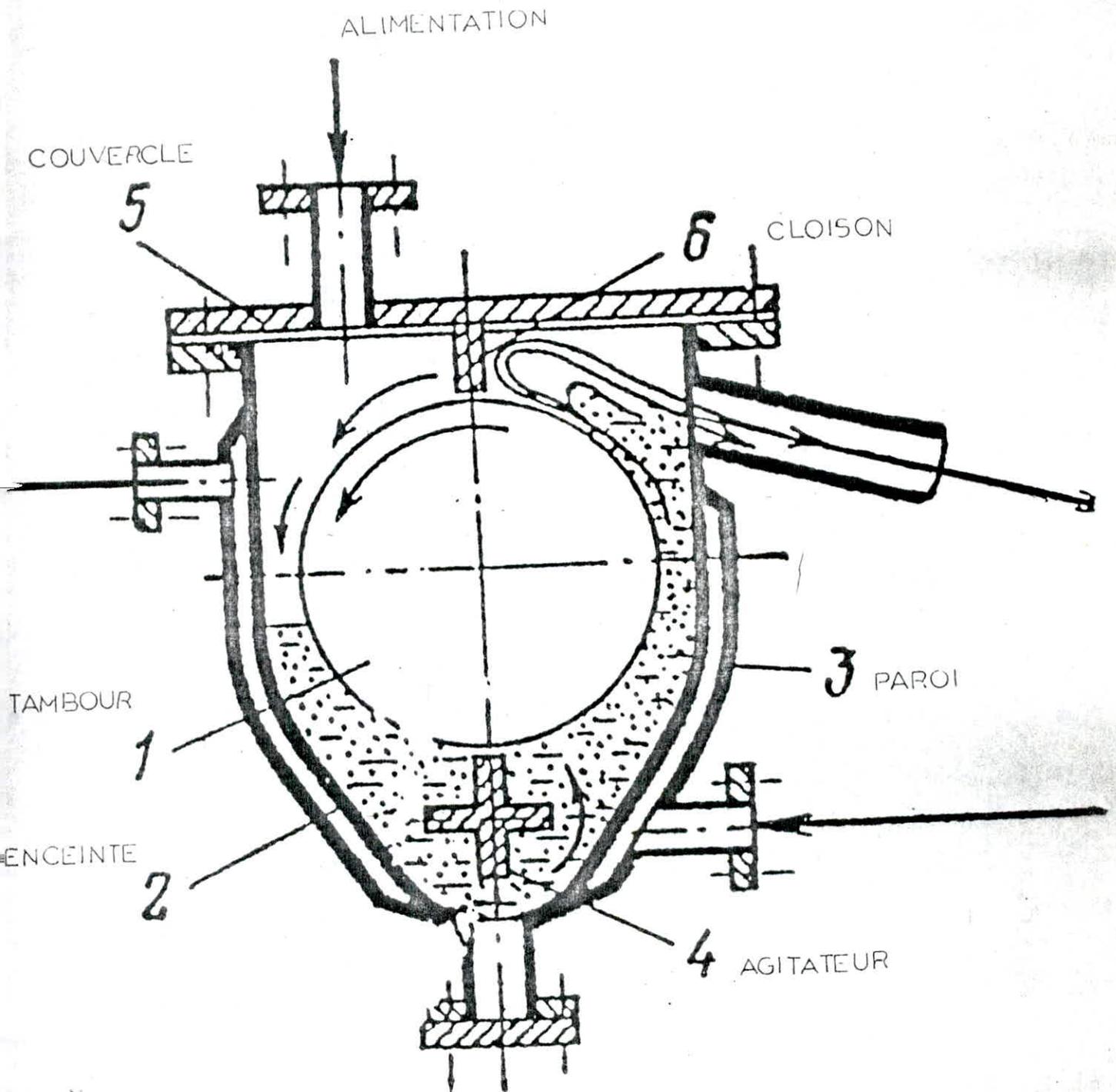


fig N° 12 Cristalliseur en colonne horizontale avec alimentation centrale

fig N°: 13 - Cristalliseur à tambour immergé



IX-PRINCIPES DE LA CRISTALLISATION FRACTIONNEE:

La cristallisation fractionnee consiste a effectuer des cristallisations successives d'une solution contenant beaucoup de solutes, pour obtenir une purification poussee d'un constituant de la solution ou des fractions plus ou moins pures de ses solutes

IX.1. CRISTALLISATION EN COLONNE:

En conduisant une cristallisation a l'interieur d'une colonne avec un ecoulement a contre courant il s'etablit un equilibre entre la phase solide qui se forme et la phase liquide

Cet equilibre peut produire un produit de plus grande purete que dans une cristallisation ou une distillation conventionnelle

Le procede concernant cette cristallisation en question consiste a former une phase solide soit d'une facon interne ou externe. Puis la transporter a travers la phase liquide qui se deplace a contre courant et enrichit de reflux

La difficulte dans la pratique de cette technologie reside dans le controle du mouvement de la phase solide a la difference avec la distillation qui utilise les differences de densite entre la phase liquide et la phase vapeur

Les points de fusion impliquent le contact de la phase solide et la phase liquide qui ont des proprietes physiques identiques.

Les densites sont frequemment tres proches les unes des autres et la formation de la phase solide par depot peut etre lente et inefficace.

IX.2 CRISTALLISATION EN CASCADE

Ce procede fonctionne a contre courant, il est a retenir que pour separer deux produits A et B dont les temperatures de cristallisation sont tres differentes caracteristiques tres voisines, B etant en petite quantite par rapport a A.

Le rendement de separation est le rapport entre B recueilli dans la fraction riche et le degre de l'enrichissement de cette fraction ainsi obtenue.

Il existe un degre d'appauvrissement de l'autre fraction, le maximum de separation sera obtenue en balancant ces deux rapports.

La variation d'entropie a un stade est fonction du rendement en B dans ce stade et du log de l'enrichissement de la fraction riche en B, ces deux facteurs etant ajoutes au rendement et a l'appauvrissement de l'autre fraction en B, en tenant compte des signes, Quand l'entropie atteint son maximum on a le maximum de separation. La variation d'entropie depend de l'etat initial et final, mais independant du procede employe pour la separation, d'ou l'efficacite de cette derniere est egalement independante du procede.

De ce fait, le melange de fractions riches ayant un nouveau stade operatoire ou le melange de fractions pauvres conduit a un accroissement de l'entropie et ameliorer la separation.

Au depart il existe une fraction 1 de A a laquelle on fait subir une serie de separations (stades). Chaque stade etant represente par une serie de rectangles sur la ligne (figure n° 14)

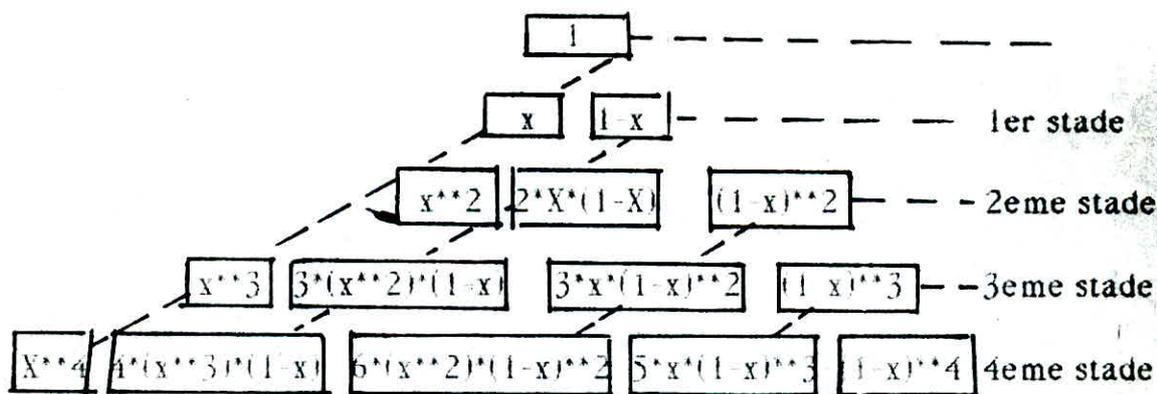


Figure n° 14 Cristallisation fractionnee en cascade

En resume au n^{ieme} stade la fonction generale representant la somme des rectangles s'ecrit:

$$x + (1-x) = 1.$$

La fraction riche sur la diagonale droite est representee par x^{**n} et la fraction pauvre sur la diagonale de gauche est representee par $(1-x)^{**n}$.

PARTIE

EXPERIMENTALE

I - INTRODUCTION:

Nous envisageons dans le cadre de cette étude de procéder à une opération de séparation de coupes d'hydrocarbures en des fractions étroites contenant le minimum de constituants.

Deux possibilités de séparation se présentent.

La distillation fractionnée et la cristallisation fractionnée basées toutes les deux sur l'existence d'un gradient de température le long d'une colonne de séparation à étages.

Certains de ces hydrocarbures sont difficilement séparables par distillation vu leurs températures d'ébullition très voisines; D'autre part, les hydrocarbures lourds possèdent des températures d'ébullition très élevées ce qui conduirait à un craquage dans le cas d'une distillation.

De ce fait, le choix d'une cristallisation s'avère nécessaire.

Pour couvrir toute la gamme d'hydrocarbures difficile à séparer par distillation, nous avons opté pour la méthodologie suivante:

D'abord des essais sur des binaires simples paraffiniques, ensuite des mélanges ternaires, puis un mélange complexe de normales paraffines que nous avons extraites du pétrole, enfin une fraction pétrolière.

II-APPAREIL DE CRISTALLISATION FRACTIONNEE EN CASCADE:

III-PRINCIPE DE L'APPAREIL REALISE ET UTILISE DANS CES MANIPULATIONS:

Le principe de cet appareil consiste à séparer des mélanges organiques en des fractions plus au moins étroites et contenant le maximum de constituants. Et ceci selon un gradient de température distribué le long d'une série d'étage du cristalliseur, chaque étage sera relatif à un intervalle de température donnée, ainsi on réalise un gradient de température décroissant du premier vers le n^{ième} étage.

II.2 DIMENSION DE L'APPAREIL DE CRISTALLISATION:

L'appareil utilise est d'une capacité de 100 cm^3 de solution.

Les dimensions choisies pour la colonne et le système réfrigérant sont comme suit:

- Diamètre de la colonne = 3 cm.
- Hauteur de la colonne = 15 cm.
- Diamètre du cylindre = 8 cm.
- Hauteur du cylindre = 15 cm.
- Nombre de tamis par étage = 6.
- Distance de séparation des tamis = 1 cm.
- Nombre d'étages = 3.

II.3 DESCRIPTION DE L'APPAREIL:

L'appareil de cristallisation fractionnée se compose de deux parties principales à savoir une colonne de séparation et un système réfrigérant.

II.3.1-SYSTEME REFRIGERANT:

C'est un vase en verre constitué de deux cylindres coaxiaux séparés par un espace d'environ 5 mm.

Un robinet placé à la partie supérieure de ce vase permet l'évacuation de l'air contenu dans l'espace et ceci pour diminuer tout échange de chaleur avec le milieu extérieur.

Dans la partie inférieure du vase, la colonne est supportée par un tube permettant ainsi de la retenir.

Après chaque opération, le liquide non cristallisé est récupéré au moyen d'un robinet qui termine la partie inférieure du vase.

II.3.2- COLONNE DE SEPARATION:

C'est un tube en verre de 3 cm de diamètre et 15 cm de longueur. Il se termine par un rodage type (29-32) dont la base est munie d'un tamis à faible maille (diamètre=1mm) permettant de retenir les cristaux formés. Une tige en aluminium portant des trames permettant la récupération des cristaux formés pendant l'opération de cristallisation. Cette tige est agitée pour secouer le système solide-liquide dans la colonne.

II.4. MODE OPERATOIRE

Dans les trois etages, nous introduisons des refrigerants dont les temperatures vont en decroissant d'un etage a l'autre, ainsi, la solution se cristallise progressivement. Et dans chaque etage, nous maintenons une temperature constante.

Le liquide a cristalliser est introduit dans la colonne de separation du premier etage. Deux phases sont formees:

-Une phase solide:

formee uniquement de cristaux qui sont supportes par les tamis de la tige ainsi que celui de la colonne. Ceci represente la premiere fraction recuperee et dont les constituants cristalliseront a la temperature consideree.

-Une phase liquide:

non cristallisee a la temperature du refrigerant, recuperee au moyen d'un tube en verre relie au robinet inferieur de la colonne et conduit vers le deuxieme etage pour subir la meme operation de cristallisation a une temperature plus basse que celle du premier etage.

La meme operation est repetee pour chaque etage.

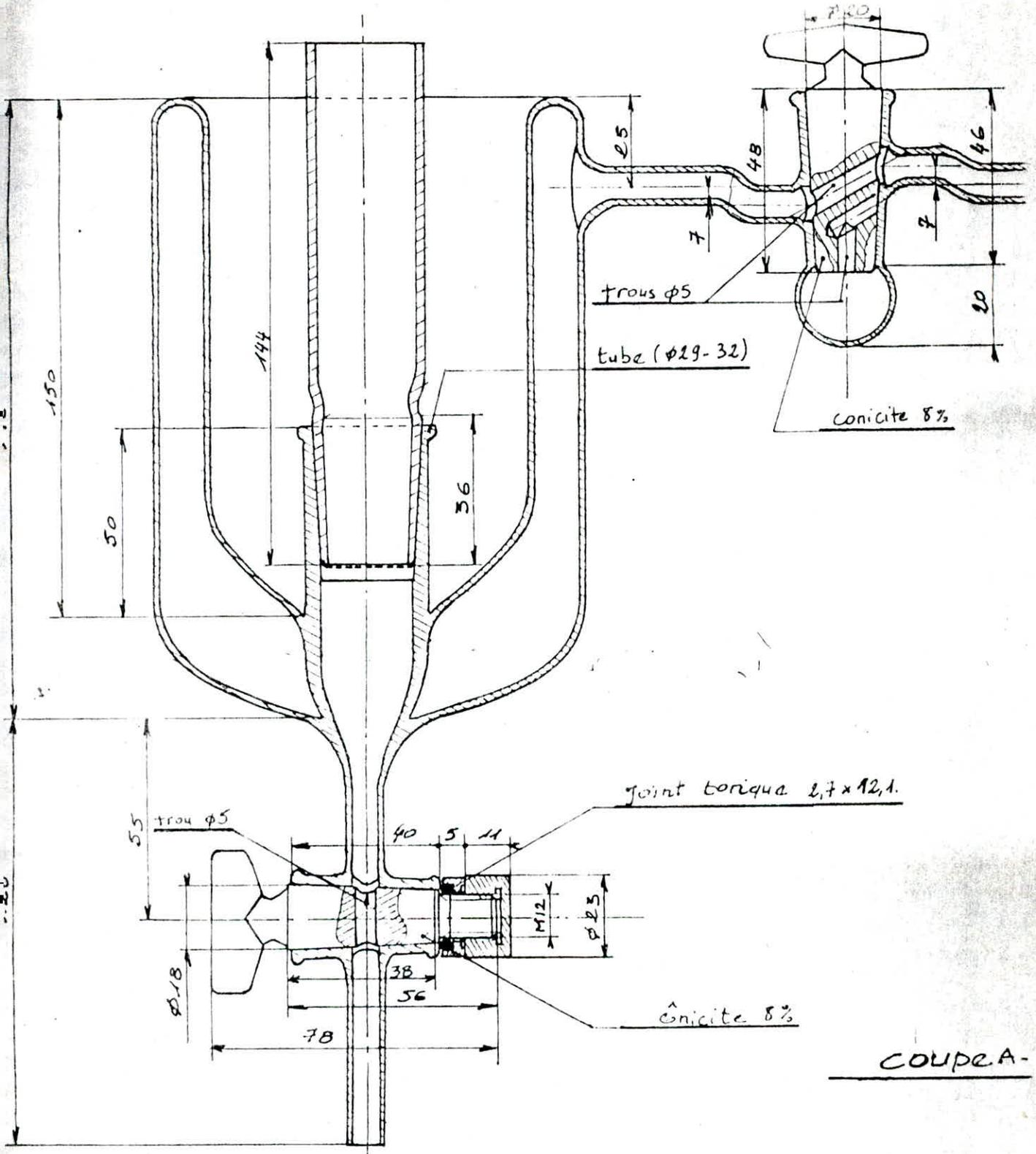


Fig N°2 Coupe d'un étage du cristalliseur.

III-FRACTIONNEMENT D'UN BINAIRE:

Pour des raisons de commodité et de disponibilité des produits, nous avons choisi le ndecane $C_{10}H_{22}$ et le dodecane $C_{12}H_{26}$.

Les températures de congélation et d'ébullition sont données dans le tableau n°1.

Tableau n° 1

Produits	Teb (°C)	Tcong (°C)
ndecane	176.3	-29.7
dodecane	214.5	9.6

Il est évident que la distillation atmosphérique permettrait de séparer ce binaire, mais l'intervalle de congélation est beaucoup plus large, du point de vue énergétique, l'opération de cristallisation plus facilement réalisable. A cet effet, nous avons opté pour la cristallisation de ce binaire.

III.1-MODE OPERATOIRE

Nous avons introduit le mélange binaire dans la colonne de séparation et la solution réfrigérante dans l'enceinte.

Pour garder une température constante, nous avons ouvert l'enceinte d'un robinet à vide pour diminuer l'échange de chaleur avec le milieu extérieur. Nous avons attendu pendant un temps suffisant pour permettre aux cristaux de se former.

Après quoi, nous avons récupéré la fraction liquide par le robinet inférieur et d'autre part, les cristaux formés sur les tamis de la tige. Ensuite, nous avons analysé ces deux fractions par chromatographie en phase gazeuse.

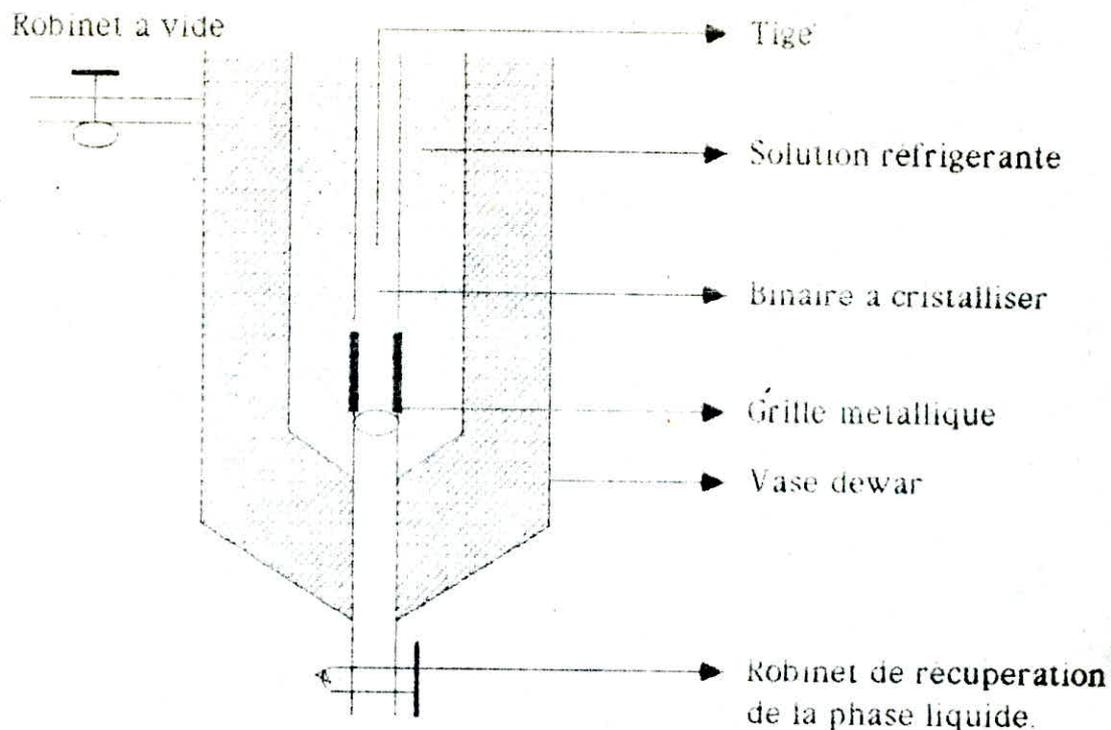


Fig N°3 Schéma opératoire de la cristallisation d'un binaire.

III.2. CONDITIONS OPERATOIRES:

Nous avons résumé les conditions opératoires de cette expérience dans le tableau suivant:

Tableau n°2

binaire	réfrigérant	$T_{\text{réfrigérant}}(^{\circ}\text{C})$	temps de séjour(mn)
ndecane	glace(3)+kcl(1)	-11	35
dodecane			

III.3-UTILISATION DE LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE:

- type de chromatographe UNICAM serie 304.
- détecteur à ionisation de flamme FID.
- injecteur sans diviseur type pge UNICAM.
- colonne OV101 en silice fondue gainée d'aluminium.
- longueur 25 m, diamètre intérieur 0.22 mm, diamètre extérieur 0.33 mm.

- phase stationnaire 100% silicone methyle.
- epaisseur du film 0.25 μm .
- gaz vecteur helium 4.6.
- debit du gaz vecteur 1 ml/mn.
- pression d'entree 8 psi.

Les fractions recueillies ont été analysées par chromatographie en phase gazeuse suivant les conditions suivantes:

Temperature de la colonne : programmation 80-220 $^{\circ}\text{C}$ avec 5 $^{\circ}\text{C}/\text{mn}$.

Temperature de l'injecteur : 250 $^{\circ}\text{C}$.

Temperature du detecteur : 300 $^{\circ}\text{C}$.

Attenuation = 10.

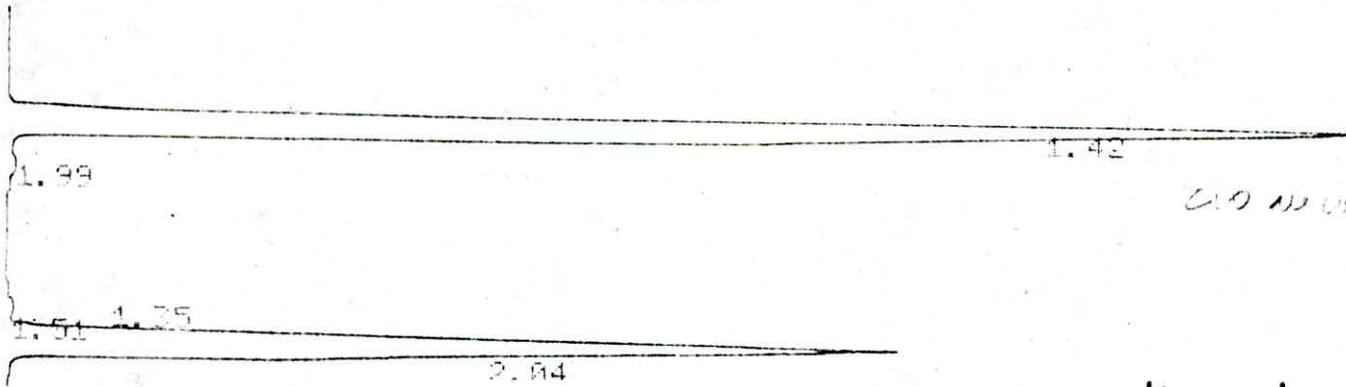
Les chromatogrammes ont été tous réalisés dans les mêmes conditions opératoires.

III 3 1-RESULTATS OBTENUS PAR CPG:

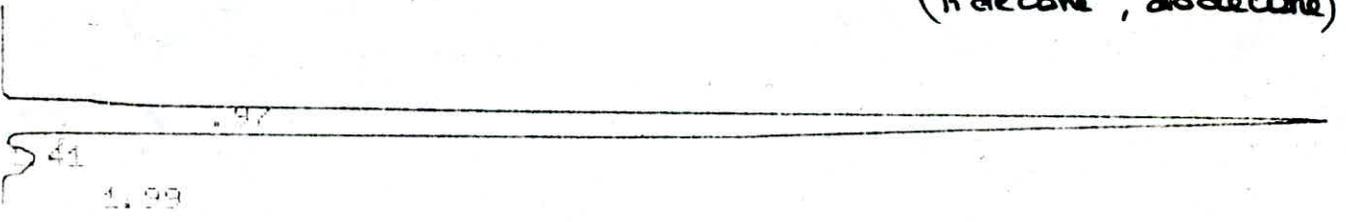
Les resultats sont resumes dans le tableau suivant:

Tableau n°3

	Pourcentage	temps de retention(mn)
liqueur mere	50 ndecane	1.42 (dodecane)
	50 dodecane	2.04 (ndecane)
phase Liquide	97.582	1.41
phase Solide	93.551	2.17



- Analyse du mélange binaire (n-décane, dodécane)

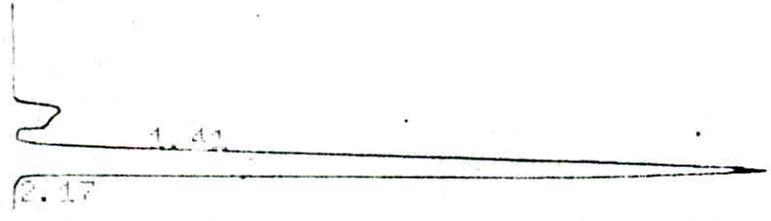


07/02/19 02:09:32 CH= "A" PS= 1.

FILE	1.	METHOD	A.	RUN	28	INDEX	28
PEAK#		AREA%	RT	AREA	BC		
1		0.019	0.97	1477	02		
2		97.582	1.41	8001661	02		
3		2.4	1.99	196838	03		
TOTAL		100.		8199976			

liquide

- Analyse de la phase liquide



07/02/19 02:14:31 CH= "A" PS= 1.

FILE	1.	METHOD	A.	RUN	29	INDEX	29
PEAK#		AREA%	RT	AREA	BC		
1		6.449	1.41	290250	02		
2		93.551	2.17	4210173	03		
TOTAL		100.		4500423			

solide

- Analyse de la phase solide

Remarques:

Pour le système précédent, nous avons établi une courbe d'étalonnage à laquelle nous nous référons pour déterminer le degré de séparation après l'opération de cristallisation.

Nous avons comme méthode l'indice de réfraction qui est une propriété physique facilement mesurable et représente un moyen permettant la confirmation des résultats obtenus par une méthode plus précise, la chromatographie en phase gazeuse.

III 4-COURBE D'ETALONNAGE:

Pour pouvoir tracer la courbe d'étalonnage donnant la variation de l'indice de réfraction en fonction de la composition en C12. Nous avons procédé à une simple expérience dont les étapes sont:

Nous avons préparé des mélanges en C11 et C12 avec des compositions différentes de ces derniers. Pour préparer ces mélanges, nous avons joué sur le volume de C10 et C12 soit prendre un volume x de C11 et volume y de C12 de sorte que la somme $(x + y)$ soit égale à 10 ml.

Et si ce volume global de 10 ml représente 100% de la solution, cependant les volumes x et y seront les pourcentages de C10 et C12 respectivement qu'on notera de composition en C10 et C12.

Pour chacun des mélanges préparés, nous avons mesuré l'indice de réfraction à l'aide d'un réfractomètre.

Nous avons alors obtenu les résultats suivants:

Tableau n°4

composition en C10 (%)	0	10	20	30	40	50
Composition en C12 (%)	100	90	80	70	60	50
indice de réfraction n	1.4292	1.4224	1.4192	1.4184	1.4172	1.4158

composition en C10 (%)	60	70	80	90	100
composition en C12 (%)	40	30	20	10	0
indice de réfraction n	1.4150	1.4142	1.4140	1.4115	1.4100

Pour exploiter la courbe d'etalonnage que nous avons trace a l'aide des valeurs inscrites dans le tableau n°4, nous avons mesure l'indice de refraction des phases solide et liquide recueillies apres la cristallisation du melange binaire. Cependant, nous avons place ces valeurs d'indice de refraction sur la courbe d'etalonnage pour donner la correspondnce en composition en C12 puis donner leur composition en C10. Ce qui nous permettra apres de confirmer les resultats obtenus par chromatographie en phase gazeuse.

Tableau n°5

	indice de refraction	composition (%)
liqueur mere	1.4100 C10	50 C10
	1.4292 C12	50 C12
phase solide	1.4282	98
phase liquide	1.4107	96

Courbe d'etalonnage du système ndécane - dodécane.

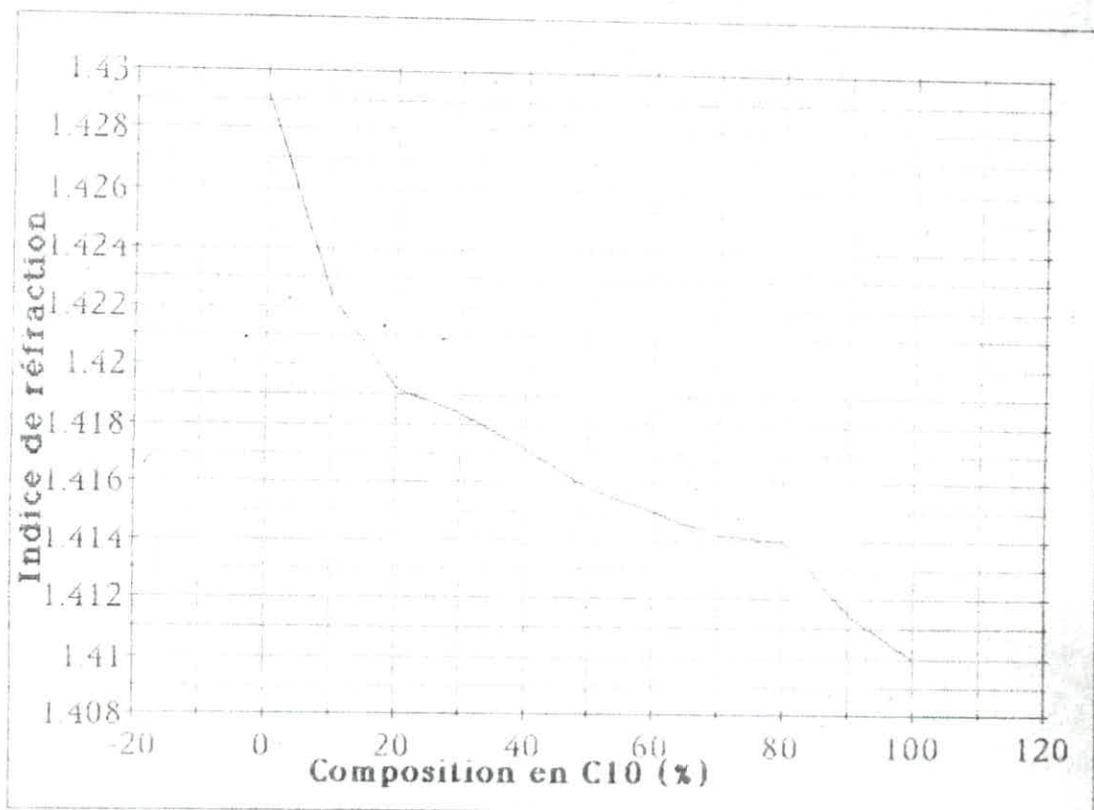


Fig N° 4.

III 4-CONCLUSION:

Les resultats recueillis apres l'analyse chromatographique en phase gaseuze montrent que nous avons obtenu du dodecane a 97.582% pur et du undecane a 93.551% pur, ce qui parrait acceptable. De plus les resultats obtenus par les indices de refraction confirment ces pourcentages.

Neamoin, nous avons constate un ecart en pourcentage en dodecane et surtout par rapport a 100%. Aussi faible soit-il cet ecart peut etre attribue a l'existence d'un phenomene de retention de la phase liquide qui est absorbee par les cristaux formes.

IV-FRACTIONNEMENT D'UN TERNAIRE:

Après avoir eu des résultats encourageants avec un binaire, nous avons choisi un ternaire (nhexane, nnonane, ndecane) dont les points d'ébullition et de congélation sont les suivantes:

Tableau n°6

	nhexane	nnonane	ndecane
Température d'ébullition(oC)	163	204.2	174
Température de congélation(oC)	-94	-53.7	-29.7

IV.1-MODE OPERATOIRE:

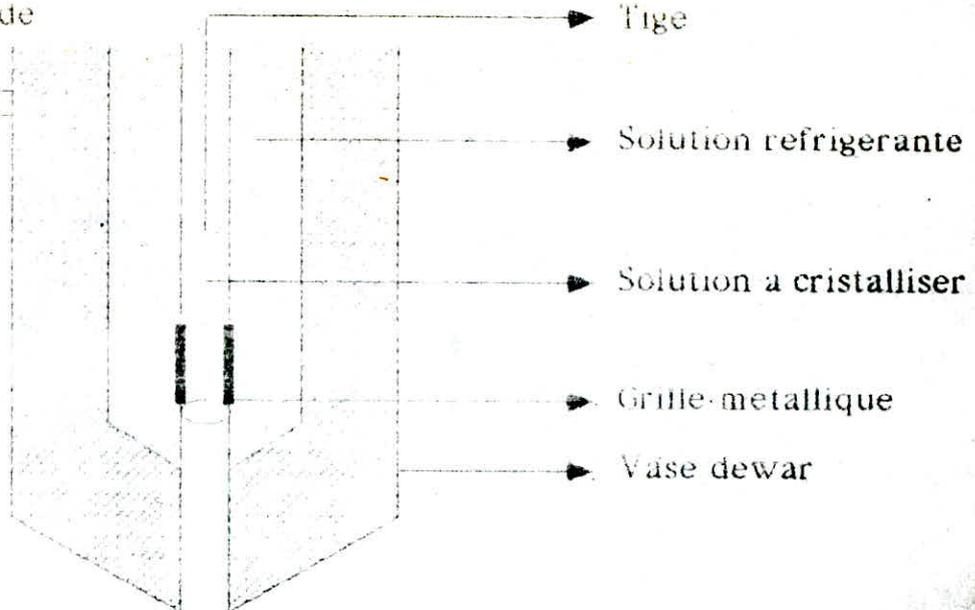
Nous avons suivi le même mode opératoire que pour le système binaire, mais cette fois-ci en utilisant deux étages de cristalliseur afin d'obtenir deux paliers de températures, pour pouvoir séparer les trois constituants.

Nous avons introduit le mélange dans le premier vase.

Ensuite après un temps suffisant, nous avons récupéré les cristaux formés (phase solide n°1) que nous avons analysés par la suite et une phase liquide qui est transférée directement au deuxième vase pour subir la même opération de cristallisation mais à une température du réfrigérant plus basse que la précédente.

Après un autre temps, les cristaux formés (phase solide n°2) et le liquide non cristallisé (phase liquide) ont été récupérés puis analysés en chromatographie en phase gazeuse.

Robinet a vide



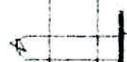
Tige

Solution refrigerante

Solution a cristalliser

Grille-metallique

Vase dewar



Robinet de recuperation
de la phase liquide.

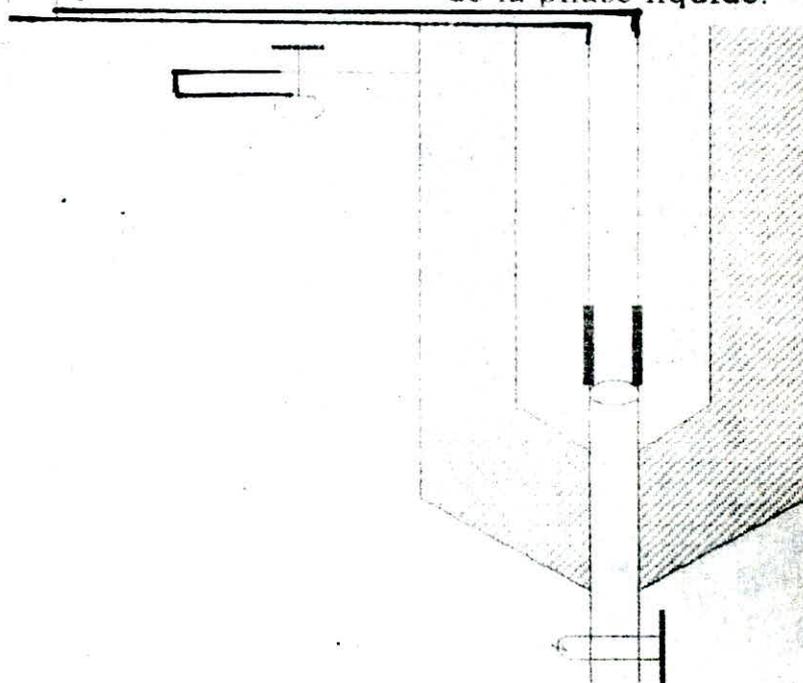
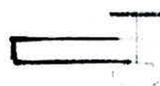


Fig N°5 Schéma opératoire du ternaire

IV 2-CONDITIONS OPERATOIRES AVANT LA CRISTALLISATION:

Tableau n°7

ternaire	Tc(°C)	refrigerant	Tc(°C)	Tstiant	V sol. mere
ndecane	29.7	glace(1) Kcl(1) +	33		
nnonane	53.7			20	30
nhexane	94	neige carbonique			

Tr : Temperature du refrigerant.

Ts : Temps de sejour.

Tc : Temperature de congelation.

IV 3-CONDITIONS ET RESULTATS DE LA CHROMATOGRAPHIE:

Les fractions recueillies ont ete analysees par chromatographie en phase gazeuse sur le meme appareil et avec la meme colonne suivant les conditions suivantes:

- Temperature de la colonne : programmation 80 - 220 °C avec 5 degre/min

- Temperature de l'injecteur : 250 °C

- Temperature du detecteur : 300 °C

Attenuation - 10

IV 3.1 RESULTATS OBTENUS PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE:

Les resultats sont donnees dans le tableau n°8.

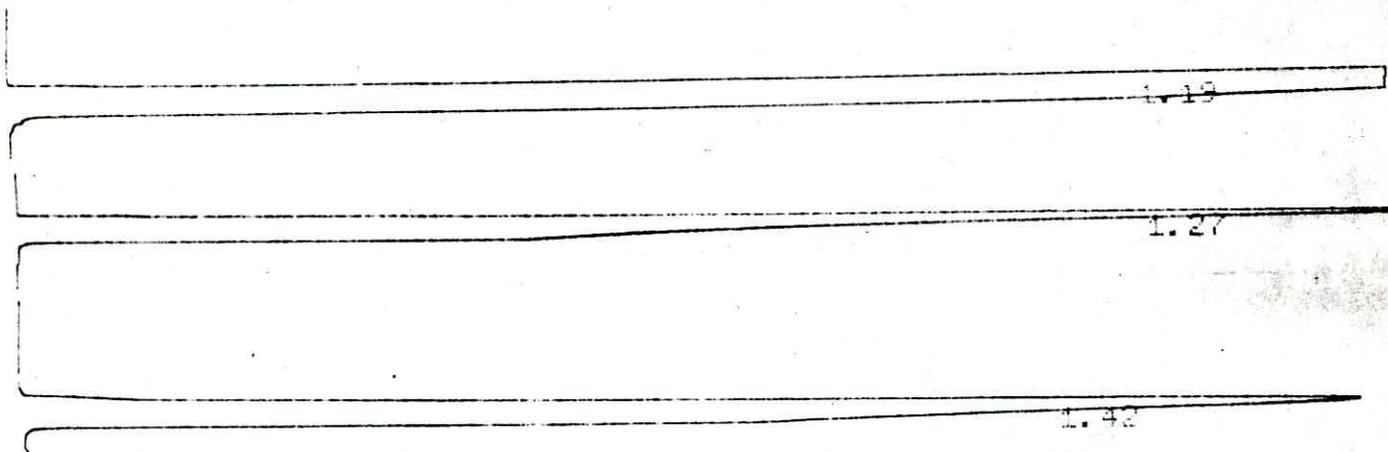
Tableau n°8

	Pourcentage	Temps de retention (min)
phase solide (1)	99.341	1.45
phase solide (2)	98.054	1.33
phase liquide	100	1.20
liqueur mere	50	n decane 1.42
	25	n nonane 1.27
	25	n hexane 1.19

CHANNEL A

INJECT

00:56:22



- Analyse du mélange terrain
(n décane, n nonane, n hexane).

2.01

1.45

11/02/91 13:16:47 CH= "A" PS= 1.

FILE	1.	METHOD	A.	RUN	16	INDEX	16
PEAK#		AREA%		RT		AREA	BC
1		99.341		1.45		8877948	02
2		0.659		2.01		58899	03
TOTAL		100.				8976847	

- Analyse de la phase solide 1

CHANNEL A INJECT 11/02/91 11:59:31

1.33

11/02/91 11:59:31 CH= "A" PS= 1.

FILE	1.	METHOD	A.	RUN	13	INDEX	13
PEAK#		AREA%		RT		AREA	BC
1		1.946		1.19		142773	02
2		98.054		1.33		7174287	03
TOTAL		100.				7316660	

- Analyse de la phase solide 2

CHANNEL A INJECT 11/02/91 11:41:09

1.2

11/02/91 11:41:09 CH= "A" PS= 1.

FILE	1.	METHOD	A.	RUN	11	INDEX	11
PEAK#		AREA%		RT		AREA	BC
1		100.		1.2		10378874	01
TOTAL		100.				10378874	

- Analyse de la phase liquide

INTERPRETATION

Les résultats de ce fractionnement sont satisfaisants, car le maintien des températures des deux réfrigérants aux températures appropriées a été maîtrisé. Du fait du grand écart de température de cristallisation entre le nhexane et le nonane, nous avons obtenu du nhexane pratiquement pur.

CONCLUSION

Le fractionnement d'un ternaire peut être utilisé quelque soit la composition qualitative et quantitative du mélange ternaire. Cependant, nous avons essayé de pousser notre étude en envisageant le fractionnement de mélanges complexes, intérêt principal de cette étude.

V-FRACTIONNEMENT DES NORMALES PARAFFINES:

Après avoir réalisé la séparation de binaires et ternaires par cristallisation, il a paru la nécessité de traiter les investigations de la séparation des mélanges complexes par cristallisation fractionnée. De ce fait un mélange de normales paraffines a été utilisé et du fait de la non disponibilité de cette coupe, il a fallu mettre en œuvre un processus de récupération des normales paraffines à partir du gasoil ALGERIEN de HASSI-MESSAOUD.

Le procédé opératoire a fait l'objet de précédent travail (M. K. BOUAMMOUD contribution à la récupération des normales paraffines à partir du gasoil (1986)).

Il s'agit de la méthode de chlatriation de l'urée.

V.1. PREPARATION DES NORMALES PARAFFINES:

C'est une méthode qui consiste à chauffer un mélange de gasoil et d'urée dans un système à reflux en présence d'un activateur (l'éthanol) et d'un catalyseur (benzène).

La température du mélange réactionnel est maintenue constante et égale à 80 °C.

Les proportions optimales utilisées sont les suivantes.

- 100 gr d'urée.
- 100 ml d'éthanol.
- 200 ml de gasoil.
- 100 ml de benzène.

Le montage utilisé est donné par la figure (Fig N°7).

Après une durée de contact optimale de 20 minutes dans le système agité, on procède à une filtration sous vide de façon à recueillir le gâteau solide. Puis, l'introduire dans de l'eau à 90 °C, ainsi les paraffines retenues par les molécules d'urée se libèrent.

Le mélange obtenu de cette chlatriation est composé d'une phase organique et d'une phase minérale. Ainsi la solution des normales paraffines est récupérée à l'aide d'une ampoule à décanter.

Caracteristiques du gasoil utilise.

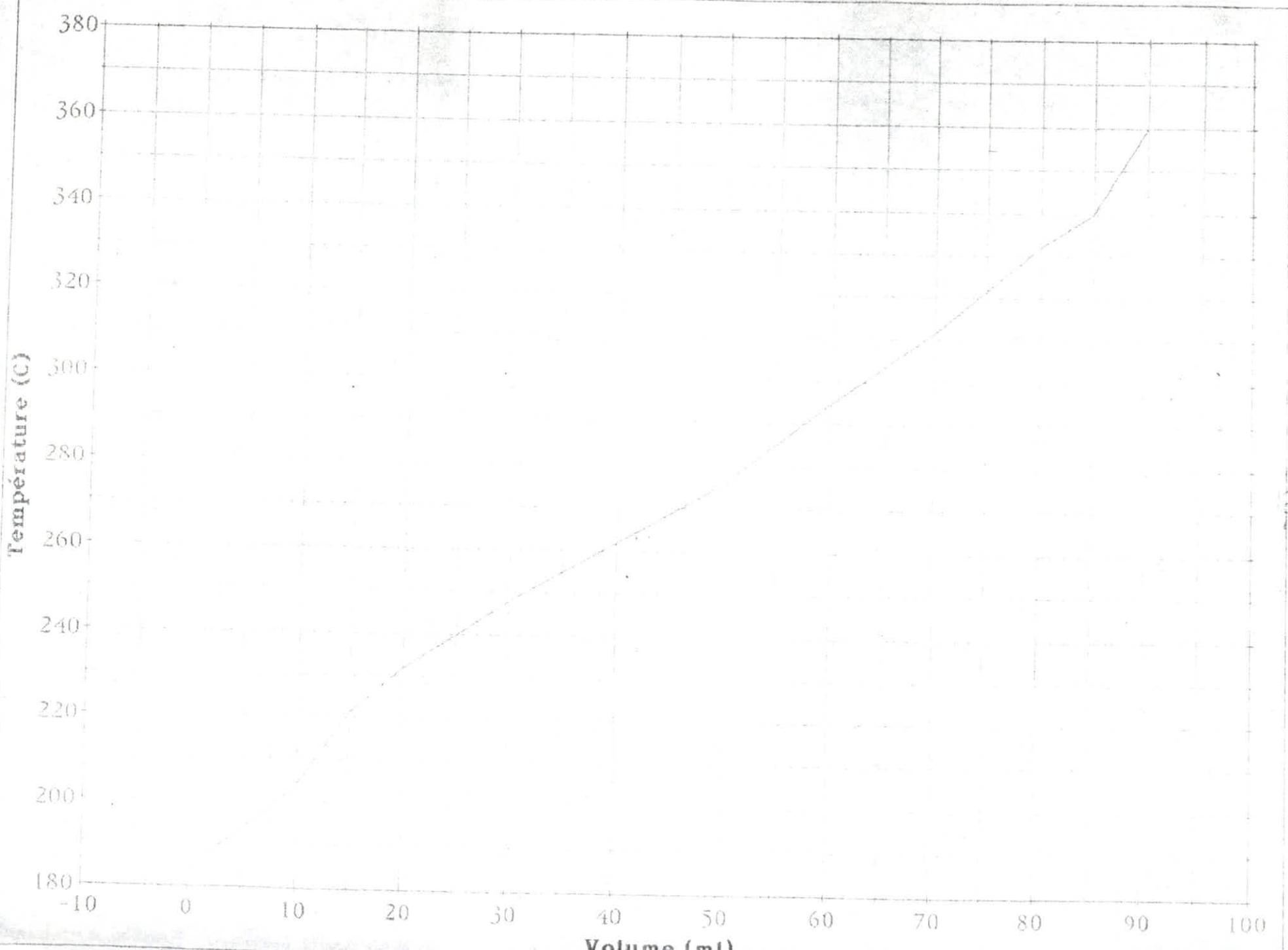
- densite $d_{4}^{20} = 0.8370$.
- indice de refraction $n = 1.468$.
- point de congelation $Pc = 66^{\circ}C$.
- point d'aniline $Pa = 85^{\circ}C$.
- viscosite UBELOD $V = 4.25 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.
- distillation ASTM $Pi = 173^{\circ}C$.
- $Pi = 360^{\circ}C$.

Tableau n°9

V(ml)	tere	goutte	05	10	15	20	25	30	40	50	60	70	80	85	90
(T C)		Pi	194	204	222	232	240	248	262	278	295	312	332	340	Pf

La courbe correspondante a la distillation ASTM du gasoil est donnee en figure (Fig N°6).

Distillation ASTM du GAS-OIL



LA COMPOSITION DU GASOIL EST (par la méthode NDPAE)

%CA = 9.74

%CN = 19.57

%CP = 70.69

Nous concluons que notre gasoil est a tendance paraffinique.

CARACTERISTIQUES DES NORMALES PARAFFINES

RECUELLIES APRES LEUR RECUPERATION:

- densite $d_{4}^{20} = 0.8363$.

- indice de refraction $n = 1.4675$

- point de congelation $Pc = -20^{\circ}C$.

- point d'aniline $Pa = 80^{\circ}C$.

- viscosite UBELODD $V = 4.50$ poises.

LEGENDE

- 1, Plaque chauffante munie d'une agitation magnétique.
- 2, Ballon contenant, le mélange de solvants, la charge et le barreau aimanté
- 3, Thermomètre
- 4, Refrigerant
- 5, Support avec noix et statifs
- 6, Cristallisateur contenant de l'eau

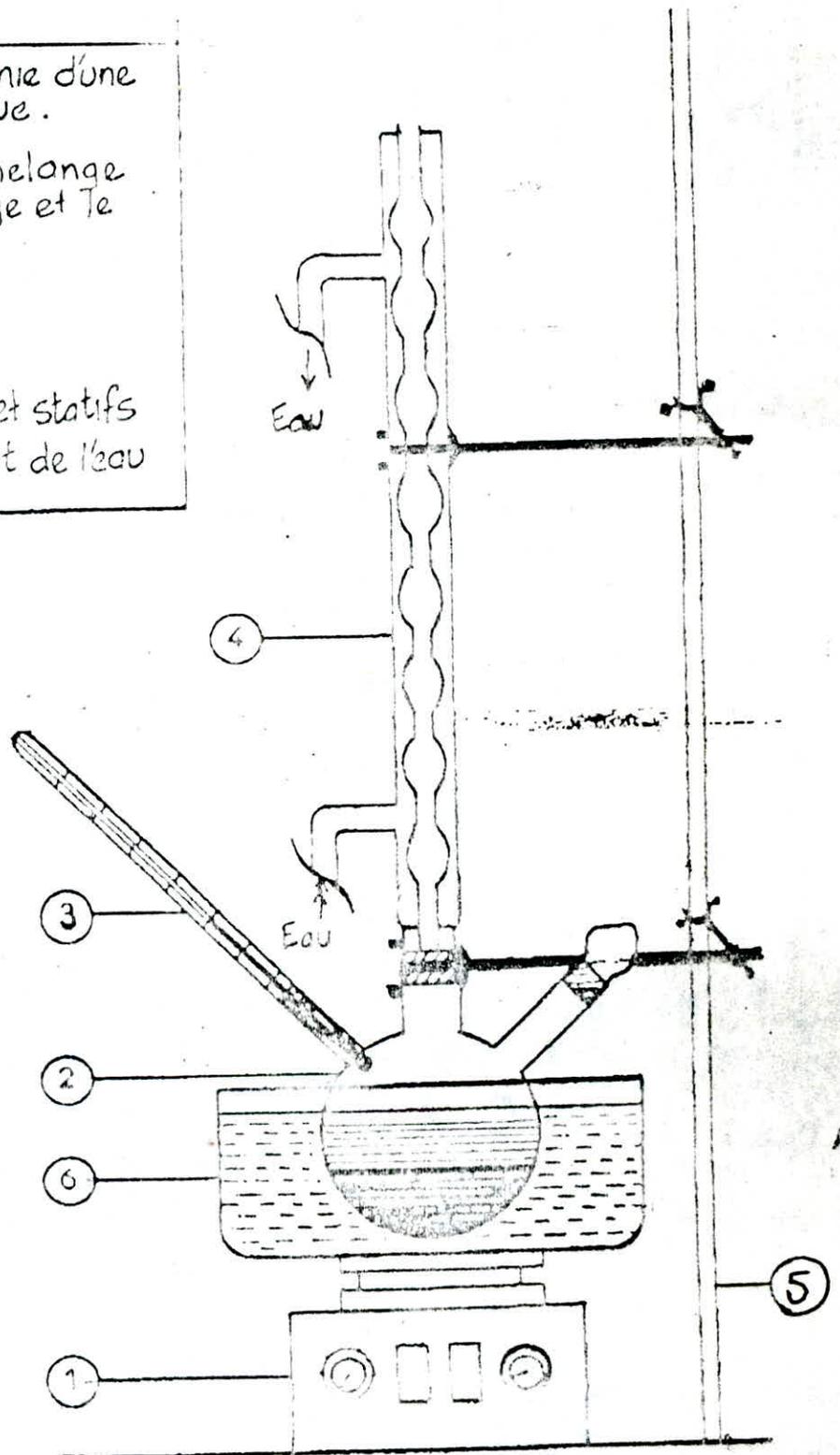


Fig N°7 Montage de l'extraction des normales paraffines.

V.2 IDENTIFICATION DU MELANGE OBTENU

Une analyse par GC/MS est donnée dans la partie annexe. Une analyse par chromatographie en phase gazeuse est donnée en page n° 76. Les conditions de cette analyse sont données dans le tableau n°10.

Tableau n°10

T_c (°C)	Pente (degrés/min)	T_i (°C)	T_d (°C)	Attenuation
80 - 200	5	200	300	32

Avec

T_c : température de la colonne

T_i : température de l'injecteur

T_d : température du détecteur

CONCLUSION

Les normales paraffines préparées contiennent une série de constituants allant de C10 à C26.

V.3 ELIMINATION DES SUBSTANCES A POIDS

MOLECULAIRES ELEVES PAR DISTILLATION ASTM

Comme la majorité des n-paraffines récupérées présentent des points de congélation supérieurs à zéro, la cristallisation fractionnée ne présente pas d'intérêt pour ces normales paraffines. Il a été alors convenu d'effectuer dans une première partie une distillation fractionnée pour ce mélange afin d'éliminer et de séparer les paraffines légères des lourdes. Suite à cette opération, les résultats obtenus sont consignés dans le tableau n° 11.

Tableau n°11

FRACTIONS	Pi(°C)	Pf(°C)
1	90	98
2	98	113
3	113	142
4	142	160
5	160	182
6	182	200
7	200	210
8	210	234
9	234	250
10	250	260
11	260	270
12	270	282
13	282	290
14	290	300
15	300	320
16	320	340
17	340	360
18	360	

D'autre part, nous avons analysé les fractions (2, 3, 8, 12, 15) par chromatographie en phase gazeuse dans les conditions énoncées dans le tableau n°12.

V 4-CONDITIONS ET RESULTATS DE L'ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE:

Tableau n°12

Tc (°C)	Pente (degrés/mn)	Ti (°C)	Td (°C)	Attenuation
80 200	5	250	300	32

Nous avons choisies quelques sous fractions issues de la distillation fractionnée des normales paraffines (2, 3, 8, 12 et 15) et les avons analysées dans les memes conditions opératoires que la fraction mère(FM).

Tableau n°13.

Pic	Fraction mere Temps de retention (min)	Pourcentage
1	1.74	13.477
2	2.91	0.841
3	3.25	1.641
4	3.69	1.035
5	4.07	2.321
6	4.45	1.378
7	4.65	3.735
8	4.95	1.101
9	5.05	1.426
10	5.31	2.481
11	5.56	1.149
12	5.73	2.886
13	5.13	1.872
14	6.23	1.406
15	6.59	10.674
16	6.81	2.369
17	6.94	1.01
18	7.18	1.721
19	7.32	1.526
20	7.48	1.714
21	7.78	1.723
22	7.99	1.28
23	8.14	1.148
24	8.41	0.765
25	8.54	1.658
26	8.88	7.622
27	9.22	1.647
28	9.40	0.631
29	9.49	0.694
30	9.76	1.36
31	10.14	1.528
32	10.41	1.101
33	10.57	0.701
34	10.69	1.088
35	10.88	0.709
36	11.05	0.904
37	11.34	4.597
38	11.62	0.719

Pic	Fraction mere Temps de retention (min)	Pourcentage
39	12.55	0.675
40	13.85	2.911
41	16.51	1.705
42	16.72	1.675
43	21.04	1.225
44	23.23	1.13
45	25.35	1.114
46	27.36	0.916
47	29.21	0.685
48	31.13	1.866

A partir de l'analyse de la fraction mere en CG/MS et en chromatographie en phase gazeuse nous avons releve les pourcentages des pics majoritaires qui representent les differents constituants du melange paraffiniques

Tableau n°14:

Constituant	(tr/min)	Pourcentage de la SM	Pourcentage de la SF2	Pourcentage de la SF3	Pourcentage de la SF8	Pourcentage de la SF12	Pourcentage de la SF15
C10	4.07	2.321		0.212	2.129		
C11	4.65	3.735		0.397	1.665	0.495	
C12	6.59	10.674	4.834	2.695	17.163	1.52	
C13	8.88	7.622	5.068	1.442	7.668	0.877	11.106
C14	11.34	4.597	5.446	1.081	0.519	19.088	2.488
C15	13.85	2.911	7.564	1.277	0.926	6.732	9.84
C16	16.51	1.705	6.443	1.027		5.036	2.238
C17	16.72	1.675	6.254	0.952		1.791	9.588
C18	21.04	1.225	5.086			0.966	7.274
C19	23.23	1.13	4.27	0.626		0.619	6.889
C20	25.35	1.114		0.529		0.405	5.21
C21	27.36	0.916	4.323	0.533			3.467
C22	29.29	0.685		0.242			2.098
C23	31.13	1.866					

SM : Sous fraction mere.

SF2 : Sous fraction 2.

SF3 : Sous fraction 3.

SF8 : Sous fraction 8.

SF12 : Sous fraction 12.

SF15 : Sous fraction 15.

tr : Temps de retention.

CONCLUSION:

En se penchant sur la qualite des resultats obtenus, nous remarquons que:

Les methodes de chlatriation par l'uree ne donnent pas le meilleur rendement en n.paraffines, ce qui fait que le melange prepare ne contient pas de normales paraffines (la somme des pourcentages des constituants de chaque sous fraction ne fait pas 100%).

Le nombre important de pics denombre dans les fractions issues de la distillation fractionnee provient du fait que les constituants presents dans la fraction mere dont les pics se chevauchent (effet d'ecran) ont ete separes par chromatographie en phase gazeuse puisque celle-ci est une distillation, les hydrocarbures ayant ete portes a ebullition.

Cela explique la performance du chromatogramme par rapport a l'appareil de distillation ASTM.

Comme le montre le tableau n°14 les fractions (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8) contiennent essentiellement les constituants (C10, C11, C12, C13) ce qui nous interesse, par contre les fractions (9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17) comportent en majorite les paraffines lourdes partant du C14 jusqu'au C26 qui possedent des points de congelation elevees et superieures a zero comme le montre le tableau n°15. De ce fait nous nous sommes interesse uniquement a la cristallisation a basse temperature. Cela etant dit, il est possible de separer les autres normales paraffines a l'aide par exemple d'un bain thermostaté qui peut nous fixer les differentes temperatures.

Tableau n°15

Constituants	Temperature de congelation (°C)
C10	29.7
C11	25.6
C12	9.6
C13	-6.2
C14	5.5
C15	10
C16	18.5
C18	28
C19	32
C22	44.5
C23	47.7
C24	51.1
C26	56.6

V.5-SEPARATION PAR CRISTALLISATION:

V.5.1-MODE OPERATOIRE:

Nous avons suivi le meme mode operatoire que dans le cas du binaire du fait que nous ne pouvons separer le melange de C10 a C13 qu'en deux sous fractions l'une susceptible de contenir le C10C11, l'autre contenant theoriquement le C12C13.

V.5.2-CONDITIONS OPERATOIRES:

Le choix des refrigerants est conditionne par l'appropriation du refrigerant au constituant par rapport au point de congelation.

Sont les conditions operatoires donnees dans le tableau n°16.

Tableau n°16.

melange	refrigerant	Tr (°C)	temps de sejour (min)
(C10C11C12C13)	glace(3) Kcl(1)	-11	35

Tr : temperature du refrigerant.

V.5.3-RESULTATS OBTENUS APRES CRISTALLISATION:

Les sous fractions recueillies apres cristallisation sont representees par une phase solide contenant en majorite du (C12,C13) et une phase liquide comportant en majorite du (C10,C11). Ces sous fractions ont ete analysees en chromatographie en phase gazeuse dans les memes conditons qu la fraction mere initiale (melange paraffinique avant la distillation fractionnee).

Les chromatogrammes sont donnees en fin de ce paragraphe.

N'ayant pas fait l'analyse par CPG du melange (C10 C11 C12 C13) qui represente la fraction mere des sous fractions recueillies apres cristallisation, nous etions dans l'obligation de considerer la fraction mere du melange paraffinique jusqu'au pic 43 et de calculer les nouveaux pourcentages des constituants essentiels des sous fractions qui representent la phase liquide et la phase solide dans ce melange.

Les resultats des calculs sont donnees dans le tableau n°17.

Tableau n°17

Pic	Fraction mere		Constituants essentiels rapportes a 100	Sous Fraction 1		Sous Fraction 2	
	Titrimt	Pourcentage		Titrimt	Pourcentage	Titrimt	Pourcentage
1	1.74	13.477	14.124			1.69	
				1.77			
				2.02			
						2.13	
				2.20			
				2.63			
2	2.91	0.841	0.881	2.75		2.87	
				3.00			
3	3.25	1.641	1.719			3.22	
				3.38			
4	3.69	1.035	1.084			3.67	
				3.89			
5	4.07	2.321	2.432	4.01	0.084(C10)		
				4.29		4.05	2.348(C10)
						4.44	
6	4.45	1.378	1.144	4.58	0.368(C11)		
						4.66	3.546(C11)
7	4.65	3.735	3.914(C11)	4.86			
8	4.95	1.101	1.153				
9	5.05	1.426	1.494			5.06	
				5.10			
				5.29			
10	5.31	2.481	2.600			5.33	
				5.51			
11	5.56	1.149	1.204				
12	5.73	2.886	3.024			5.75	
13	5.93	1.872	1.961				
				6.18			

Suite du Tableau n°17

Pic	Fraction mère		Constituants essentiels rapportés à 100	Sous Fraction 1		Sous Fraction 2	
	Titrant	Pourcentage		Titrant	Pourcentage	Titrant	Pourcentage
14	6.23	1.406	1.473			6.25	
				6.26			
				6.35			
15	6.59	10.674	11.186(C12)			6.6	6.114(C12)
				6.64	5.072(C12)		
				6.65			
16	6.81	2.369	2.482			6.82	
17	6.94	1.01	1.053				
18	7.19	1.721	1.803			7.21	
				7.25			
19	7.32	1.526	1.601				
				7.39			
				7.46			
20	7.48	1.744	1.827			7.49	
				7.71			
21	7.78	1.723	1.805			7.8	
						7.97	
22	7.99	1.28	1.341				
23	8.14	1.148	1.203				
				8.28			
24	8.41	0.765	0.805				
				8.48			
25	8.54	1.658	1.737			8.55	
				8.75			
26	8.88	7.622	7.987(C13)			8.89	8.856(C13)
				9.00	5.131(C13)		
27	9.22	1.647	1.935			9.24	
28	9.40	0.651	0.870			9.43	
				9.48			
29	9.49	0.694	0.727				

Suite du Tableau n°17

Pic	Fraction mère		Constituants essentiels rapportés à 100	Sous Fraction 1		Sous Fraction 2	
	T _r (min)	Pourcentage		T _r (min)	Pourcentage	T _r (min)	Pourcentage
14	6.23	1.406	1.473			6.25	
15	6.59	10.674	11.186(C12)	6.26			
				6.35			
				6.64	5.072(C12)	6.6	6.114(C12)
			6.65				
16	6.81	2.369	2.482			6.82	
17	6.94	1.01	1.053				
18	7.19	1.721	1.803			7.21	
19	7.32	1.526	1.601	7.25			
				7.39			
				7.46			
20	7.48	1.744	1.827			7.49	
21	7.78	1.723	1.805	7.71			
						7.8	
						7.97	
22	7.99	1.28	1.341				
23	8.14	1.148	1.203	8.28			
24	8.41	0.765	0.805	8.48			
25	8.54	1.658	1.737			8.55	
26	8.88	7.622	7.987(C13)	8.75			
						8.89	8.856(C13)
				9.00	5.131(C13)		
27	9.22	1.647	1.935			9.24	
28	9.40	0.631	0.870			9.43	
29	9.49	0.694	0.727	9.48			

Suite du Tableau n°17.

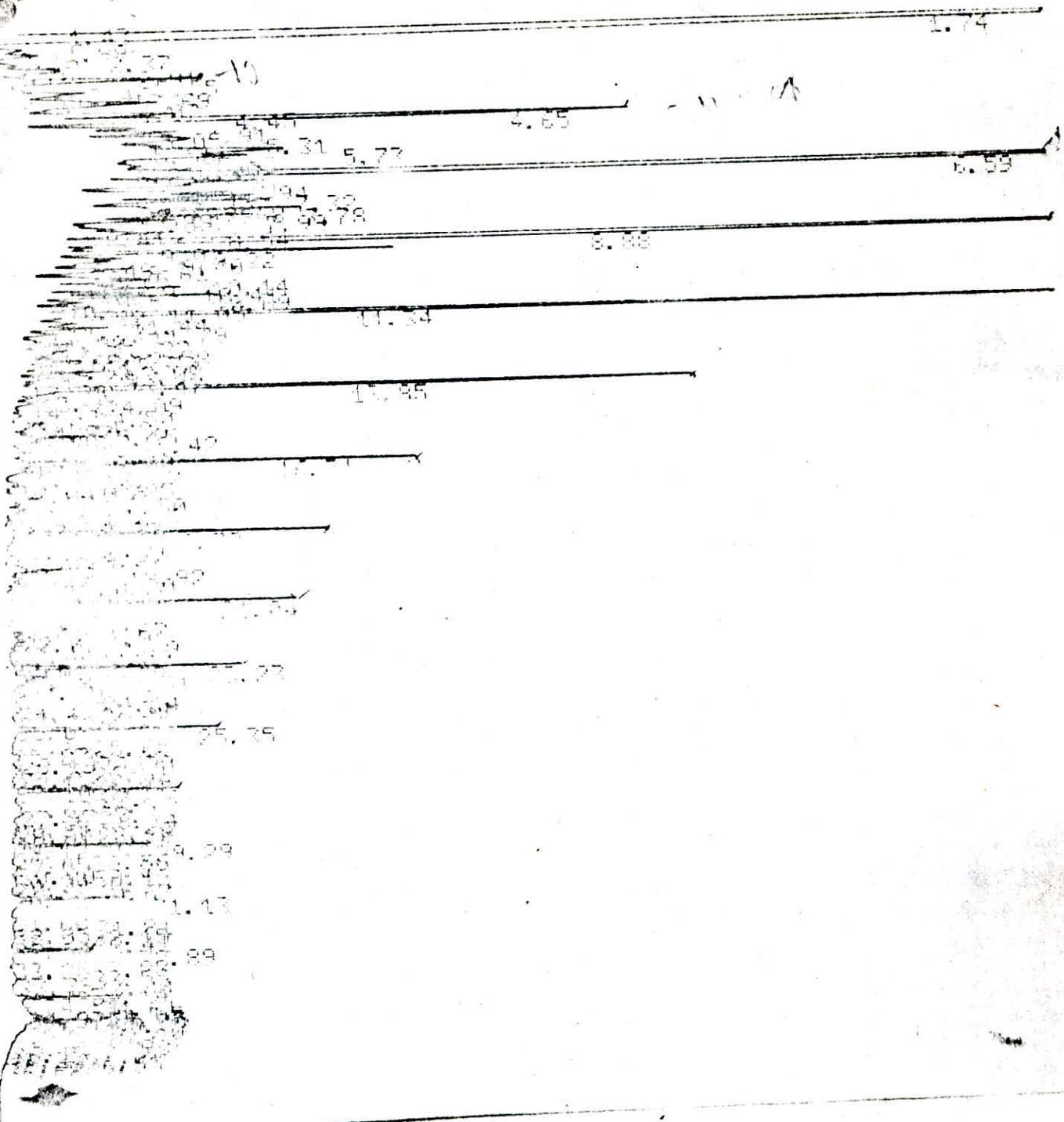
Pic	Fraction mère		Constituants essentiels rapportés à 100	Sous Fraction 1		Sous Fraction 2	
	Tr/min	Pourcentage		Tr/min	Pourcentage	Tr/min	Pourcentage
30	9.76	1.36	1.425			9.78	
						10.15	
31	10.11	1.528	1.601				
32	10.41	1.101	1.153			10.43	
33	10.57	0.701	0.734				
				10.58			
34	10.69	1.088	1.140			10.68	
						10.87	
35	10.88	0.709	0.743				
36	11.05	0.904	0.947				
						11.06	
				11.13			
37	11.34	4.597	4.817				
						11.55	
				11.53			
38	11.62	0.749	0.784				
						11.78	
						12.01	
39	12.33	0.673	0.705				
						12.36	
						12.61	
						12.9	
						13.3	
40	13.85	2.911	3.050			13.85	
				14.27			
						14.41	
						15.01	
41	16.31	1.705	1.786				
						16.33	
42	16.72	1.675	1.755				
						17.51	
						17.81	
						18.74	
						19.32	
						19.94	
						20.58	
						21.03	
43	21.04	1.225	1.283				

INTERPRETATION:

D'après les résultats obtenus dans le tableau n°17, nous constatons que le nombre important de pics denombres en phase gazeuse et la variété des pics dans les deux phases pourraient provenir du fait que la cristallisation a permis de relever certains pics qui se chevauchent ("effet d'écran ") dans le chromatogramme de la fraction mère.

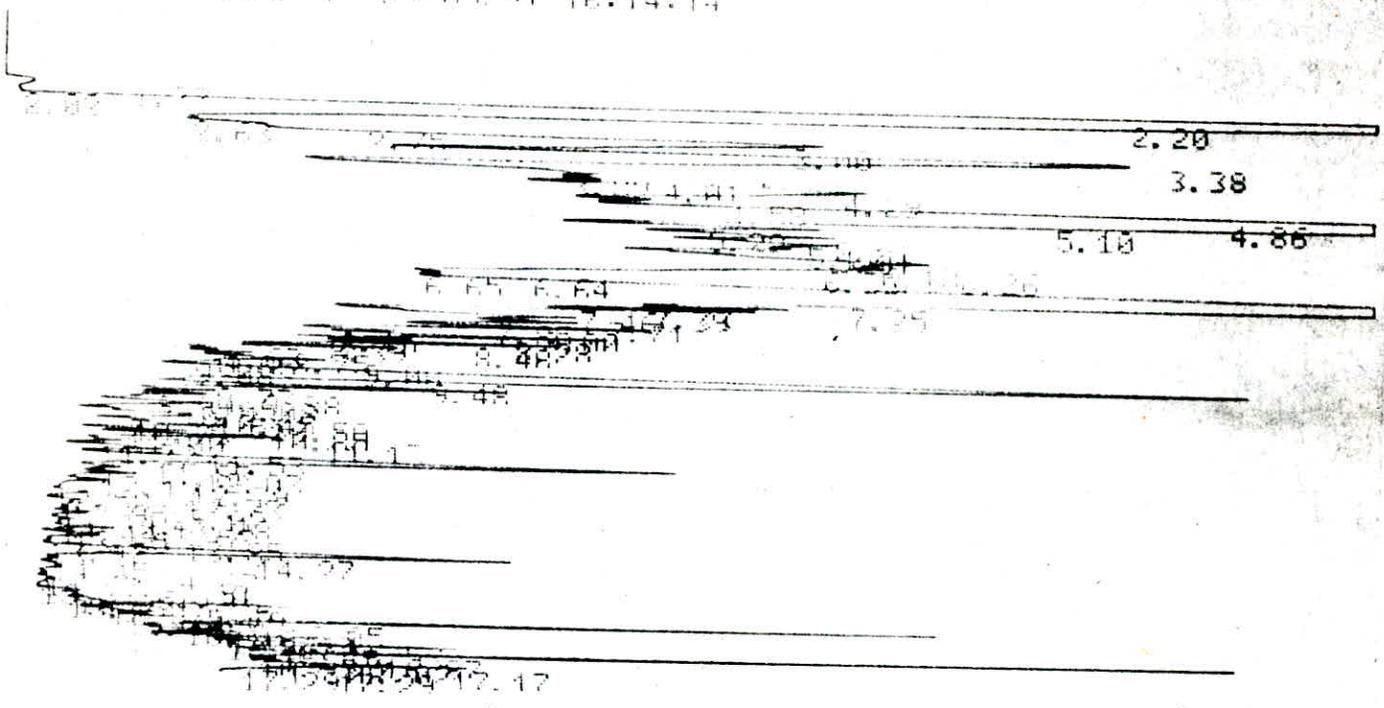
L'existence du C12 et C13 en grande proportion dans la phase liquide relativement au C10 et C11 est du au fait qu'une partie de la phase solide a réussi a passer a l'état liquide pendant le moment de recuperation des cristaux formés puisque les manipulations ont été faite a une température ambiante d'environ 17 °C.

Analyse de la fraction mere du melange paraffinique.



Analyse de la sous fraction 1 (phase solide) issue de la cristallisation du melange paraffinique.

CHANNEL 0 DIRECT 29/05/91 16:14:14

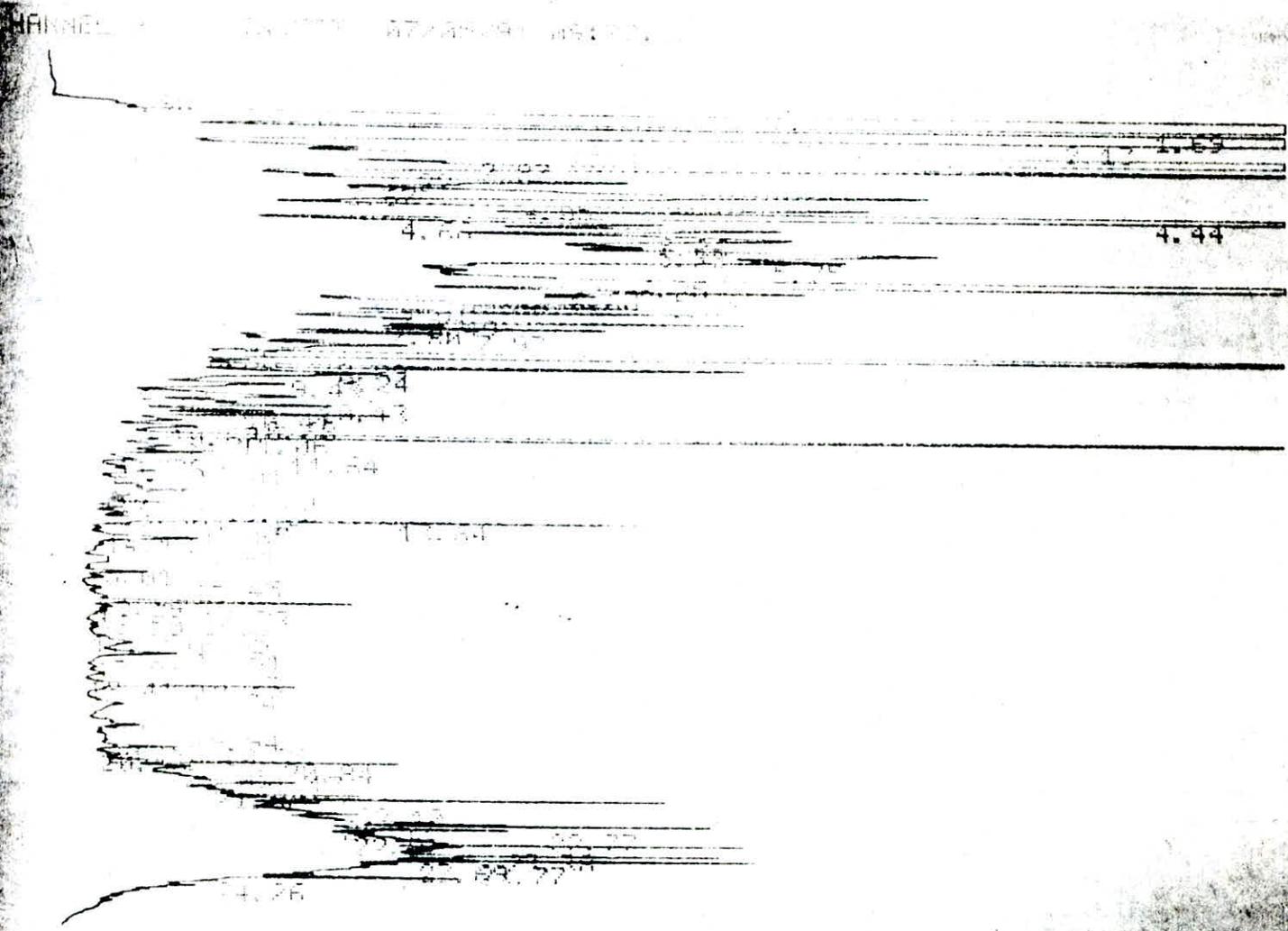


29/05/91 16:14:14 CH= "A" PS= 1.

FILE 1. METHOD A. RUN 8 INDEX 8

PEAK#	AREA:	RT	AREA	BC
1	0.09	1.77	14617	02
2	0.026	2.02	4152	02
3	11.462	2.2	1861003	02
4	0.22	2.63	35656	02
5	0.092	2.75	92405	02

Analyse de la sous fraction 2 (phase liquide) issue de la cristallisation du mélange paraffinique



VI-FRACTIONNEMENT DES FRACTIONS PETROLIERES:

VI.1 CARACTERISTIQUES DES FRACTIONS PETROLIERES

Pour faire une etude globale sur la cristallisation des fractions petrolieres d'un petrole ALGERIEN de HASSI-MESSAOUD de densite d=0.8205. Nous avons considere certaines de ces fractions issues de la TBP en prenant des fractions legeres, moyennes et moyennement lourdes dont les caracteristiques sont donnees dans le tableau n°18.

Tableau n°18

Fraction	Distillation	P1(°C)	P2(°C)
55	Atmospherique	180	185
59	Sous vide (DP=100 torr)	220	250
60	Sous vide (DP=100 torr)	270	280
66	Sous vide (DP=5 torr)	290	300

VI.2 SEPARATION PAR CRISTALLISATION:

VI.2.1 MODE OPERATOIRE

Nous avons mis dans chaque Dewar un refrigerant, dont la temperature decroit du premier Dewar au dernier.

Dans la colonne de separation du Dewar n°1, nous avons introduit la fraction consideree. Apres un temps optimale de contact, nous avons recupere la phase solide (sous-fraction 1) et le liquide non cristallise a ete conduit vers la colonne de separation du Dewar n°2.

La meme operation est repetee et ainsi, a la fin du dernier Dewar, nous avons recupere une phase liquide non cristallisee a la temperature du refrigerant et une phase solide cristallisee a cette meme temperature.

Et quand une temperature plus basse est necessaire, nous pouvons retourner au Dewar n°1 pour repeter l'operation.

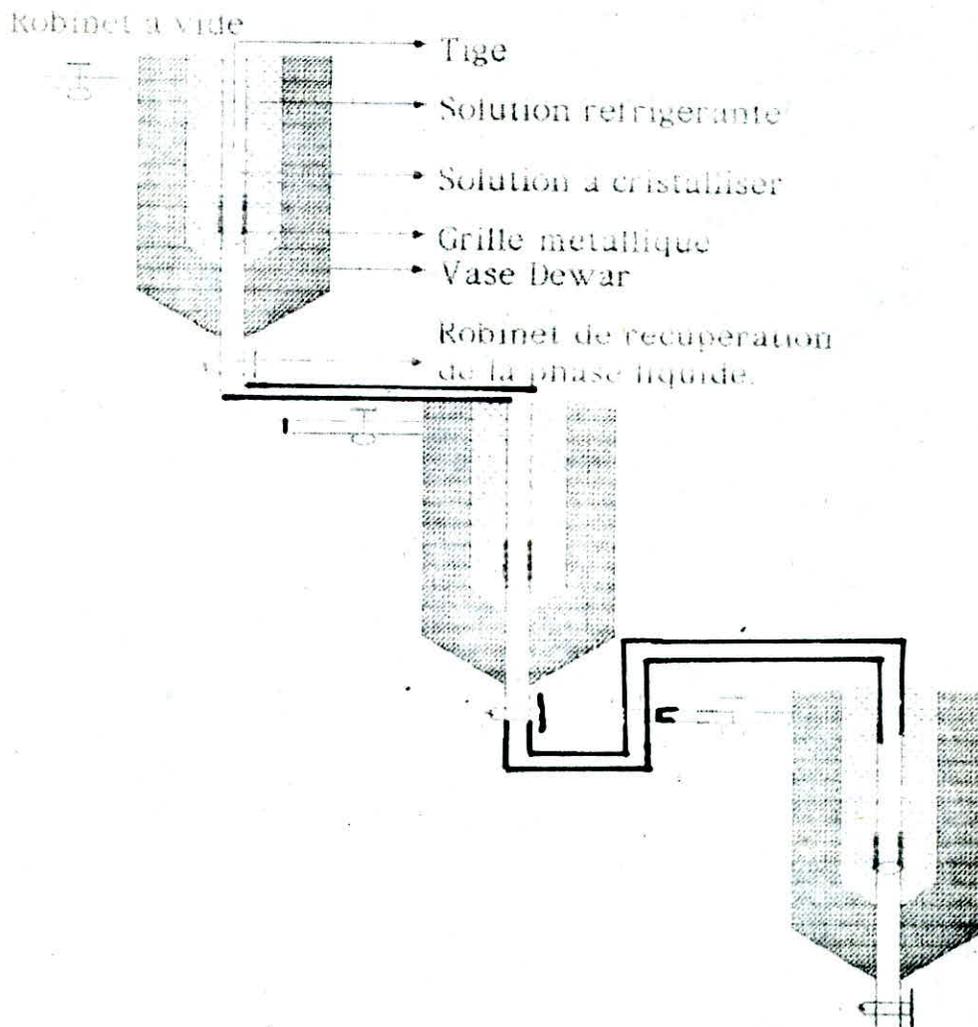


Fig N°8 Schéma de l'appareil de cristallisation d'une coupe complexe.

VI.3 FRACTIONNEMENT DE LA FRACTION 33

VI.3.1 SEPARATION PAR CRISTALLISATION

S'agissant de fractions petrolieres complexes, nous avons travaille avec tous les paliers de temperatures disponibles et ceci pour obtenir un bon fractionnement.

VI.3.2 CONDITIONS OPERATOIRES:

Tableau n° 19

sous fraction	refrigerant	Tr (°C)
non cristallisee	glace - eau	0
Non cristallisee	glace(3) Kcl(1)	-11
Non cristallisee	glace(4) NH ₄ NO ₃ (1)	-18
Non cristallisee	glace(3) Nacl(1)	-21
1	glace(1) Kcl(1)	-35,3
2	neige carbonique	-79,5
3	azote liquide	-198,9

Tr : Temperature du refrigerant.

Nous avons evalue les caracteristiques (indice de refraction(n), densite(d) et le point d'anne (PA)) des sous fractions precedantes afin d'avoir le pourcentage en Aromatique Naphtene et Paraffine par la methode NDPA.

Les resultats sont resumes dans le tableau n°20.

Tableau n° 20

sous fraction	n	d	PA(°C)	%A	%N	%P
1	1.4460	0.805	89	1.965	22.480	75.610
2	1.4450	0.798	88	4.533	18.770	76.690
3	1.4430	0.790	86	6.848	15.920	77.232

Nous avons fait l'analyse par chromatographie en phase gazeuse des fractions 1, 2 et 3.

VI 3.3. CONDITIONS OPERATOIRES DE LA CHROMATOGRAPHIE

Les conditions de la chromatographie realisee sur le meme appareil sont resumees dans le tableau n° 21.

Tableau n° 21

sous fraction	Tc (°C)	pente (degre/mn)	Tr (°C)	Td (°C)
1 et 2	140 - 250	2	250	350
3	80 - 250	2	200	300

Tc : Temperature de la colonne.

Tr : Temperature de l'injecteur.

Td : Temperature du detecteur.

Les chromatogrammes sont donnees en page 83, 84 et 85.

Remarque

Si nous supposons que les conditions operatoires de la chromatographie en phase gazeuse sont les memes, il est possible de reconstituer le spectre de la fraction mere par identification des differents pics. Si les ensembles des pics des sous fractions sont disjoints ce qui veut dire qu'il s'agit d'une bonne separation, le nombre total de pics de la fraction mere sera de 28+9+11+48 pics et les pourcentages de chacun des pics seraient ceux de la fraction ramene a 100.

Si les pics se retrouvent dans les sous fractions (deux par deux) cela veut dire que la separation n'est pas bonne, le nombre de pics est egal a la somme des pics diminue des pics repetitifs et le pourcentage de chacun est egal a la somme des pourcentages massiques de ce pic dans les differentes sous fraction. cette regle s'applique pour toutes les fractions a savoir 33, 39, 44 et 46.

Dans le cas des fractions 33 et 39 nous constatons que les conditions de la chromatographie en phase gazeuse des sous fractions 1 et 2 sont differentes des conditions de la sous fraction 3. Pour pallier a ce probleme, nous ajoutons 25 minutes aux temps de retention des sous fractions 1 et 2 car la temperature de la colonne dans ce cas est de 140-250 °C.

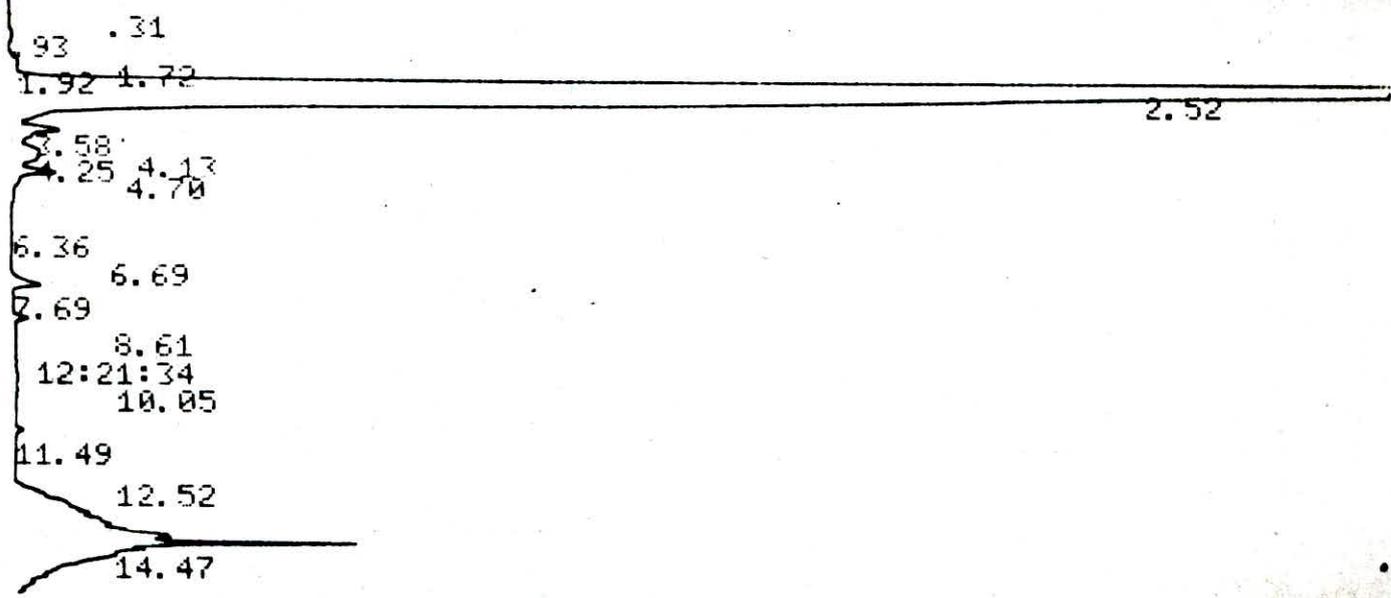
947 946 967 995 995 1007 995 994 1003 998 996 1000

CHANNEL R INJECT 08/05/91 12:33:06

~~1.61 1.70~~
~~2.09~~
~~2.30~~
4.45 3.85
6.09 5.57
6.44
7.49
8.81 8.39
9.86 9.41
10.21
11.33
12.20
13.03 13.09
14.82 15.27
18.76

Analyse de la sous fraction I issue de la cristallisation
de la fraction 33.

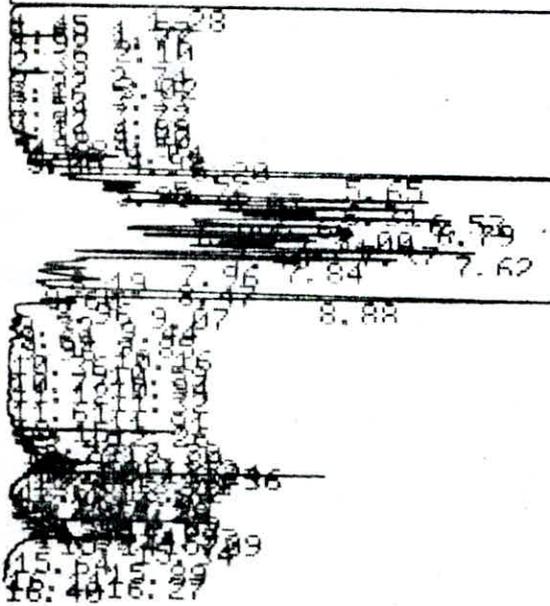
1071 1073 1073 1063 1054 1004 1005 988 1005 999
CHANNEL A INJECT 08/05/91 12:11:52



Analyse de la sous fraction 2 issue de la cristallisation
de la fraction 33.

CHANNEL A INJECT 07/05/91 13:18:03

998T 0



Analyse de la sous fraction 3 issue de la cristallisation
de la fraction 33

Pic	Sous fraction 1		Sous fraction 2		Sous fraction 3		Fraction mere	
	Tr (mm)	Pourcentage	Tr (mm)	Pourcentage	Tr (mm)	Pourcentage	Tr (mm)	Pourcentage
1					1.28	1.084	4.28	1.084
2					3.20	0.725	5.20	0.725
3					5.65	3.553	5.65	3.553
4					5.76	0.257	5.76	0.257
5					5.90	0.619	5.90	0.619
6					6.03	0.698	6.03	0.698
7					6.31	2.844	6.31	2.844
8					6.53	2.340	6.53	2.340
9					6.65	1.399	6.66	1.399
10					6.79	2.033	6.79	2.033
11					6.89	0.514	6.89	0.514
12					7.00	1.702	7.00	1.702
13					7.21	1.800	7.21	1.800
14					7.37	1.521	7.37	1.521
15					7.45	1.060	7.48	1.060
16					7.62	2.419	7.62	2.419
17					7.84	1.822	7.86	1.822
18					7.95	0.443	7.96	0.443
19					8.19	0.391	8.19	0.391
20					8.47	0.702	8.47	0.702
21					8.88	3.117	8.88	3.117
22					9.07	0.254	9.07	0.254
23					12.48	0.354	12.48	0.354
24					13.38	0.287	13.36	0.287
25					13.52	0.456	13.63	0.456
26					14.85	0.250	14.86	0.250
27					15.14	0.297	15.14	0.297
28					15.54	0.391	15.34	0.391
29	27.09	17.604			17.70		27.09	17.604
30			27.52	26.567			27.52	26.567
31	28.3	1.593					28.3	1.593
32			28.58	0.369			28.58	0.369
33	28.85	0.33					28.85	0.33
34			29.13	0.202			29.13	0.202
35	29.25	0.179					29.25	0.179
36	29.45	2.345					29.45	2.345
37			29.7	0.268			29.7	0.268
38	32.49	0.736					32.49	0.736
39			32.69	0.205			32.69	0.205
40	33.39	1.632					33.39	1.632
41			33.65	0.144			33.65	0.144
42	33.81	0.734					33.81	0.734
43	34.41	0.66					34.41	0.66
44	34.86	1.554					34.86	1.554
45			35.05	0.15			35.05	0.15
46	35.21	1.178					35.21	1.178
47	36.33	3.077					36.33	3.077
48			39.47	5.248			39.47	5.248

IV.4 FRACTIONNEMENT DE LA FRACTION 39:

IV.4.1 SEPARATION PAR CRISTALLISATION:

meine demarche que pour la fraction 33

IV.4.2 CONDITIONS OPERATOIRES AVANT LA CRISTALLISATION:

Les conditions operatoires sont resumes dans le tableau n° 23.

Tableau n° 23

sous fraction	refrigerant	Tr (°C)
Non cristallisee	glace eau	0
Non cristallisee	glace(3) KCl(1)	-11
Non cristallisee	glace(4) NH ₄ NO ₃ (1)	-18
Non cristallisee	glace(3) NaCl(1)	-21
1	glace(1) KCl(1)	-35,3
2	neige carbonique	-79,5
3	azote liquide	-198,9

Tr : Temperature du refrigerant.

VI.4.3 CARACTERISTIQUES DES SOUS FRACTIONS OBTENUS

Les caracteristiques des sous fractions sont donnees dans le tableau n°24

Tableau n° 24

sous fraction	n	d	PA(d)	%A	%N	%P
1	1.4526	0.8100	86	7.41	17.62	74.97
2	1.4495	0.7974	85	10.43	12.37	77.20
3	1.4476	0.7920	84	11.31	11.29	77.40

Nous avons analyse les sous fractions precedentes par chromatographie en phase gazeuse.

Les chromatogrammes sont donnés en page 91 89 et 90

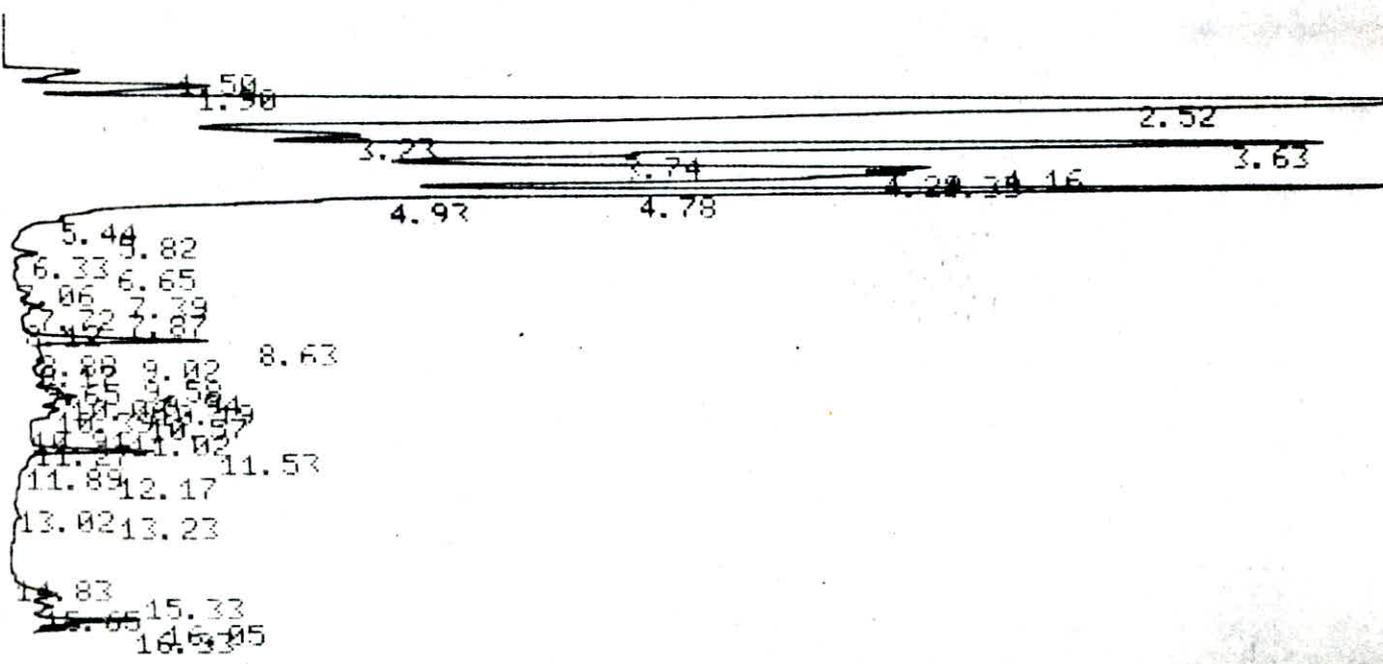
Tc : Température de la colonne
Ti : Température de l'injecteur
Td : Température du détecteur

substance	Temps	Temps	Temps
	(min)	(min)	(min)
1 et 2	190	250	2
3	80	250	2
			200
			300

Tableau n° 25

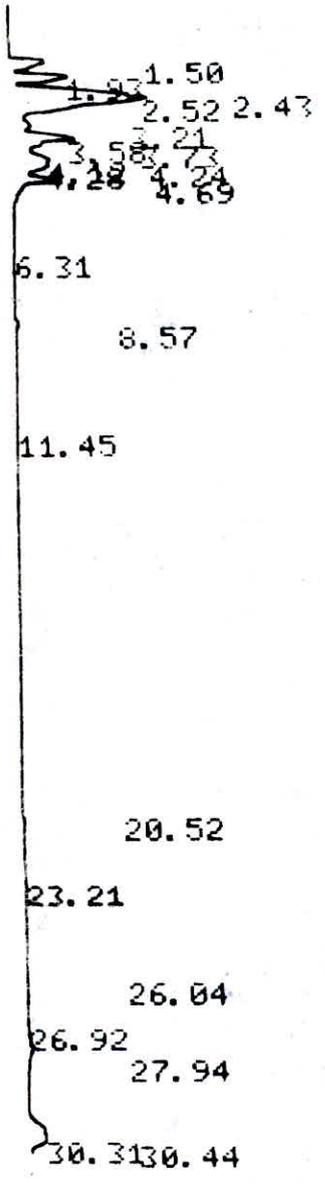
Les conditions de la chromatographie réalisées sur le même appareil sont résumées dans le tableau n° 25

996 998 1000
 CHANNEL A INJECT 08/05/91 14:00:56



Analyse de la sous fraction I issue de la cristallisation
 de la fraction 39.

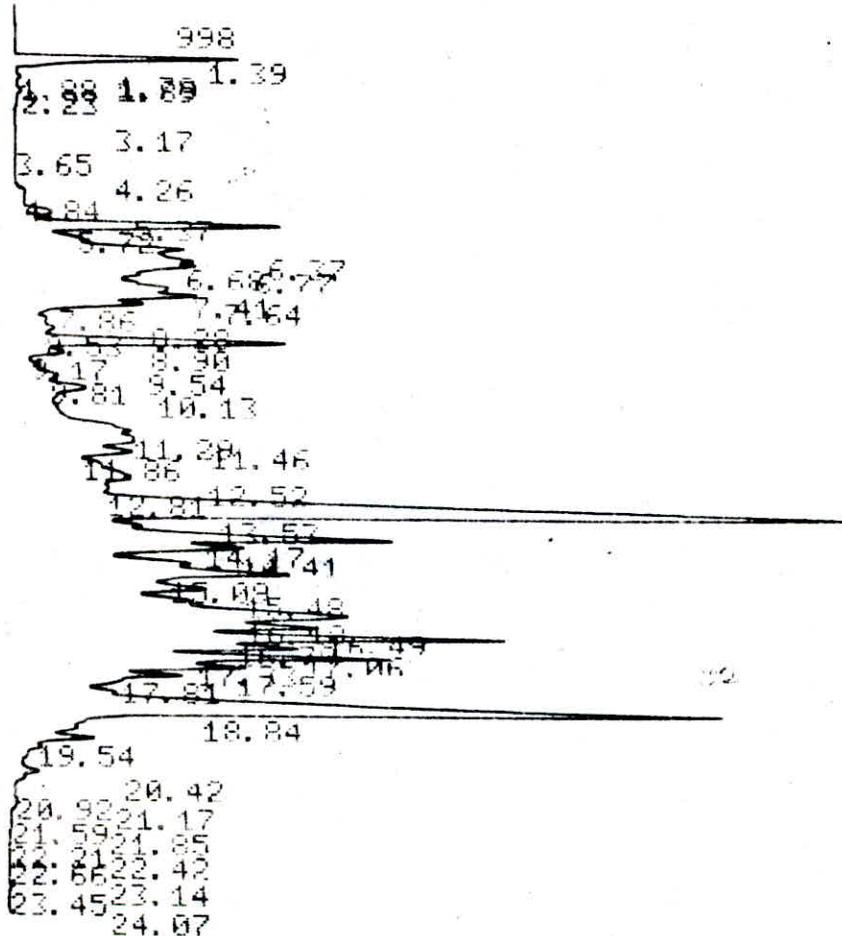
981 991 991 994 999 999
CHANNEL A INJECT 08/05/91 13:09:56



(0.97) (-79°C)

Analyse de la sous fraction 2 issue de la cristallisation de la fraction 39.

CHANNEL A INJECT 07/05/91 14:28:51



313 - 198/18

Analyse de la sous fraction 3 issue de la cristallisation de la fraction 39.

Tableau n° 26

Pr	Sous fraction 1		Sous fraction 2		Sous fraction 3		Fraction mère	
	Tr	Pourcentage	Tr	Pourcentage	Tr	Pourcentage	Tr	Pourcentage
	(mm)	rapporte a 100	(mm)	rapporte a 100	(mm)	rapporte a 100	(mm)	rapporte a 100
1					1.39	1.47	1.39	0.49
2					5.37	0.516	5.37	0.172
3					5.72	2.155	5.72	0.818
4					6.37	2.498	6.37	0.832
5					6.68	1.757	6.68	0.585
6					6.77	2.598	2.598	0.866
7					7.41	2.113	7.41	0.704
8					7.65	1.983	7.65	0.661
9					7.86	1.114	7.86	0.371
10					8.28	0.296	8.28	0.098
11					8.53	0.453	8.53	0.151
12					8.9	2.542	8.9	0.917
13					9.17	0.169	9.17	0.156
14					9.54	0.255	9.54	0.085
15					9.81	0.522	9.81	0.174
16					10.13	1.317	10.13	0.439
17					11.29	2.818	11.29	0.939
18					11.46	1.786	11.46	0.595
19					11.86	1.471	11.86	0.491
20					12.52	3.144	12.52	1.048
21					12.81	0.686	12.81	0.228
22					13.53	13.318	13.53	4.439
23					14.17	5.400	14.17	1.800
24					14.41	2.361	14.41	0.787
25					15.09	5.509	15.09	1.836
26					15.48	2.432	15.48	0.810
27					16.18	7.414	16.18	2.471
28					16.49	2.82	16.49	0.94
29					16.79	4.972	16.79	1.657
30					17.06	2.384	17.06	0.794
31					17.33	3.484	17.33	1.161
32					17.59	1.963	17.59	0.654
33					17.81	2.202	17.81	0.734
34					18.84	11.846	18.84	3.948
35					19.54	1.211	19.54	0.403
36					20.42	0.917	20.42	0.139

Suite du Tableau n° 27

Pr	Sous fraction 1		Sous fraction 2		Sous fraction 3		Fraction mere	
	Ti (mm)	Pourcentage rapporte a 100	Ti (mm)	Pourcentage rapporte a 100	Ti (mm)	Pourcentage rapporte a 100	Ti (mm)	Pourcentage rapporte a 100
1	26.5	0.768	26.5	0.15			26.50	0.2306
2	26.9	1.984	26.93	9.732			26.93	3.915
3			27.43	15.025			27.43	5.143
4	27.52	33.249	27.52	31.109			27.52	21.452
5	28.23	4.431	28.21	3.788			28.23	2.739
6	28.63	13.508	28.58	10.535			28.63	8.034
7	28.74	4.135					28.74	1.378
8	29.16	10.647	29.12	6.981			29.16	8.203
9								
10	29.29	2.322	29.28	3.925			29.28	2.082
11	29.33	7.061					29.33	2.353
12			29.69	7.444			29.69	2.481
13	29.78	12.401					29.78	4.163
14	29.93	2.718					29.93	0.906
15	30.44	0.458					30.44	0.166
16	30.72	0.212					30.72	0.077
17	33.63	1.373					33.63	0.457
18	33.88	0.209					33.88	0.069
19	34.17	0.217					34.17	0.072
20	34.58	0.316					34.58	0.105
21	34.94	0.323					34.94	0.107
22	35.06	0.443					35.06	0.147
23	35.19	0.221					35.19	0.073
24	35.39	0.376					35.39	0.125
25	35.57	0.234					35.57	0.078
26	36.53	0.991					36.53	0.330
27	40.33	0.387					40.33	0.129
28	40.65	0.213					40.65	0.071
29	41.05	0.592					41.05	0.197
30			55.31	5.281			55.31	1.760
31								
32								
33								
34								
35								
36								

VI.5 FRACTIONNEMENT DE LA FRACTION 44

VI.5.1 SEPARATION PAR CRISTALLISATION

VI.5.1.1 CONDITIONS OPERATOIRES

Les conditions opératoires sont résumées dans le tableau n° **28**.

Tableau n° 28

sous fraction	refrigerant	Tr (°C)
Non cristallisée	glace - eau	0
Non cristallisée	glace(3) KCl(l)	-11
Non cristallisée	glace(4) NH ₄ NO ₃ (l)	18
1	glace(3) NaCl(l)	21
2	glace(1) KCl(l)	35,3
3	neige carbonique	79,5
4	azote liquide	198,9

Tr : Temperature du refrigerant.

VI.5.1.2 CARACTERISTIQUES DES SOUS FRACTIONS OBTENUS

Les caractéristiques des sous fractions sont données dans le tableau n°**29**

Tableau n° 29

sous fraction	n	d	PA(°)	%A	%N	%P
1	1.4657	0.8488	75	6.24	34.69	59.07
2	1.4645	0.8440	75	8.40	30.81	60.75
3	1.4645	0.8350	73	12.12	25.90	61.96
3	1.4622	0.8372	73	13.40	22.27	63.63

Nous avons analysé ces sous fractions par chromatographie en phase gazeuse.

VI.5.4. CONDITIONS OPERATOIRES DE LA CHROMATOGRAPHIE.

Les conditions opératoires choisies sont données dans le tableau n° 30

Tableau n° 30

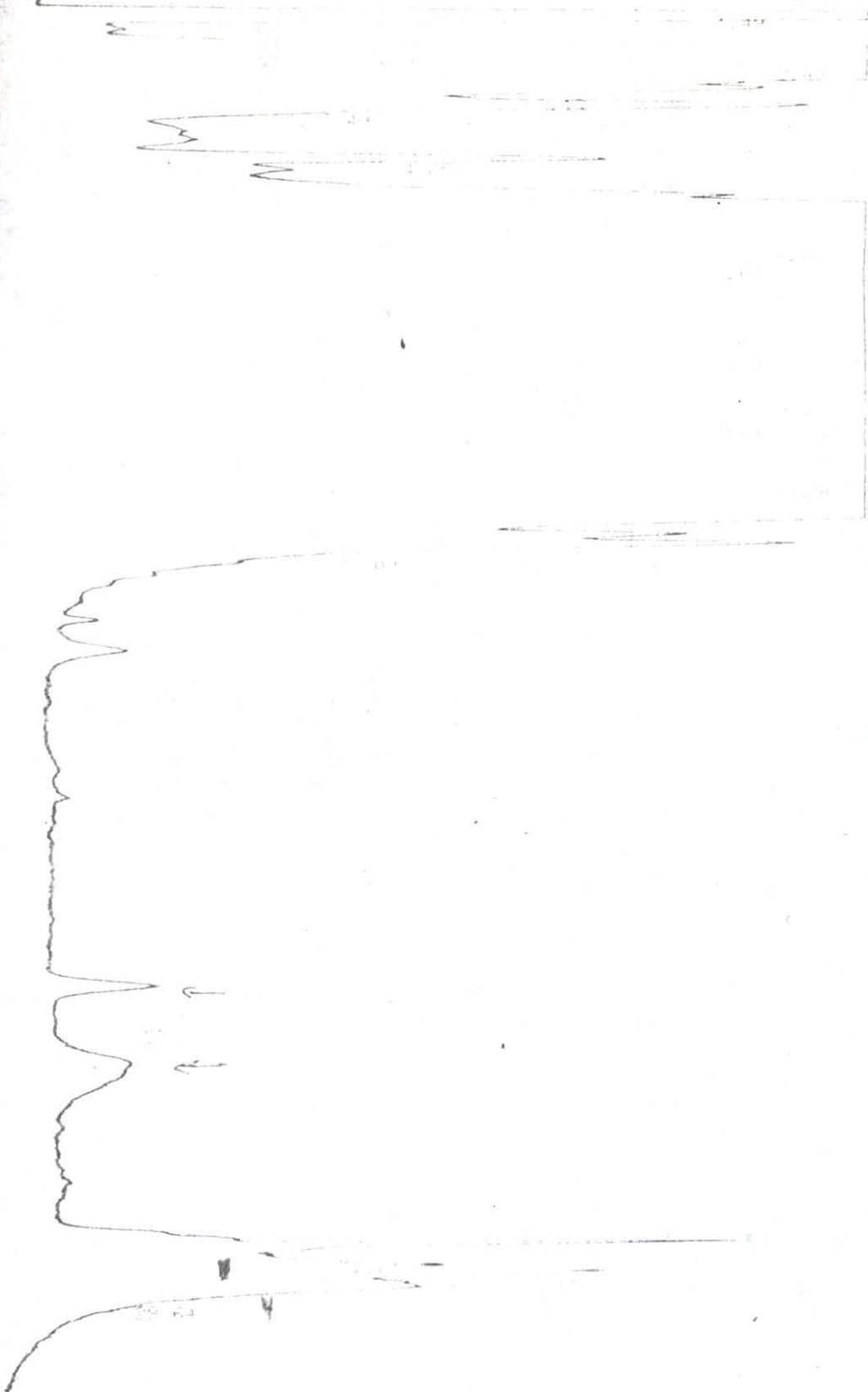
T _i (°C)	T _c (°C)	pende (degre/min)	T _d (°C)
140	250	2	350

T_c - Temperature de la colonne

T_i - Temperature de l'injecteur

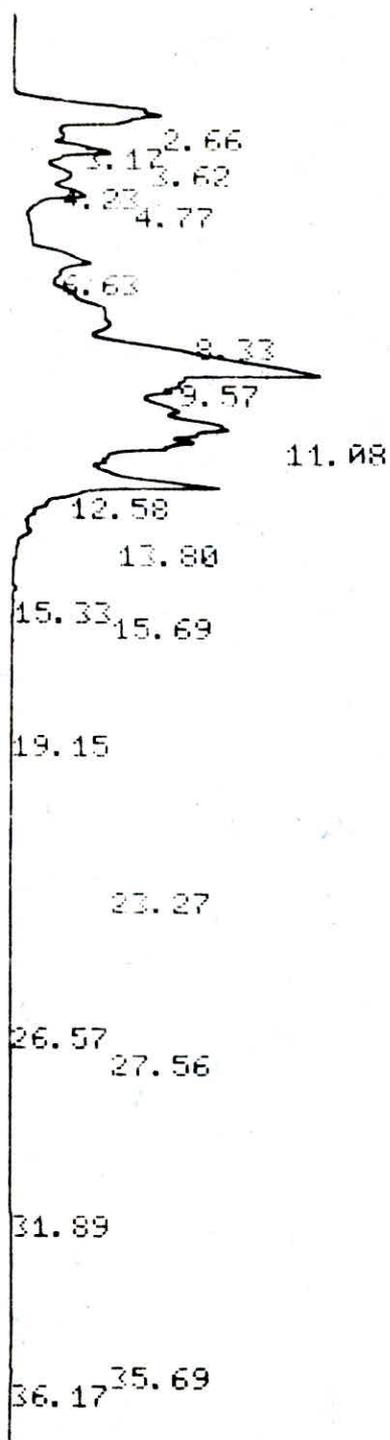
T_d - Temperature du detecteur

Les chromatogrammes sont données en page **96, 97, 98** et **99**.



Analyse de la sous-fraction 1 issue de la cristallisation
de la fraction 44

CHANNEL A INJECT 29/05/91 12:20:20



Analyse de la sous fraction 2 issue de la cristallisation
de la fraction 44.

1000 334 336 338
CHANNEL A INJECT 07/05/91 16:34:46

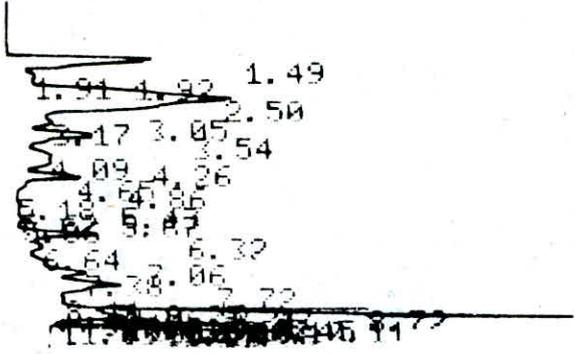


Tableau n° 31

No	Sous fraction 1		Sous fraction 2		Sous fraction 3		Sous fraction 4		Fraction mère	
	Ti	Pourcentage	Ti	Pourcentage	Ti	Pourcentage	Ti	Pourcentage	Ti	Pourcentage
1	1 43	0 445			1 49	4 767			1 49	1 048
2							2 34	4 304	2 34	0 326
3	2 49	0 287			2 5	14 514			2 5	4 950
4			2 55	8 004					2 55	2 007
5	3 13	0 211	3 17	0 596	3 17	1 35			3 17	0 538
6	3 49	0 292							3 49	0 063
7					3 54	3 164			3 54	0 791
8			3 62	3 832					3 62	0 958
9					4 09	1 133			4 09	0 358
10			4 23	2 531	4 26	1 291			4 23	0 955
11	4 55	0 087			4 65	1 962			4 65	0 514
12			4 77	3 189					4 77	0 797
13							5 09	1 392	5 09	0 423
14	5 28	4 324			6 32	2 312			6 28	1 709
15							6 44	1 167	6 44	0 291
16	6 03	0 804	6 03	6 33	6 64	1 273			6 63	2 107
17							6 83	1 031	6 83	0 257
18					7 06	1 025			7 06	0 306
19							7 19	2 189	7 19	0 547
20					7 38	2 363			7 38	0 685
21							7 5	3 233	7 5	0 815
22							7 67	1 886	7 67	0 471
23	7 72	12 536			7 72	5 008			7 72	4 391
24							7 93	2 119	7 93	0 529
25					8 11	1 247			8 11	0 311
26			8 33	9 904					8 33	2 476
27							8 5	10 913	8 5	4 978
28	8 68	13 03							8 68	8 257
29					8 72	16 588	8 74	2 491	8 72	4 769
30							8 85	3 767	8 85	0 926
31					8 92	2 088			8 92	0 522
32							8 99	4 185	8 99	1 046
33					9 06	2 17			9 06	0 542
34					9 21	2 676			9 21	0 699
35					9 42	1 608			9 42	0 402
36							9 42	9 275	9 49	2 318
37			9 57	29 128					9 57	7 282
38	9 67	5 564			9 67	4 279			9 67	2 460
39							9 94	13 039	9 94	3 259
40					10 00	3 73			10 00	0 932
41	10 12	2 572			10 11	5 101	10 08	3 466	11 12	8 546
42					10 23	2 162			10 23	0 540
43							10 29	5 78	10 29	1 445
44					10 45	3 969	10 47	4 889	10 47	2 089
45					10 62	2 359			10 62	0 589
46							10 73	1 824	10 73	0 456
47					10 9	1 174	10 85	1 095	10 9	0 568
48					11 03	0 965			11 03	0 241
49			11 08	24 602			11 12	1 853	11 08	8 613
50					11 28	1 465			11 28	0 366

Suite Tableau n° 31

Pa	Sous-fraction 1		Sous-fraction 2		Sous-fraction 3		Sous-fraction 4		Fraction mère	
	Ti	Pourcentage	Ti	Pourcentage	Ti	Pourcentage	Ti	Pourcentage	Ti	Pourcentage
51							11.43	19.333	11.43	3.583
52	11.50	10.505			11.58	8.4			11.50	4.710
53			12.58	10.74					12.58	2.686
54	13.00	0.415							13.00	0.103
55			13.8	0.874					13.8	0.218
56			15.33	0.06					15.33	0.015
57			15.59	0.01					15.59	0.002
58			19.17	0.023					19.17	0.005
59			23.27	0.018					23.27	0.004
60			25.57	0.029					25.57	0.007
61	28.61	0.221	27.50	0.017					28.61	0.059
62	29.22	0.258							29.22	0.095
63	29.64	0.15							29.64	0.037
64			31.89	0.021					31.89	0.005
65			35.69	0.024					35.69	0.008
66			37.17	0.037					37.17	0.009

VII. FRACTIONNEMENT DE LA FRACTION 46

3.1.1. SÉPARATION PAR CRISTALLISATION

3.1.1.1. CONDITIONS OPÉRATOIRES AVANT CRISTALLISATION

Les conditions opératoires ont été choisies et résumées dans le tableau n° **32**

Tableau n° **32**

sous fraction	refrigerant	T _r (°C)
non cristallisée	glace eau	0
non cristallisée	glace (5) KCl (1)	11
non cristallisée	glace (4) NH ₄ NO ₃ (1)	18
1	glace (5) NaCl (1)	21
2	glace (1) KCl (1)	35,3
3	neige carbonique	79,5
4	azote liquide	198,9

T_r : Température du réfrigérant

3.1.1.2. CARACTÉRISTIQUES DES SOUS FRACTIONS OBTENUES

Les caractéristiques des sous fractions obtenues sont données dans le tableau n° **33**

Tableau n° **33**

sous fraction	n	d	P.A. (g)	%A	%N	%P
1	1,4622	0,8461	65	7,03	42,548	50,422
2	1,4610	0,8374	65	9,87	37,12	53,01
3	1,4582	0,8212	64	14,90	28,38	56,72
4	1,4557	0,8154	63	15,34	27,84	56,82

nous avons analysé les sous fractions précédentes par chromatographie en phase gazeuse et avons choisi les conditions opératoires qui sont résumées dans le tableau n° **34**

Tableau n° 34

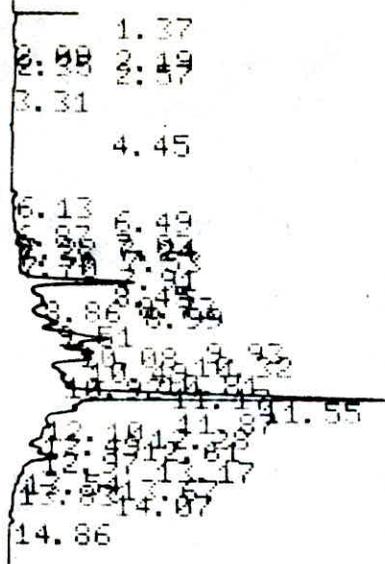
T_c (°C)	pende (degre/min)	T_i (°C)	T_d (°C)
100 - 250	2	250	350

T_c : Temperature de la colonne.

T_i : Temperature de l'injecteur.

T_d : Temperature du detecteur.

Les chromatogrammes sont donnees en page 104, 105, 106 et 107.

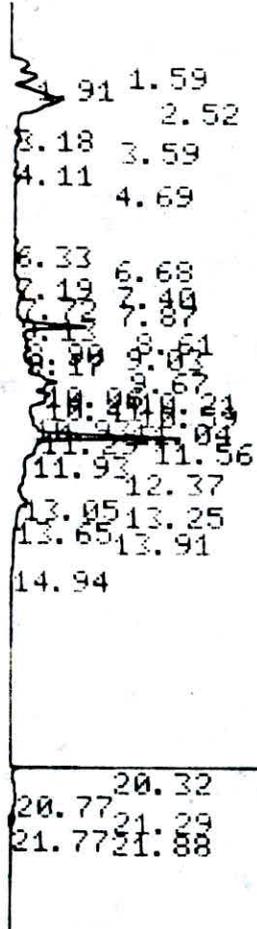


104

Analyse de la sous fraction I issue de la cristallisation de la fraction 46.

104

CHANNEL A INJECT 08/05/91 17:19:39



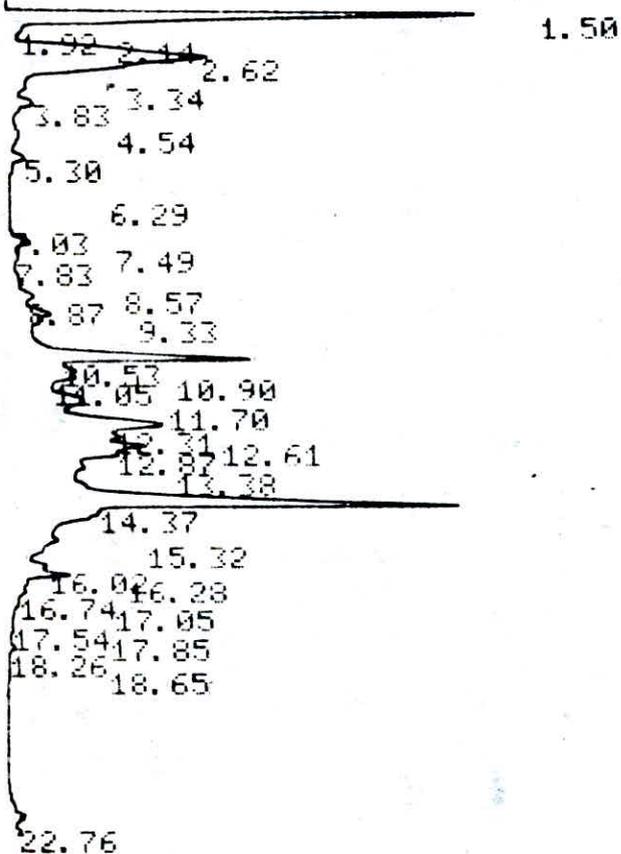
fraction 46

08/05/91 17:19:39

CH= "A" ; PS= 1

Analyse de la sous fraction 2 issue de la cristallisation
de la fraction 46.

CHANNEL A INJECT 08/05/91 16:27:19



08/05/91 16:27:19

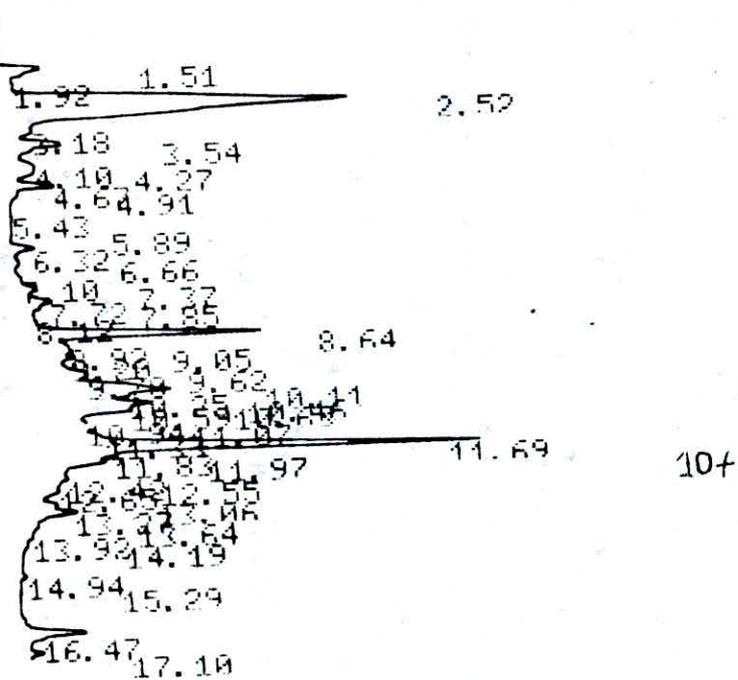
CH= "A" PS= 1.

FILE 1. METHOD 0. RUN 8 INDEX 8

ANALYST: --P

Analyse de la sous fraction 3 issue de la cristallisation
de la fraction 46.

999 999
CHANNEL R INJECT 08/05/91 14:48:25



Analyse de la sous fraction 4 issue de la cristallisation
de la fraction 46.

Tableau n° 35

Pic	Sous fraction 1		Sous fraction 2		Sous fraction 3		Sous fraction 4		Fraction mère	
	Ti	Pourcentage	Ti	Pourcentage	Ti	Pourcentage	Ti	Pourcentage	Ti	Pourcentage
1					1,5	11,849	1,51	1,354	1,5	3,300
2			1,91	4,411					1,91	1,102
3			2,52	17,258			2,52	2,102	2,52	10,069
4					2,62	13,214			2,62	3,303
5							3,18	0,93	3,18	0,93
6					3,34	0,303			3,34	0,150
7							3,50	2,334	3,54	0,583
8					3,83	1,05			3,83	0,217
9							4,1	1,028	4,1	0,257
10							4,27	0,871	4,27	0,217
11					4,54	0,655			4,54	0,163
12							4,67	1,385	4,67	0,346
13							7,37	1,355	7,37	0,249
14					7,49	0,584			7,49	0,146
15							7,72	1,318	7,72	0,329
16							8,12	0,776	8,12	0,194
17	8,15	7,455							8,15	1,565
18			8,31	10,253			8,64	7,332	8,61	4,446
19	8,86	1,877			8,87	1,001	8,92	1,409	8,861	1,424
20	8,99	2,232					9,05	1,277	8,9	0,900
21							9,2	1,718	9,2	0,429
22					9,33	2,421			9,33	0,605
23	9,51	2,791							9,51	1,447
24							9,62	2,585	9,62	0,646
25			9,67	5,749			9,7	1,425	9,67	1,793
26	9,91	2,954							9,91	2,488
27	10,08	3,049	10,06	11,22	10,11	7,254			10,06	5,331
28							10,25	1,96	10,25	0,49
29	10,32	3,02							10,32	1,505
30	10,49	5,507	10,41	5,954	10,46	3,905			10,46	3,861
31			10,59	4,916	10,53	9,239	10,59	0,732	10,59	3,721
32										
33							10,63	2,945	10,63	0,736
34	10,81	2,438							10,81	0,609
35	10,92	3,261			10,9	1,987	10,94	1,553	10,9	1,700
36					11,05	2,002	11,07	1,695	11,05	1,348
37	11,17	4,852							11,17	1,213
38			11,29	3,931			11,33	1,913	11,29	1,461
39	11,55	45,272	11,56	36,526					11,55	20,449
40					11,7	4,834	11,69	15,108	11,7	4,985
41							11,83	1,627	11,83	0,406
42							11,97	3,093	11,97	0,773
43					12,31	8,046			12,31	2,011
44							12,42	1,801	12,42	0,405
45					12,61	2,543	12,65	1,552	12,61	1,023
46					12,87	7,529			12,87	1,882
47							13,06	1,036	13,06	0,525
48	13,17	2,1							13,17	
49							13,27	2,162	13,27	0,540
50					15,32	3,027			15,32	0,756

Suite Tableau n° 35

Pi	Sous fraction 1		Sous fraction 2		Sous fraction 3		Sous fraction 4		Fraction mere	
	Tr	Pourcentage	Tr	Pourcentage	Tr	Pourcentage	Tr	Pourcentage	Tr	Pourcentage
51					14 37	22 7			14 37	5 675
52					15 32	3 027			15 32	0 756
53					16 02	1 061			16 02	0 265
54					16 28	2 154			16 28	0 538
57			16 47	1 709					16 47	0 427

COMMENTAIRE

D'après les resultat obtenus a partir des calculs, nous constatons que

pour la fraction 55, nous nous retrouvons dans le cas ou les pics sont amples, cela etant du, il s'agit d'une bonne separation.

Le fait que les pics apparaissent et disparaissent dans les chromatogrammes, serait du a leurs temperatures d'elution. Leur elution ne suit pas les temperatures de cristallisation mais d'elution ce que nous voyons par exemple (sous fraction 2 de la fraction 39), il n'y a pas de pic significatif entre 4 69 et 36 minutes.

Dans le cas de la sous fraction 1 de la fraction 44, la sensibilité est faible.

VII. FRACTIONNEMENT DU GASOIL

VII.1. CARACTERISTIQUES DU GASOIL

Le gasoil utilisé est le même que celui qui a servi de charge pour la préparation des normales paraffines (voir page n° 61)

VII.2. SEPARATION DU GASOIL PAR CRISTALLISATION

VII.2.1. MODE OPERATOIRE (voir le mode opératoire des fractions pétrolières)

VII.2.2. CONDITIONS OPERATOIRES AVANT LA CRISTALLISATION

Les conditions opératoires ont été résumées dans le tableau n° **36**.

Tableau n° 36

sous fraction	refrigerant	Tr (°C)
Non cristallisée	glace eau	0
Non cristallisée	glacet (3) Ket (1)	11
1	glacet (1) Ni(NO ₃) ₃ (1)	18
2	glacet (3) NaCl (1)	21
3	glacet (1) Ket (1)	25,3
4	neige carbonique	79,5

Tr : Température du réfrigérant.

VII.2.3. CARACTERISTIQUES DES FRACTIONS OBTENUES

Comme pour le cas des fractions pétrolières, nous avons évalué certaines caractéristiques des fractions obtenues et qui sont résumées dans le tableau n° **37**.

Tableau n° 37

sous fraction	n	d	PA(°C)	%A	%N	%P
1	1,4674	0,8513	80	5,264	42,548	62,936
2	1,4672	0,8429	85	7,432	37,12	69,813
3	1,4667	0,8220	91	14,854	28,38	81,933
4	1,4660	0,8200	91	15,067	27,84	82,303

Nous avons ensuite analysé les fractions précédentes par chromatographie en phase gazeuse dont les conditions opératoires de travail sont données dans le tableau n° 38

Tableau n° 38

Tc (°C)	pente (degre/mn)	Ti (°C)	Td (°C)
250	2	250	350

Tc : Temperature de la colonne.

Ti : Temperature de l'injecteur.

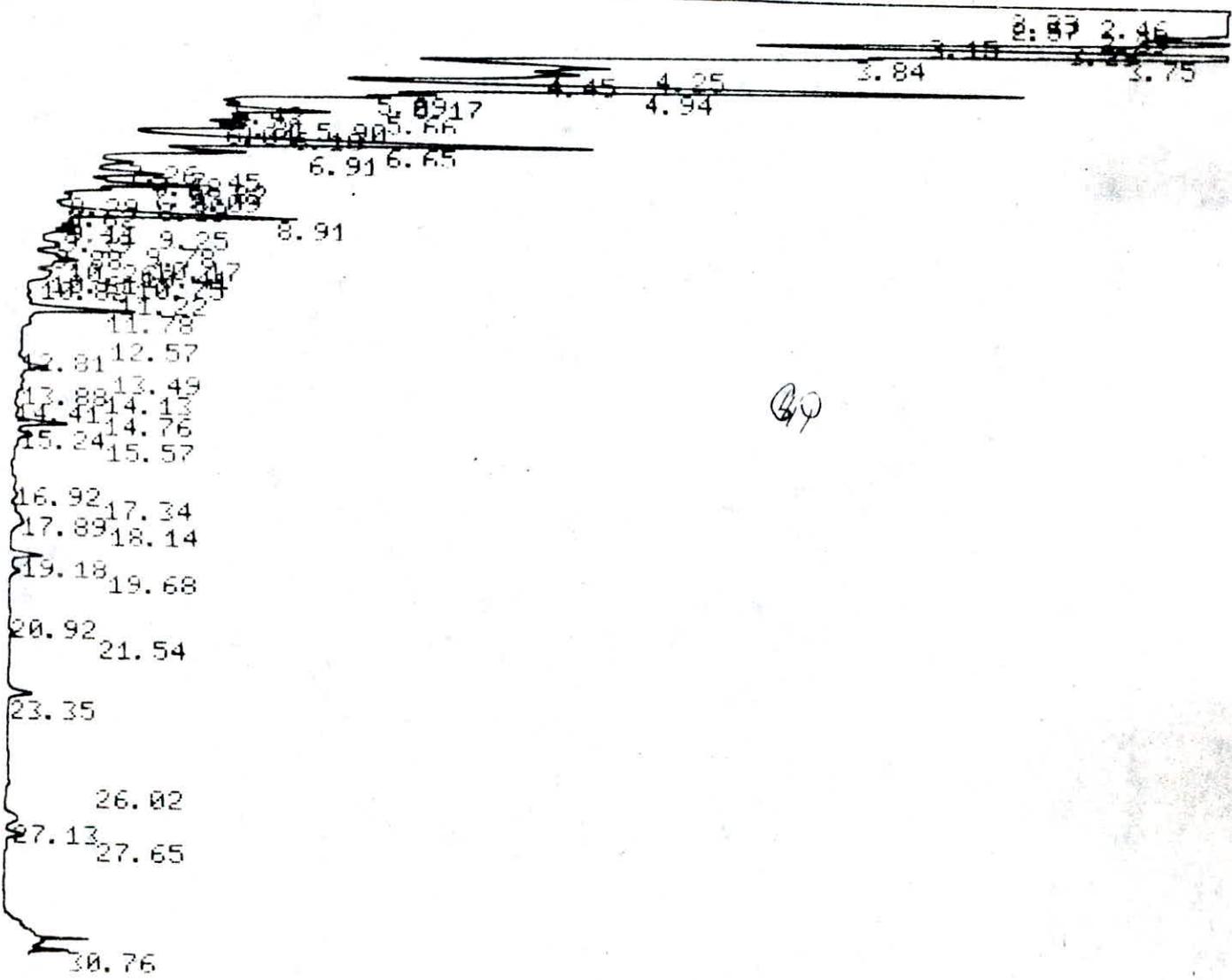
Td : Temperature du detecteur

Les chromatogrammes sont données en page n° 113, 114, 115 et 116

Le chromatogramme de la fraction mère du gazol est donnée en page n° 112

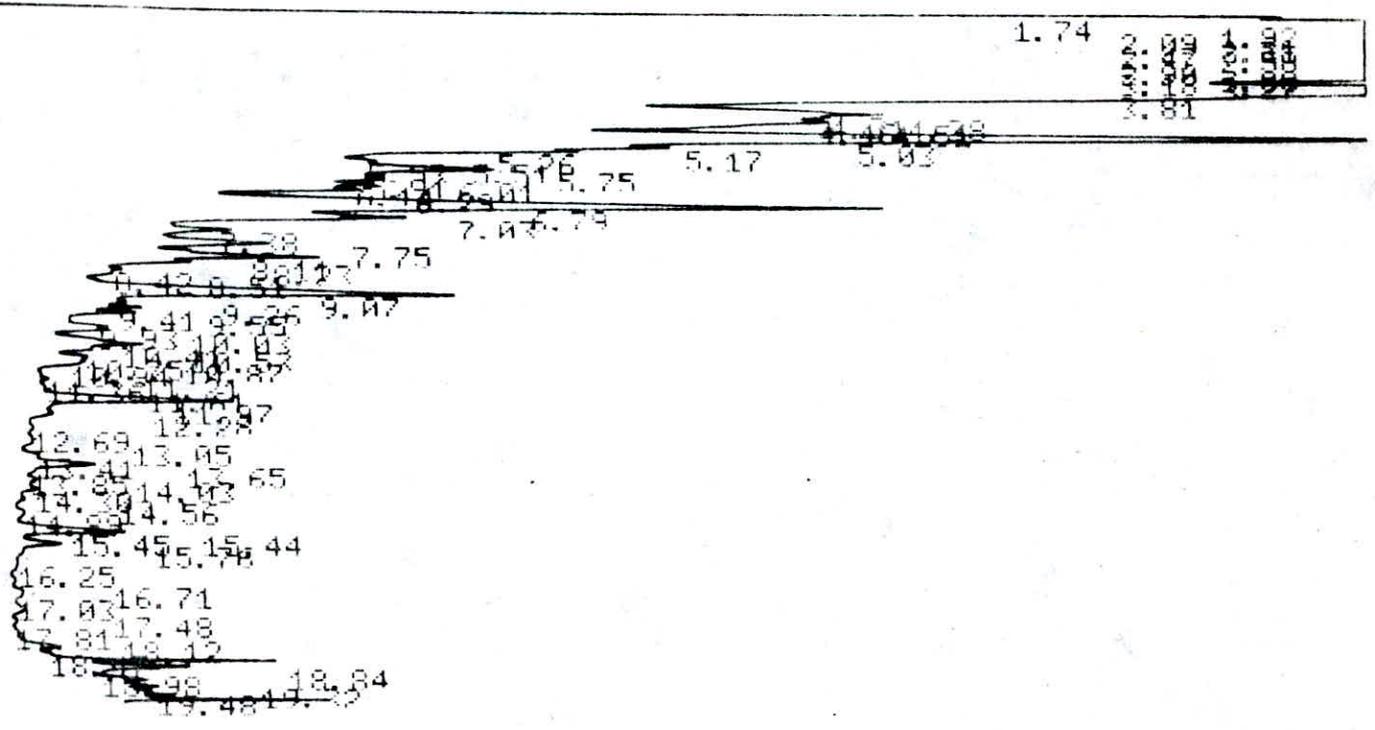
RT= 32

CHANNEL A INJECT 29/05/91 13:58:41

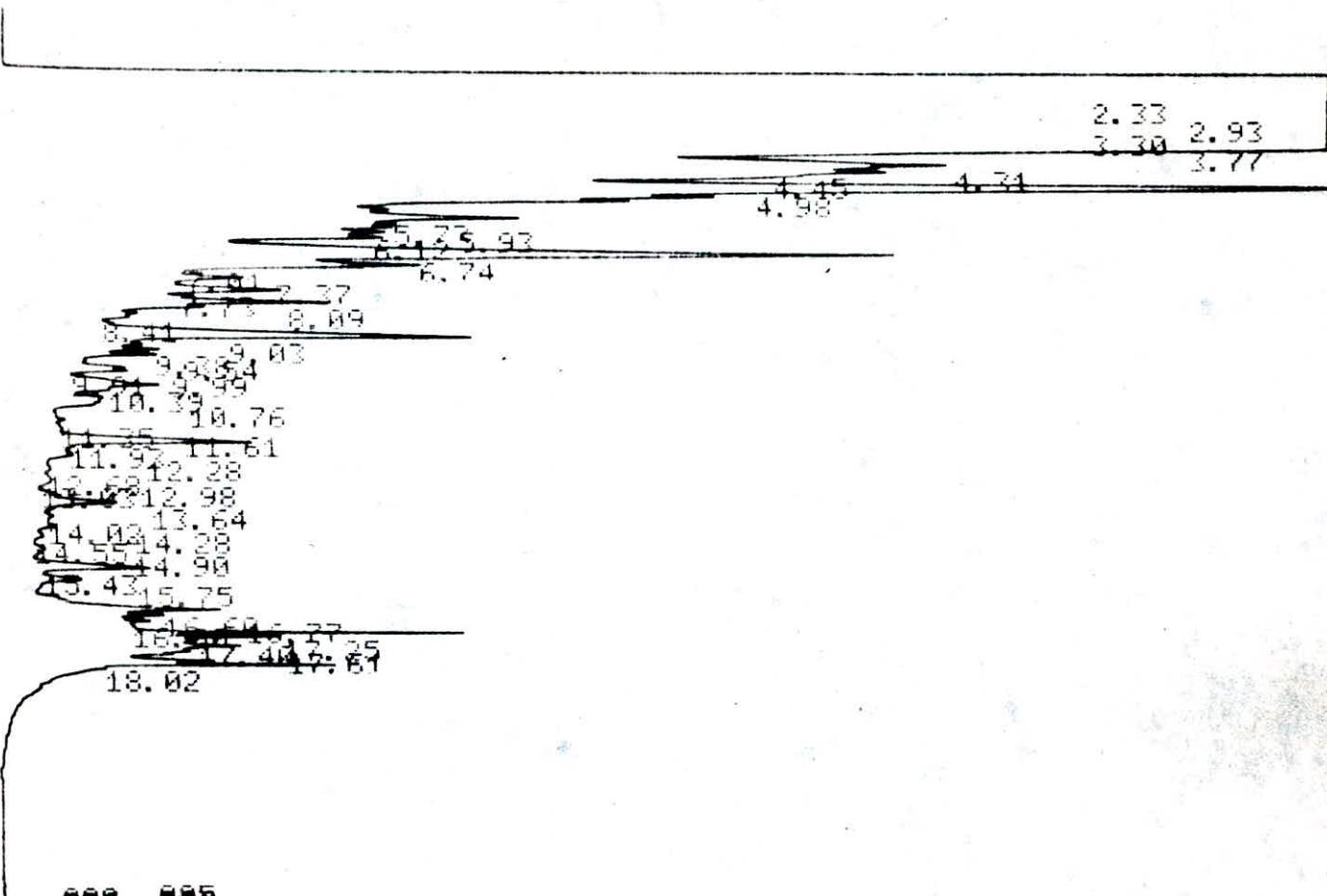


Analyse de la fraction mère du gasoil

CHANNEL A INJECT 29/05/91 15:28:29



TOTAL 1000. 3161546
 1020 1003 997 1000
 CHANNEL A INJECT 29/05/91 15:02:57



Analyse de la sous fraction 2 issue de la cristallisation
 du gasoil.

CHANNEL A INJECT 29/05/91 10:05:13

1000 1010

01

2.46

2.03 3.23 21

3.82

4.22 4.46
4.94 5.18
5.62 5.86
6.30 6.54
6.98 7.22
7.66 7.90
8.34 8.58
9.02 9.26
9.70 9.94
10.38 10.62
11.06 11.30
11.74 11.98
12.42 12.66
13.10 13.34
13.78 14.02
14.46 14.70
15.14 15.38
15.82 16.06
16.50 16.74
17.18 17.42
17.86 18.10
18.54 18.78
19.22 19.46
19.90 20.14
20.58 20.82
21.50 21.74
21.89 21.54

29/05/91 10:05:13

CH= "A" PS= 1.

Analyse de la sous fraction 4 issue de la cristallisation
du gasoil.

Tableau n°38

Cau	Fraction n°1		Sous fraction 1		Sous fraction 2		Sous fraction 3		Sous fraction 4	
	Ti	Pourcentage	Ti	Pourcentage	Ti	Pourcentage	Ti	Pourcentage	Ti	Pourcentage
2.33	1.213	1.71	3.100	2.33	21.385	1.21	0.028	1.61	0.008	
2.40	3.901	1.90	5.095	2.93	23.393	1.61	0.502	1.15	1.013	
2.57	1.576	1.09	2.675	3.3	5.739	1.76	0.649	2.46	7.527	
2.69	20.113	2.31	8.594	3.77	10.631	1.83	0.820	3.03	31.226	
2.75	2.25	2.47	3.820	4.31	3.786	2.00	1.806	3.21	8.535	
2.89	7.707	2.58	3.496	4.45	2.557	2.13	2.607	3.57	11.209	
3.02	10.708	2.71	16.507	4.95	0.666	2.23	2.011	3.039	9.510	
3.84	1.1975	3.05	1.425	5.73	2.366	2.40	5.593	3.82	24.293	
4.29	1.538	3.78	2.413	5.93	0.775	2.53	1.075	4.1	0.016	
4.49	3.053	3.27	6.163	6.12	1.207	2.65	6.948	4.22	0.317	
4.94	0.233	3.81	12.033	6.74	3.167	2.57	4.733	3.35	0.056	
5.09	1.077	4.31	3.418	7.61	1.065	2.87	0.633	4.41	0.151	
5.17	1.352	4.38	0.741	7.47	0.731	3.03	5.371	4.49	0.290	
5.42	0.550	4.46	0.768	7.73	0.909	3.12	8.409	4.9	1.723	
5.60	1.803	4.34	2.357	8.09	1.131	3.27	2.901	5.04	0.174	
5.81	0.574	3.03	5.739	8.41	0.539	3.33	0.870	5.13	0.154	
6	0.585	3.47	0.891	9.01	1.643	3.46	2.638	5.37	0.056	
6.09	0.889	5.36	1.265	9.35	0.32	4.09	1.029	5.6	0.291	
6.17	0.303	5.31	0.499	9.31	0.316	4.23	3.033	5.75	0.056	
6.65	3.346	5.53	0.213	9.91	0.303	4.6	5.731	3.86	0.083	
6.91	1.25	4.77	1.017	9.98	0.751	4.7	1.111	3.77	0.123	
7.3	0.876	3.31	0.313	10.69	0.636	4.8	1.709	6.1	0.153	
7.37	2.17	6.3	0.531	10.76	0.471	5.13	1.213	6.59	1.155	
7.62	0.799	6.14	0.821	11.55	0.218	5.36	1.733	6.55	0.315	
7.82	1.205	6.29	0.669	11.61	0.111	5.3	0.516	7.05	0.002	
7.97	0.655	6.79	3.577	11.93	0.746	5.59	0.923	7.19	0.070	
8.09	0.316	7.33	1.311	12.25	0.242	5.71	1.037	7.36	0.005	
8.29	0.133	7.38	0.860	12.65	0.139	5.85	1.008	7.56	0.179	
8.39	0.172	7.75	0.992	12.95	0.093	6.09	0.664	7.74	0.036	
8.62	0.114	8.11	0.924	13.03	0.105	6.35	5.674	7.9	0.195	
8.94	1.320	8.23	0.334	13.64	0.534	6.67	2.736	8.03	0.063	
9.11	0.192	8.42	0.190	14.02	0.135	7.03	1.565	8.21	0.013	
9.25	0.173	8.51	0.135	14.25	0.133	7.4	1.585	8.32	0.017	
9.39	0.183	9.07	1.621	14.55	0.107	7.57	0.447	8.5	0.010	
9.78	0.187	9.26	0.209	14.9	0.157	7.76	1.765	8.53	0.562	
9.88	0.107	9.41	0.220	15.43	0.406	7.87	1.039	9.03	0.046	
10.17	0.118	9.55	0.237	15.75	0.265	8.21	0.430	9.17	0.057	
10.26	0.196	9.93	0.236	16.6	0.761	8.73	5.007	9.31	0.052	
10.4	0.092	10.03	0.141	16.77	0.15	8.95	1.147	9.65	0.043	
10.61	0.095	10.41	0.426	16.9	0.272	9.09	0.714	9.79	0.037	
10.75	0.055	10.53	0.124	17.25	0.548	9.23	0.833	10.17	0.141	
10.82	0.047	10.75	0.134	17.4	0.215	9.73	1.073	10.31	0.035	
11.22	0.016	10.87	0.059	17.61	0.43	10.14	1.1999	10.53	0.044	
11.75	0.363	10.94	0.086	18.02	1.14	10.53	1.119	10.62	0.032	
11.87	0.007	11.21	0.013			11.11	0.063	10.71	0.025	
12.8	0.018	11.36	0.042			11.76	3.100	11.11	0.010	
12.9	0.191	11.61	0.063			12.1	0.131	11.69	0.215	
13.8	0.063	11.97	0.394			12.19	0.000	12.04	0.011	
13.9	0.025	12.28	0.025			12.76	0.220	12.43	0.006	
14.6	0.213	12.69	0.011			13.15	1.511	13.17	0.021	

Suite du Tableau n°39

Pic	Fraction mère		Sous Fraction 1		Sous Fraction 2		Sous Fraction 3		Sous Fraction 4	
	Tr	Pourcentage	Tr	Pourcentage	Tr	Pourcentage	Tr	Pourcentage	Tr	Pourcentage
	(min)		(min)		(min)		(min)		(min)	
	14.78	0.027	13.05	0.037			13.89	0.433	13.38	0.096
	15.2	0.240	13.41	0.036			14.13	0.289	13.59	0.010
	15.5	0.090	13.65	0.161			14.35	0.129	13.77	0.028
	16.0	0.030	13.85	0.009			14.70	0.271	14.04	0.022
	17.8	0.033	14.03	0.012			15.33	2.412	14.29	0.005
	17.60	0.030	14.3	0.017			15.65	1.318	14.63	0.017
	18.1	0.119	14.56	0.013			16.15	0.112	15.13	0.138
			14.89	0.029			16.61	0.092	15.46	0.056
			15.04	0.183			16.96	0.447	16.75	0.022
			15.15	0.005			17.4	0.133	17.27	0.025
			15.76	0.077			17.9	0.651	17.53	0.014
			16.25	0.005						
			16.71	0.008						
			17.03	0.047						
			17.15	0.045						
			17.81	0.011						
			18.11	0.008						

INTERPRÉTATION

Sous constatons une bonne séparation puisque les pics sont écartés de plus; il y a certains pics qui apparaissent en plus grande proportion dans une sous fraction donnée que dans la fraction mère et dans les autres sous fractions.

CONCLUSION:

Tout au long de cette étude, nous avons successivement étudié la cristallisation d'un binaire, ensuite d'un ternaire, ensuite nous avons pris un mélange de n-paraffines extrait du gasoil et nous n'avons considéré que les fractions à point de congélation bas (C10 - C14).

Les séparations sur l'appareil ont été correctes comme le montre l'analyse par chromatographie en phase gazeuse.

Nous avons ensuite considéré quatre fractions issues de la distillation d'un pétrole brut 51, ceci nous a permis de remarquer lors de la cristallisation en sous-fractions, le nombre important d'hydrocarbures que nous n'avons pas pu déceler en distillation.

Nous avons par exemple remarqué des espaces importants entre certains temps de rétention. Cela est dû au fait que la chromatographie en phase gazeuse étant une "distillation", les hydrocarbures "manquants" en distillation ont dû être séparés par cristallisation.

La même opération a été répétée sur le gasoil.

Les fractions ont été obtenues et analysées en chromatographie en phase gazeuse.

Il faut signaler cependant que ces premières manipulations gagneraient à être complétées, pour rendre plus performant la séparation par cristallisation, par une maîtrise de la température de cristallisation, et de la méthode de récupération pour les différentes sous-fractions.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 WHUITIER P. - NORMAND X. - TREIL J.
"Le petrole, raffinage et genie chimique"
- 2 PERRY H. - CHILTON H.
"Chemical engineers handbook"
Mc GRAW HILL, 5^{eme} Edition 1973
- 3 Mc CABE, SMITH C., HARRIOTT P.
"Unit operation chimecal engeneering"
Mc GRAW HILL 1985
- 4 BARNFORTH A.W.
Cristallisation etude pratique
Techniques de l'ingenieur J2680 (1-14)
- 5 ETIENNE A.
Cristallisation etude theorique
Techniques de l'ingenieur J2870 (1-8)
- 6 DOUCET Y.
Cristallisation
Techniques de l'ingenieur J632
- 7 DJABALI D. et ATBA BENATBA D.
"Contribution a l'analyse des fractions petrolieres issues de la distillation du
brut algerien par differentes methodes" Juin 87
- 8 LALEM et LALOUI
"Conception et realisation d'un appareil de cristallisation fractionnee"
Janvier 1988
- 9 CHITOUR S.E.
"Raffinage du petrole" tome 1 Edition 1983
- 10 BOURON L.A.
"Calcul et disposition des appareils de cristallisation" Edition 1962
- 11 Mc KAY ET AL.
"Chem. Eng. Prog. Sump. ser n°25, 55, 163" 1969

12 BRODIE

"Aust. Mech. Chm. Eng. Tran.,37" May 1979

13. SCHILDKNECHT

"angew. Chem.,73,612" 1961

14 NA POGODINE, IOA AVDOMINE, VM OLEFSKY

"Him. Prom. Sun., Pascal Folio" ref 141314

1988 №10 P240

15 Design of cristasllizers ref 132969

"Chem. Eng. Process" Fevrier 1988

16 GROMLICH R - KARWORTH R.

"Modelling of crystallizer cascades" 1988

17 M. K. BOUAMOUD

"Contribution a la recuperation des normales paraffines a partir du gasoil"

1986

18 Mc. CABE et SMITH

"Chemical Engineering Series"

Mc. GRAW HILL

19 FOUST - WENZEL - CLUMT - MAUS - ANDERSEN

"Principal Of Unit Operations"

20 GEORGE ANDITI

"Technologie chimique industrielle" Tome 3

Edition EYROLLES PARIS 3^{eme} 1972

21 W. ROUSSAU

"Handbook Of Process Separation"

Mc. GRAW HILL N.Y. 1987

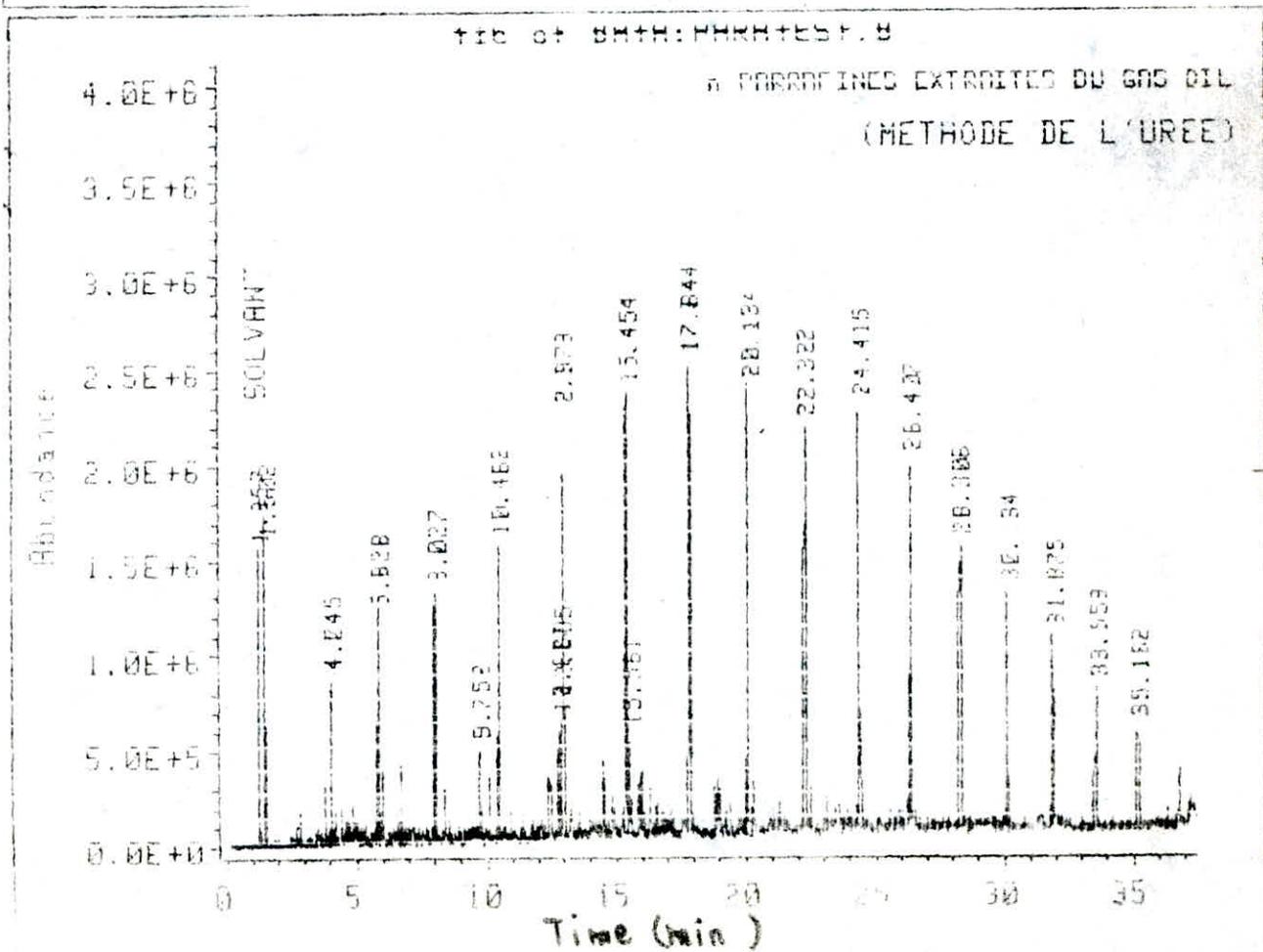
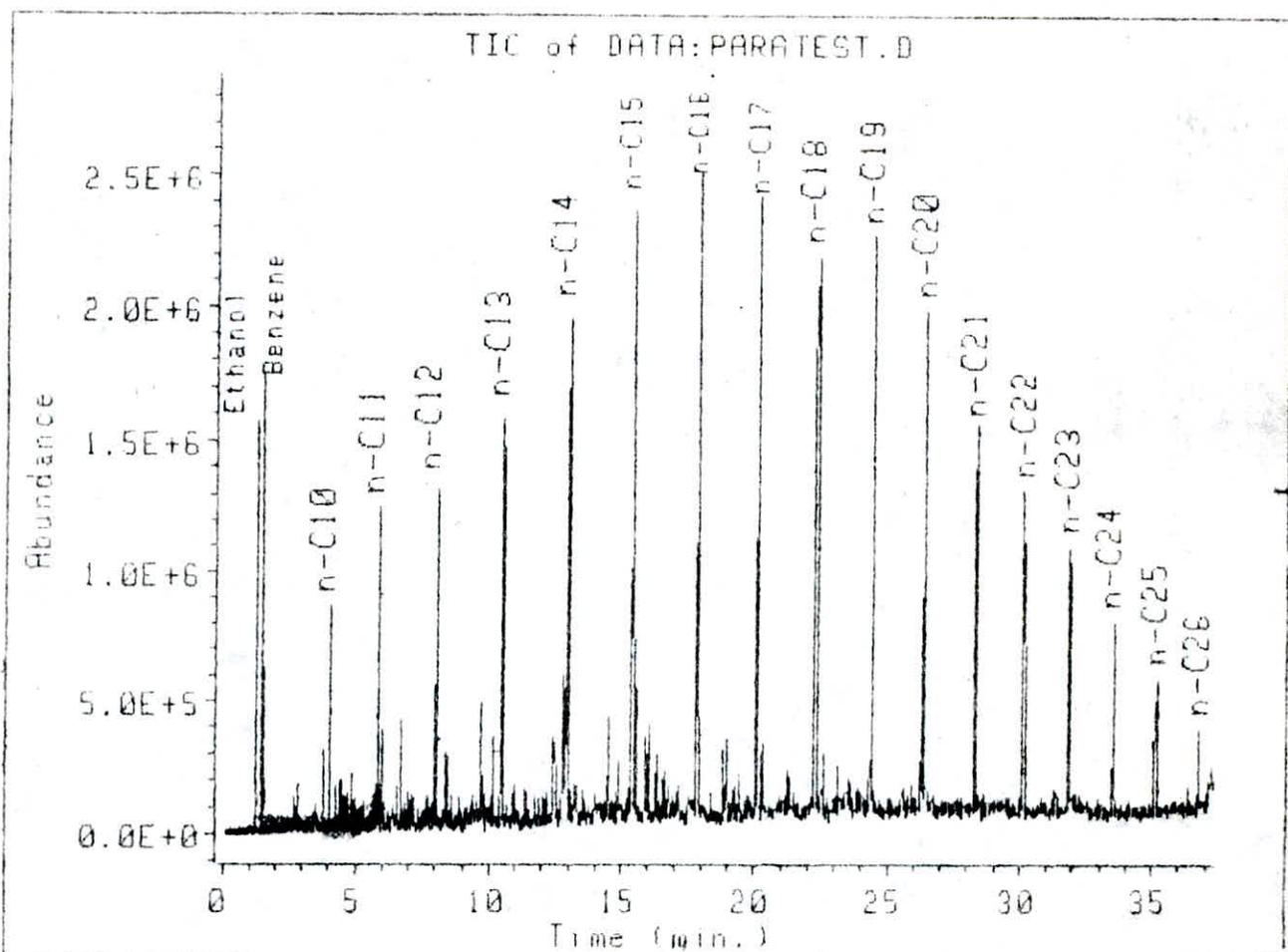
22 D.E. OUZZANE

"Conception et réalisation d'un appareil de cristallisation fractionnée"

juin 1990

ANNEXE

Chromatogramme de la coupe paraffinique issue du gazoil.



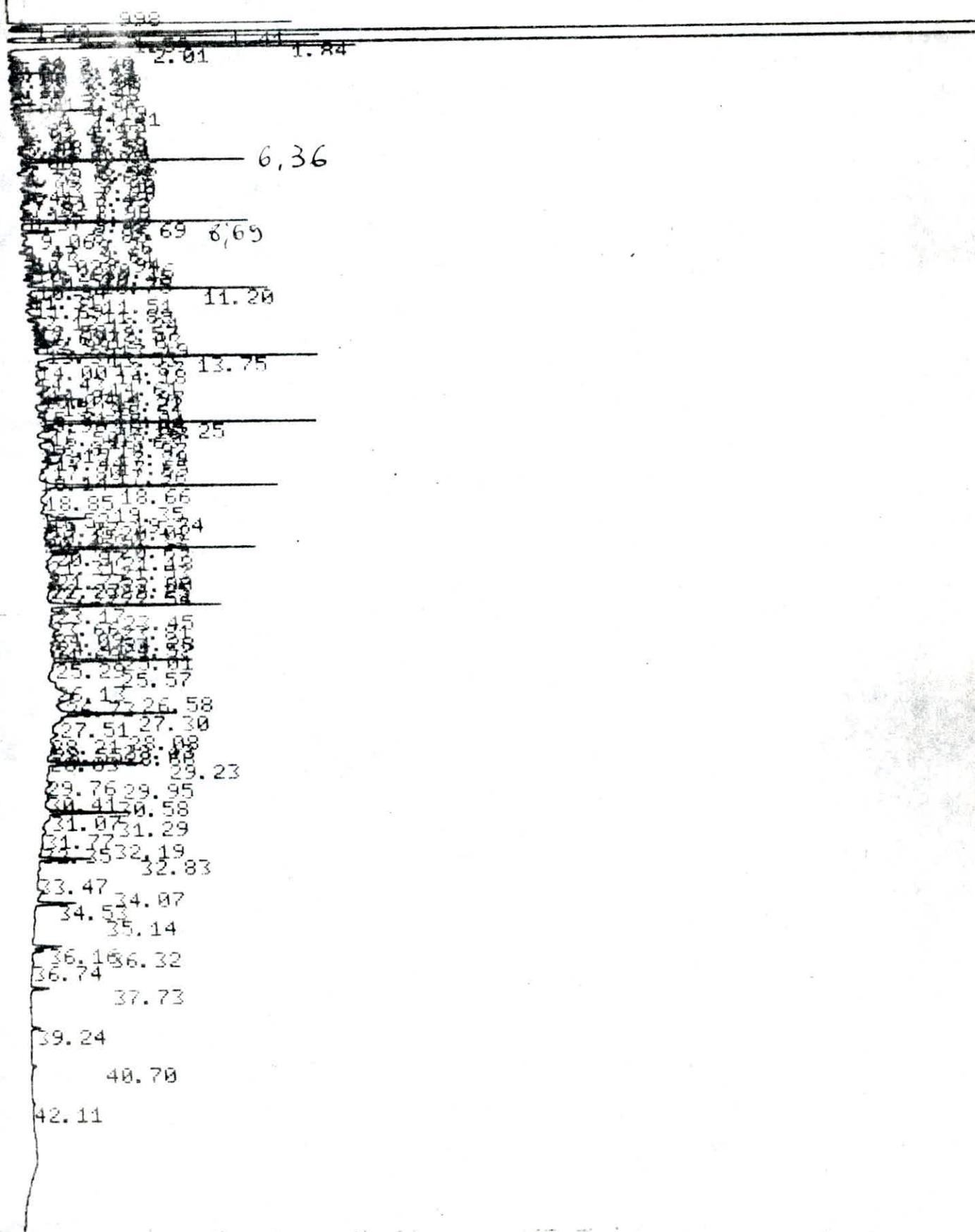
Report by Signal

Operator: T.AHMED ZAID 3 Apr 91 1:28 pm
 Sample Info : PARRAFINES EXTRAITES DU G.O./ BENNOUR/ AVRIL 91
 Asc Info: OV101/25m/ 80-300/5deg/min./split=1:100/ 0.1 MICROL
 Integration File Name : DATA:PARATEST.I
 Bottle Number : 0

Ret Time	Type	Total Ion Area	Height	Area %	Ratio %
1.257	PR	1515129.178	1527691.0663	1.724	16.63
1.502		15121926.125	1565166.3617	1.796	17.32
4.045	PR	12931107.923	851204.60511	1.536	14.81
5.828	BV	23171137.610	1170697.3777	2.752	26.54
8.027	BB	31074755.060	1284474.4756	3.690	35.60
9.752	PV	10459092.591	442375.25050	1.242	11.98
0.462	BV	41882612.451	1521278.4854	4.974	47.98
2.807	BV	14709605.967	522960.53054	1.747	16.85
2.885	VV	11835524.456	486855.25278	1.406	13.56
2.979	VV	60525583.694	1977363.4505	7.188	69.34
5.454	VV	78289832.608	2273304.6073	9.298	89.69
5.581	VV	13461501.159	487815.28774	1.599	15.42
7.844	PR	77883400.441	2444595.2619	9.249	89.22
0.134	BV	87291566.411	2333811.1941	10.367	100.00
2.322	VV	72179376.137	2078429.5809	3.572	82.69
4.415	BV	72449573.959	2187788.0302	8.604	83.00
6.407	VV	57642207.489	1835288.3542	6.845	66.03
8.306	BV	46481460.949	1481004.1217	5.520	53.25
0.134	BV	35917384.891	1222837.5469	4.265	41.15
1.875	BV	28106357.762	949644.12075	3.338	32.20
3.559	PV	22409651.064	714111.00137	2.661	25.67
5.162	VV	13711453.451	520243.36275	1.628	15.71

Chromatogramme de la sous fraction 2 issue d'une distillation fractionnée de normales paraffines.

CHANNEL A INJECT 25/04/91 12:50:20



LE 1. METHOD 0. RUN 1 INDEX 1

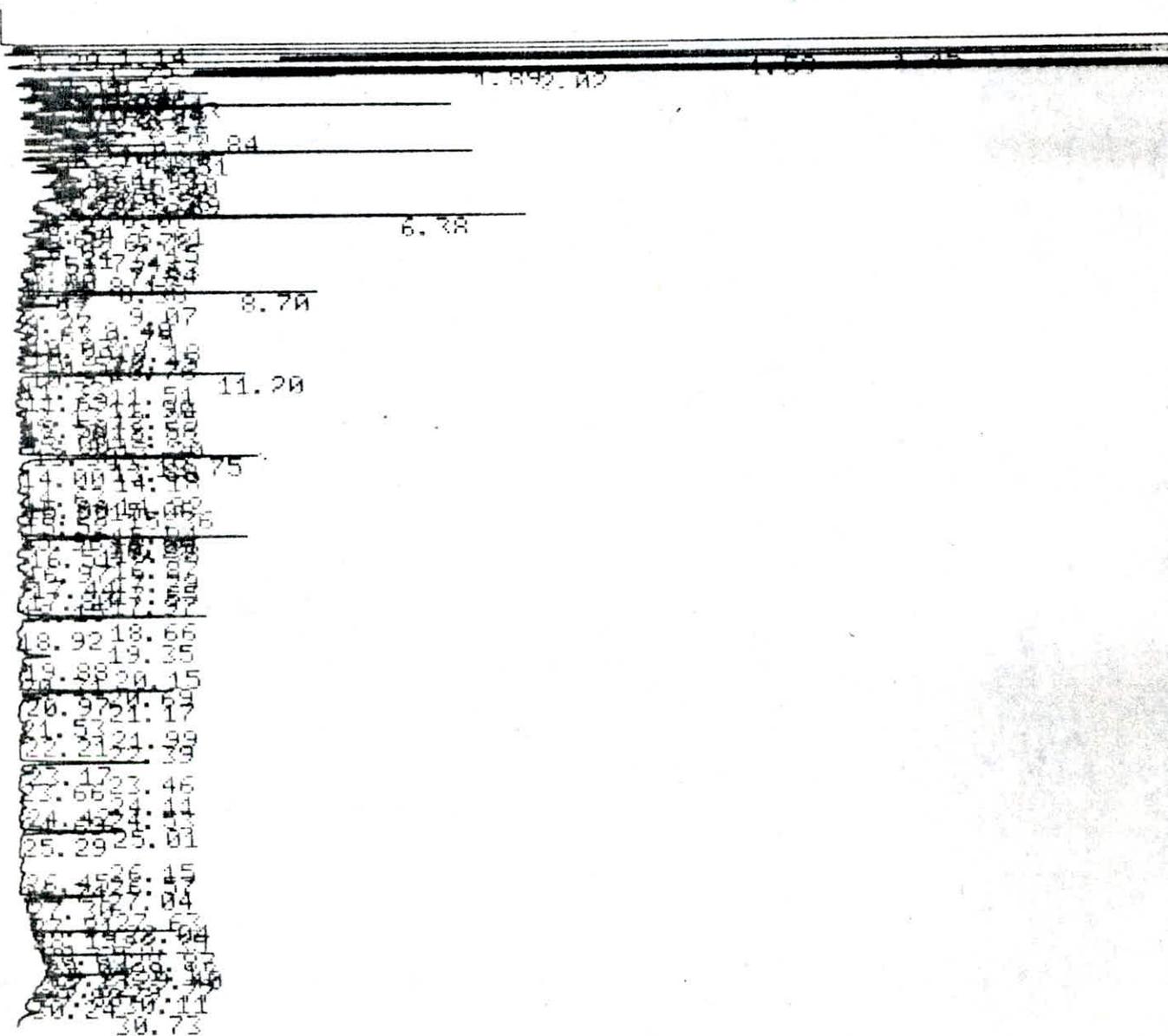
PK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	21.444	1.41	258756	02
2	29.269	1.84	353183	03
3	4.834	6.36	58335	02
4	5.068	8.69	61152	02
5	5.446	11.2	65709	02
6	7.564	13.75	91274	02
7	6.443	16.25	77748	03
8	6.254	18.66	75461	02
9	5.086	20.97	61369	03
10	4.27	23.17	51523	03
11	4.322	27.3	52152	03

TOTAL 100. 1206662

Chromatogramme de la sous fraction 3 issue d'une distillation fractionnée de normales paraffines.

NR=10000

CHANNEL A INJECT 25/04/91 13:46:19



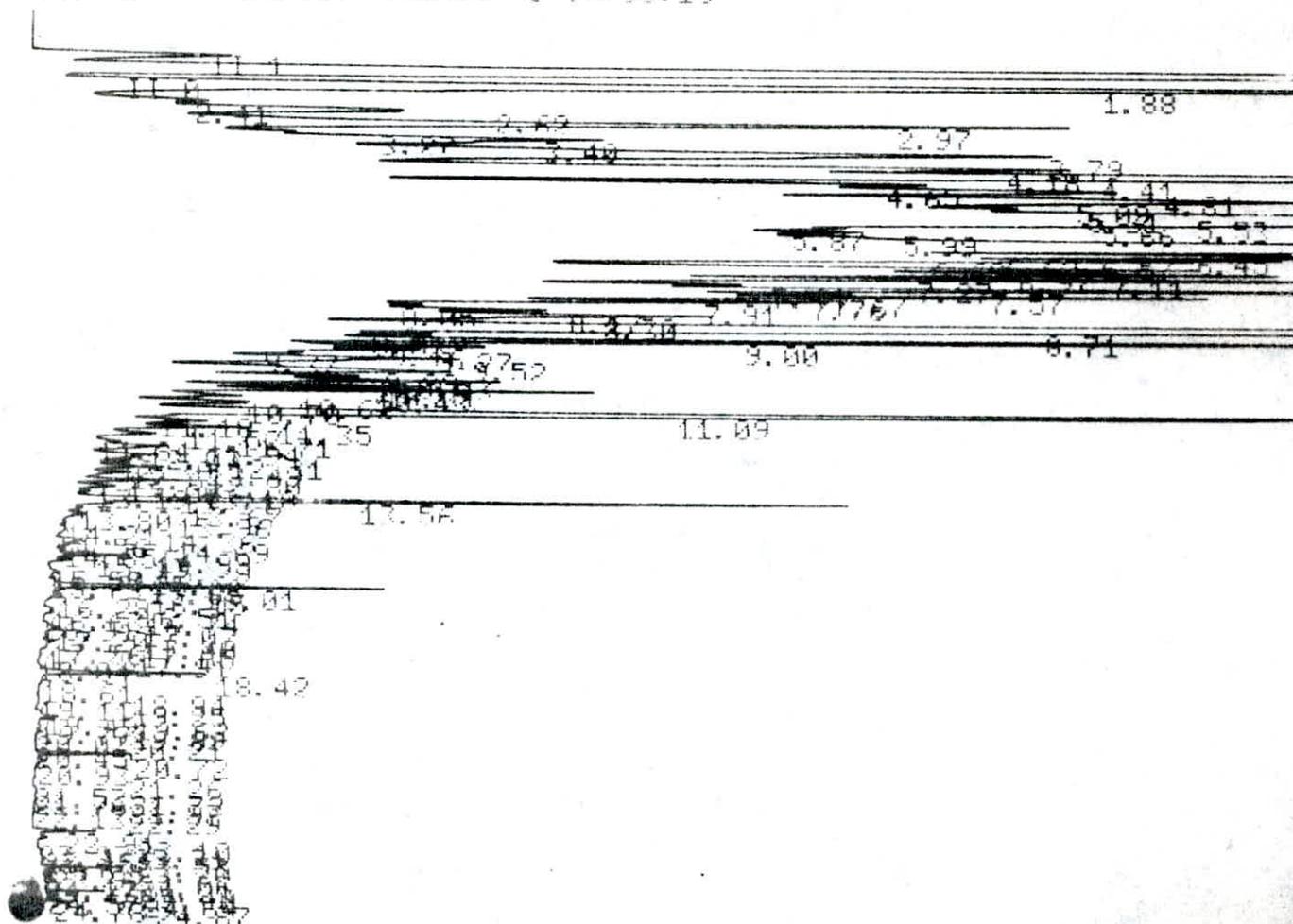
3

E 1. METHOD 0. RUN 2 INDEX 2

PK#	AREA%	RT	AREA	BC				
1	1.161	1.14	55711	02	52	1.081	11.2	51874
2	40.665	1.29	31920	02	53	1.277	17.75	61281
3	26.644	1.45	1278150	02	54	0.214	15.36	10287
4	14.142	1.59	678415	02	55	1.027	16.25	49283
5	40.241	1.72	11559	02	56	0.952	18.66	45654
6	16.235	1.89	778792	02	57	0.299	19.88	14337
7	8.108	2.02	388934	02	58	0.782	20.97	37514
8	40.77	2.11	36921	02	59	0.626	23.17	30008
9	40.293	2.23	14074	02	60	0.529	25.29	25374
10	40.216	2.41	10365	02	61	0.533	27.3	25568
11	40.312	2.59	14964	02	62	0.484	28.35	23231
12	40.588	2.64	28230	02	63	0.374	28.65	17965
13	40.517	2.72	24810	02	64	0.298	28.87	14307
14	1.154	3.02	55357	02	65	0.478	29.04	22909
15	40.597	3.12	28645	02	66	0.242	29.27	11591
16	40.217	3.33	10424	02	67	0.356	29.4	17085
17	40.491	3.45	23558	02	68	0.515	29.62	24684
18	40.436	3.55	20908	02	69	0.335	29.88	16085
19	40.429	3.75	20573	02	70	0.388	30.24	18632
20	0.825	3.84	39580	02	71	0.25	30.73	12013
21	40.352	3.97	16878	02				
22	40.212	4.07	10157	02	TOTAL	100.		4797063
23	40.571	4.21	27375	02				
24	40.367	4.29	17609	02				
25	1.438	4.43	68984	02				
26	40.725	4.51	34764	02				
27	40.397	4.67	19028	02				
28	40.373	4.86	17879	02				
29	40.267	4.93	12829	02				
30	40.298	5.05	14286	02				
31	40.483	5.18	23189	02				
32	40.25	5.33	11973	02				
33	40.347	5.5	16663	02				
34	40.289	5.56	13872	02				
35	40.244	5.63	11697	02				
36	40.379	5.76	18197	02				
37	40.223	5.84	10692	02				
38	40.232	5.97	11144	02				
39	40.396	6.27	19017	02				
40	40.605	6.38	124950	02				
41	40.301	6.61	14456	02				
42	40.259	6.78	12446	02				
43	40.383	7.02	18365	02				
44	40.33	7.15	15840	02				
45	40.351	7.31	16826	02				
46	40.325	7.63	15596	02				
47	40.288	7.84	13825	02				
48	1.442	8.7	69186	02				
49	40.298	9.07	14289	02				
50	40.24	10.03	11513	02				
51	40.25	10.57	12006	02				

Chromatogramme de la sous fraction 8 issue d'une distillation fractionnee de normales paraffines.

CHANNEL A INJECT 25/04/91 14:56:13

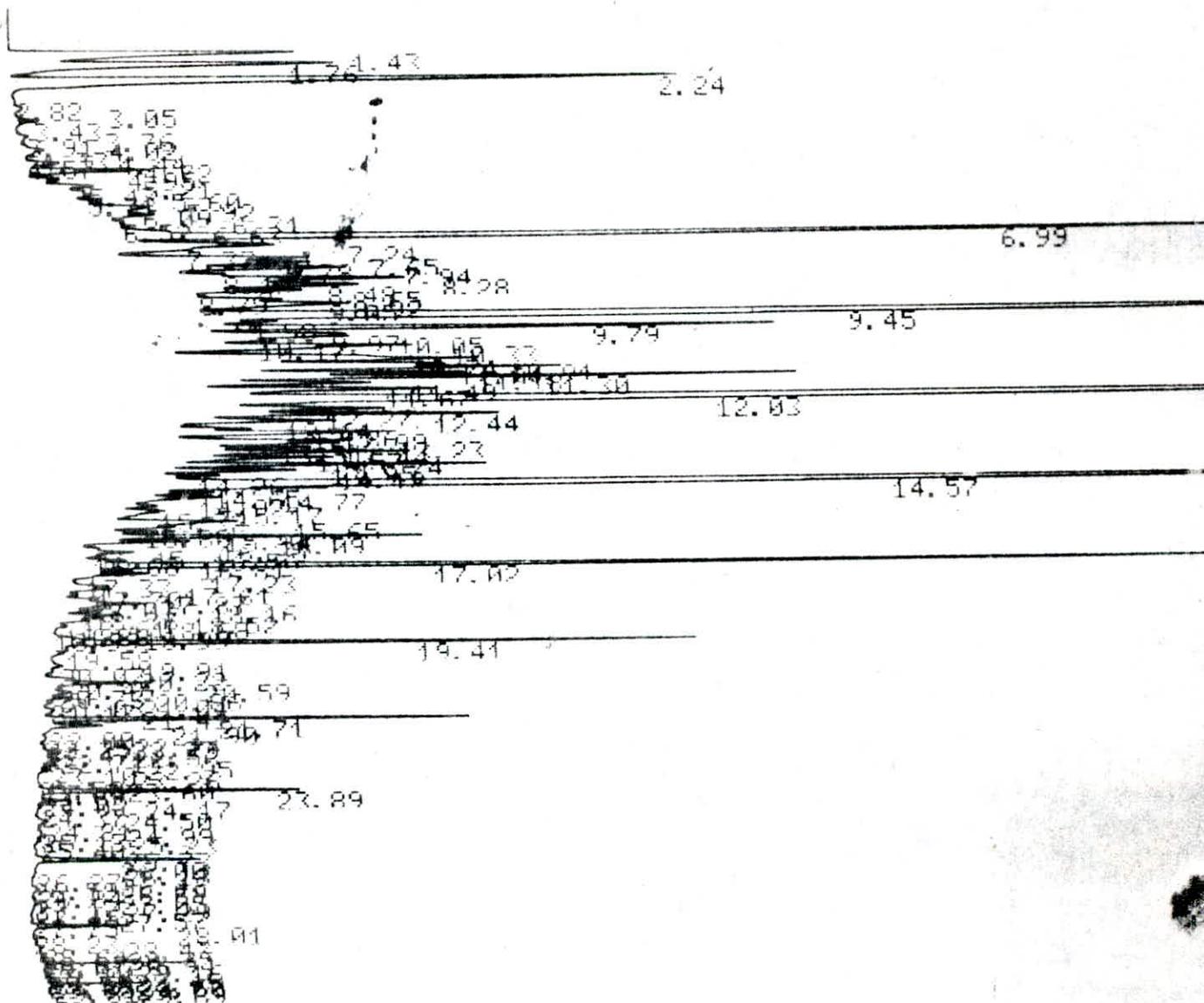


PK#	AREA	RT	AREA	BC
1	3.546	1.88	727172	02
2	0.281	2.41	57671	02
3	0.936	2.62	191983	02
4	2.294	2.97	470424	02
5	0.301	3.27	61693	02
6	1.53	3.4	313779	02
7	3.769	3.79	772910	02
8	2.129	4.18	436466	02
9	6.938	4.41	1422639	02
10	1.665	4.65	341417	02
11	2.652	4.81	543691	02
12	4.438	5.09	907906	02
13	1.207	5.31	247409	02
14	4.915	5.53	1007826	02
15	3.405	5.66	698154	02
16	0.892	5.87	182909	02
17	1.291	5.99	264654	02
18	17.163	6.45	3519240	02
19	0.896	6.57	183780	02
20	1.492	6.62	305834	02
21	2.046	6.69	419459	02
22	2.265	6.97	464336	02
23	1.874	7.11	384255	02
24	2.195	7.27	450017	02
25	0.857	7.44	175730	02
26	1.94	7.57	397747	02
27	0.751	7.67	154065	02
28	1.445	7.76	296263	02
29	1.128	7.91	231267	02
30	0.491	8.05	100736	02
31	0.703	8.17	144207	02
32	1.586	8.3	325116	02
33	7.608	8.71	1559931	02
34	0.468	8.83	95920	02
35	1.593	9.	326573	02
36	0.672	9.16	137888	02
37	0.466	9.27	95557	02
38	0.276	9.37	56524	02
39	0.928	9.52	190211	02
40	1.005	9.89	206170	02
41	0.363	10.03	74453	02
42	0.654	10.15	134076	02
43	0.42	10.31	86170	02
44	0.631	10.43	129408	02
45	0.365	10.62	74800	02
46	0.442	10.78	90573	02
47	2.577	11.09	528433	02
48	0.319	11.35	65310	02
49	0.286	11.52	58603	02
50	0.218	11.71	44794	02
51	0.226	12.07	46427	02
52	0.926	13.56	189935	02
53	0.345	16.01	70707	02
54	0.202	18.42	41388	09

02

Chromatogramme de la sous fraction 12 issue d'une distillation fractionnée de normales paraffines.

CHANNEL A INJECT 25/04/91 15:30:41



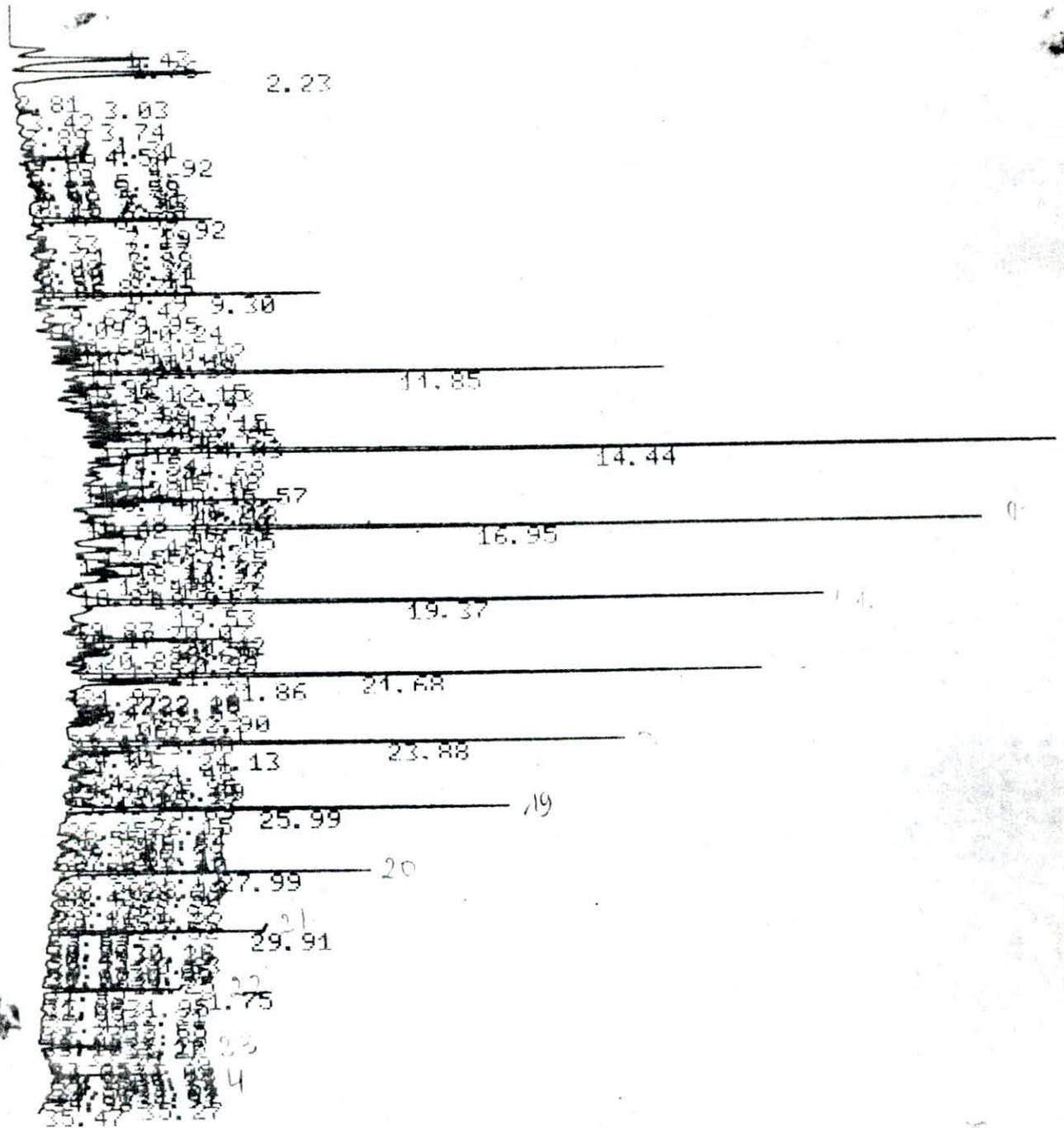
FILE	1.	METHOD	0.	RUN	5	INDEX	5		
PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC					
1	1.288	1.43	150952	02	32	1.225	11.18	142569	02
2	1.387	1.76	162564	02	33	1.984	11.2	232637	02
3	2.689	2.24	315197	02	34	1.341	11.49	157227	02
4	*0.495	4.95	58080	02	35	1.84	11.67	215758	02
5	*0.356	5.43	41778	02	36	(19.088)	12.03	2237759	08
6	0.372	5.92	42664	02	37	*0.42	12.27	49292	06
7	0.773	6.09	90652	02	38	*0.549	12.44	64322	06
8	0.73	6.31	85623	02	39	*0.352	12.64	41295	07
9	4.52	6.99	529953	02	40	*0.594	12.98	69602	06
10	1.368	7.24	160400	02	41	*0.374	13.23	42839	06
11	*0.549	7.37	64418	02	42	*0.544	13.57	63791	06
12	1.154	7.65	135284	02	43	*0.412	13.74	48331	06
13	1.002	7.78	117511	02	44	*0.625	13.95	73248	06
14	1.321	7.94	154923	02	45	(6.732)	14.57	789175	02
15	0.483	8.14	56605	02	46	*0.521	14.65	61108	02
16	1.783	8.28	208987	02	47	*0.579	14.77	67846	02
17	1.373	8.48	160962	02	48	0.976	14.92	114437	02
18	X1.005	8.65	117770	02	49	*0.51	15.17	59737	02
19	*0.368	8.79	43136	02	50	0.967	15.32	113309	02
20	0.877	8.92	102858	02	51	0.937	15.65	109832	02
21	1.885	9.05	221016	02	52	*0.367	15.8	43020	02
22	(8.365)	9.45	980723	02	53	*0.386	15.94	45270	02
23	0.735	9.58	86195	02	54	1.021	16.09	119691	02
24	2.308	9.79	270529	02	55	*0.515	16.25	60425	02
25	1.044	9.97	122344	02	56	*0.415	16.56	48685	02
26	0.865	10.05	101453	02	57	(5.306)	(17.02)	622033	08
27	*0.706	10.17	82715	02	58	(1.791)	(19.41)	209978	02
28	2.155	10.33	252600	02	59	*0.365	20.59	42813	02
29	2.511	10.74	294343	02	60	0.966	21.71	113237	02
30	1.114	10.91	130561	02	61	*0.619	23.89	72582	02
31	1.693	11.01	198426	02	62	*0.405	26.	47459	03

TOTAL 100.

11723530

Chromatogramme de la sous fraction 15 issue d'une distillation fractionnée de normales paraffines.

CHANNEL A INJECT 25/04/91 16:10:27



FILE 1.	METHOD	0.	RIIN	6
PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	2.489	1.76	73592	02
2	3.569	2.23	105540	02
3	2.632	6.92	77828	02
4	3.026	9.3	89482	02
5	5.931	11.85	175376	02
6	1.777	12.89	52541	02
7	1.776	13.65	52502	02
8	1.902	13.85	56241	02
9	11.106	14.44	328376	02
10	2.048	14.84	60550	02
11	2.488	15.57	73576	02
12	2.94	16.02	86935	02
13	9.84	16.95	290934	02
14	2.238	17.18	66163	02
15	2.402	18.11	71031	02
16	1.85	18.47	54710	02
17	9.588	19.37	283479	02
18	1.861	19.53	55039	02
19	2.469	20.55	73012	02
20	7.274	21.68	215060	02
21	1.972	21.86	58307	02
22	6.289	23.88	185942	02
23	1.757	24.77	51948	02
24	5.21	25.99	154050	02
25	3.467	27.99	102497	02
26	2.098	29.91	62022	03
TAL	100.		2956733	

FILE 1.	METHOD 0.	RIIN 9	
PEAK#	AREA%	RT	AREA BC
1	13.477	1.74	1006169 02
2	0.841	2.91	62811 02
3	1.641	3.25	122534 02
4	1.035	3.69	77303 02
5	2.321	4.07	173306 02
6	1.378	4.45	102860 02
7	3.735	4.65	278854 02
8	1.101	4.91	82221 02
9	1.426	5.05	106483 02
10	2.481	5.31	185197 02
11	1.149	5.56	85779 02
12	2.886	5.73	215464 02
13	1.872	5.93	139777 02
14	1.406	6.23	104967 02
15	10.674	6.59	796870 02
16	2.369	6.81	176847 02
17	1.01	6.94	75386 02
18	1.721	7.19	128456 02
19	1.528	7.32	114090 02
20	1.744	7.48	130206 02
21	1.723	7.78	128634 02
22	1.28	7.99	95574 02
23	1.148	8.14	85709 02
24	0.765	8.41	57125 02
25	1.658	8.54	123796 02
26	7.622	8.88	569032 02
27	1.847	9.22	137875 02
28	0.831	9.4	62009 02
29	0.694	9.49	51791 02
30	1.36	9.76	101546 02
31	1.528	10.14	114057 02
32	1.101	10.41	82190 02
33	0.701	10.57	52348 02
34	1.088	10.69	81205 02
35	0.709	10.88	52901 02
36	0.904	11.05	67475 02
37	4.597	11.34	343168 02
38	0.749	11.62	55894 02
39	0.673	12.33	50237 02
40	2.911	13.85	217344 02
41	1.705	16.31	127267 02
42	1.675	18.72	125054 02
43	1.225	21.04	91421 02
44	1.13	23.23	84352 02
45	1.114	25.35	83140 02
46	0.916	27.36	68387 02
47	0.685	29.29	51174 02
48	1.866	31.13	139324 02

TOTAL 100.

7465609

- Analyse du mélange paraffinique

LE 1.	METHOD	Q.	RUN	J				
					27	0.133	10.87	40687 02
					28	0.219	11.06	66889 02
					29	1.228	11.35	375081 02
AK#	AREA#	RT	AREA	BC	30	0.168	11.64	51468 02
1	15.764	1.69	4816433	02	31	0.196	11.78	59993 02
2	22.646	2.13	6918887	02	32	0.131	12.01	40086 02
3	7.82	2.87	2389165	02	33	0.249	12.36	75954 02
4	2.126	3.22	649623	02	34	0.194	12.61	59246 02
5	1.336	3.67	408215	02	35	0.241	12.9	73716 02
6	2.348	4.05	717268	02	36	0.141	13.3	43032 02
7	1.141	4.44	348559	02	37	0.612	13.85	187017 02
8	3.546	4.66	1083392	02	38	0.377	14.41	115140 02
9	1.907	5.06	582556	02	39	0.171	15.01	52113 02
10	2.005	5.33	612456	02	40	0.176	15.45	53740 02
11	4.061	5.75	1240820	02	41	0.357	16.33	109147 02
12	0.435	6.25	132953	02	42	0.241	17.51	73516 02
13	6.114	6.6	1867866	02	43	0.242	17.81	73943 02
14	1.529	6.82	467164	02	44	0.299	18.74	91473 02
15	1.448	7.21	442437	02	45	0.266	19.32	81249 02
16	0.787	7.49	240326	02	46	0.199	19.94	60776 02
17	1.169	7.8	357240	02	47	0.167	20.58	51106 02
18	1.179	7.97	360338	02	48	0.296	21.03	90564 02
19	0.98	8.55	299482	02	49	0.167	21.17	51054 02
20	2.856	8.89	872560	02	50	0.653	21.62	199402 02
21	0.773	9.24	236261	02	51	1.133	22.1	346172 02
22	0.656	9.43	200396	02	52	0.672	22.52	205168 02
23	0.457	9.78	139681	02	53	1.135	22.77	346203 02
24	0.515	10.13	157373	02	54	0.331	22.97	101257 02
25	0.439	10.41	134269	02	55	1.809	23.38	552642 02
26	0.585	10.68	154262	02	56	0.693	23.69	211854 02
					57	1.511	23.77	461545 02
					58	1.05	24.26	320868 02
					TOTAL	100.		30552583

-phase liquide (sous fraction 2) issue de la cristallisation
des normales paraffines.

19.85

08/05/91 12:33:06

CH= "A" PS= 1.

FILE 1. METHOD A. RUN 3 INDEX 3

ANALYST: --P

PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	52.814	2.09	2158046	02
2	4.779	3.3	195274	02
3	6.633	3.85	271053	02
4	7.036	4.45	287499	02
5	2.209	7.49	90255	02
6	4.896	8.39	200077	02
7	2.203	8.81	90005	02
8	2.	9.41	81729	02
9	4.663	9.86	190534	02
10	3.535	10.21	144435	02
11	9.232	11.33	377241	03
TOTAL	100.		4086148	

fraction 33 crist à -35°C

- Analyse de la sous fraction 1 issue de la cristallisation de la fraction 33.

08/05/91 12:11:52

CH= "A" PS= 1.

FILE 1. METHOD 0. RUN 2 INDEX 2

ANALYST: --P

PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	79.701	2.52	10118863	02
2	1.107	3.58	140603	02
3	0.607	4.13	77110	02
4	0.537	4.25	68222	02
5	0.805	4.7	102200	03
6	0.616	7.69	78218	02
7	0.433	8.61	54961	02
8	0.45	10.05	57071	02
9	15.744	14.47	1998845	03
TOTAL	100.		12696093	

19.5

- Analyse des la fraction 2 issue de la cristallisation
de la fraction 33.

FILE 1.	METHOD	A.	RIIN 6	INDEX 6
PK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	3.252	1.28	263903	03
2	2.175	5.2-	176502	02
3	10.659	5.65-	864963	02
4	0.755	5.76*	61304	02
5	1.857	5.9-	150685	02
6	2.095	6.03-	170017	02
7	8.534	6.31-	692574	02
8	7.021	6.53-	569750	02
9	4.198	6.66-	340696	02
10	6.099	6.79-	494912	02
11	1.542	6.89	125106	02
12	5.107	7.-	414421	02
13	5.4	7.21-	438201	02
14	4.565	7.37-	370492	02
15	3.18	7.48-	258084	02
16	7.257	7.62-	588895	02
17	5.468	7.84-	443702	02
18	1.329	7.96*	107854	02
19	1.173	8.19*	95210	02
20	2.107	8.47-	170961	02
21	9.352	8.88-	758922	02
22	0.764	9.07*	62025	02
23	1.064	12.48	86347	02
24	0.861	13.36	69877	02
25	1.368	13.63	111038	02
26	0.752	14.86	61053	02
27	0.891	15.14	72320	02
28	1.175	15.34	95350	03

TOTAL 100. 8115164

T EVAL:
T= 38.

Analyse de la fraction 3 issue de la
Cristallisation de la fraction 33.

08/05/91 14:00:56

CH= "A" PS= 1.

FILE 1. METHOD 0. RUN 5 INDEX 5

ANALYST: --P

PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	0.768	1.5	184696	02
2	1.984	1.9	477101	02
3	33.249	2.52	7995913	02
4	4.431	3.23	1065563	02
5	13.568	3.63	3262941	02
6	4.135	3.74	994345	02
7	10.647	4.16	2560539	02
8	2.322	4.29	558327	02
9	7.061	4.33	1698166	02
10	12.491	4.78	3003946	02
11	2.718	4.93	653701	02
12	0.498	5.44	119763	02
13	0.232	7.72	55807	02
14	1.373	8.63	330225	02
15	0.209	8.88	50159	02
16	0.217	9.17	52170	02
17	0.316	9.58	76028	02
18	0.323	9.94	77662	02
19	0.443	10.06	106515	02
20	0.221	10.19	53048	02
21	0.376	10.39	90528	02
22	0.234	10.57	56380	02
23	0.991	11.53	238270	09
24	0.387	15.33	92960	02
25	0.213	15.65	51254	02
26	0.592	16.05	142333	03

TOTAL 100. 24048340

- Analyse de la sous fraction 1 issue de
la cristallisation de la fraction 39.

08/05/91 13:09:56

CH= "A" PS= 1.

FILE 1. METHOD A. RUN 4 INDEX 4

ANALYST: --P

PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	6.15	1.5	88824	02
2	9.762	1.93	140979	02
3	15.025	2.43	216989	02
4	31.109	2.52	449276	02
5	3.788	3.21	54706	02
6	10.535	3.58	152149	02
7	6.981	4.12	100814	02
8	3.925	4.28	56678	02
9	7.444	4.69	107505	03
10	5.281	70.31	76271	03

TOTAL 100. 1444191

Analyse de la sous fraction 2 issue de la cristallisation
de la fraction 39.

FILE	1.	METHOD	0.	RUN	8	INDEX	8
PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC			
1	1.47	1.39	356347	03			
2	0.516	5.37	125048	02			
3	2.455	5.72	595197	02			
4	2.498	6.37	605788	02			
5	1.757	6.68	425938	02			
6	2.598	6.77	630014	02			
7	2.113	7.41	512457	02			
8	1.983	7.64	480869	02			
9	1.114	7.86	270059	02			
10	0.296	8.28	71867	02			
11	0.453	8.53	109904	02			
12	2.542	8.9	616471	02			
13	0.469	9.17	113716	02			
14	0.255	9.54	61778	02			
15	0.522	9.81	126584	02			
16	1.317	10.13	319326	02			
17	2.818	11.29	683435	02			
18	1.786	11.46	433033	02			
19	1.474	11.86	357427	02			
20	3.144	12.52	762389	02			
21	0.686	12.81	166420	02			
22	13.318	13.53	3229461	02			
23	5.4	14.17	1309292	02			
24	2.361	14.41	572615	02			
25	5.509	15.09	1335915	02			
26	2.432	15.48	589805	02			
27	7.414	16.18	1797845	02			
28	2.82	16.49	683726	02			
29	4.972	16.79	1205653	02			
30	2.384	17.06	577962	02			
31	3.484	17.33	844787	02			
32	1.963	17.59	476060	02			
33	2.202	17.81	533902	02			
34	11.846	18.84	2872403	02			
35	1.211	19.54	293746	02			
36	0.417	20.42	101147	03			

TOTAL 100.

24248386

4:54:39

Analyse de la fraction 3 issue de la cristallisation de la fraction 39.

00:25:53

CH= "A" PS= 1.

FILE 1.	METHOD	N.	RIIN 1	INDEX 1
PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	0.445	1.49	39156	01
2	5.287	2.49	465080	02
3	0.211	3.13	18595	02
4	0.252	3.49	22194	03
5	0.097	4.65	8531	01
6	4.324	6.28	380314	02
7	0.804	6.66	70706	02
8	12.558	7.72	1104585	02
9	33.03	8.68	2905314	02
10	5.564	9.67	489374	02
11	25.72	10.12	2262336	02
12	10.565	11.56	929331	02
13	0.415	13.	36485	03
14	0.221	28.61	19467	02
15	0.358	29.22	31478	02
16	0.15	29.64	13163	03

- Analyse de la sous fraction 1 issue de la cristallisation
de la fraction 44.

1.	METHOD	R.	RUN	INDEX	2
<#	AREA	B.	AREA	BC	
1	8.871	2.65	921843	02	
2	8.594	3.17	68929	02	
3	7.832	3.62	444663	02	
4	8.571	4.23	293713	02	
5	10.189	4.77	370054	02	
6	8.73	5.63	734465	02	
7	8.584	6.33	1149241	02	
8	29.126	6.57	3329912	02	
9	24.530	11.08	2854728	02	
10	12.747	12.58	1247036	02	
11	8.874	17.8	101443	08	
12	0.05	15.33	5979	06	
13	0.01	15.69	1215	07	
14	0.022	19.15	2593	01	
15	0.018	22.27	2074	01	
16	0.029	26.57	3400	01	
17	0.017	27.56	1950	01	
18	0.021	31.89	2413	01	
19	0.024	35.69	2811	02	
20	0.035	38.17	4154	03	
HL	100.		11683556		

44 $\bar{a} - 36,5$
140 - 250

- Analyse de la sous fraction 2 issue de la cristallisation de la fraction 44.

PK#	BRFA	BT	BRFA	BC
1	1.49	2.49	223219	02
2	2.5	3.5	1252110	02
3	3.53	4.53	275448	02
4	4.59	5.59	123507	02
5	5.25	6.25	111361	02
6	6.65	7.65	159264	02
7	7.32	8.32	215707	02
8	8.88	9.88	105090	02
9	9.38	10.38	275644	02
10	10.70	11.70	422056	02
11	11.24	12.24	167575	02
12	12.88	13.88	1431042	02
13	13.88	14.88	180145	02
14	14.87	15.87	187220	02
15	15.87	16.87	228826	02
16	16.88	17.88	138743	02
17	17.87	18.87	369113	02
18	18.77	19.77	321752	02
19	19.77	20.77	471360	02
20	20.162	21.162	185451	02
21	21.45	22.45	342378	02
22	22.59	23.59	203549	02
23	23.74	24.74	101250	02
24	24.968	25.968	53266	02
25	25.458	26.458	125411	02
26	26.58	27.58	715877	09
TAL			8827058	

- Analyse de la sous fraction 3 issue de la cristallisation de la fraction 44.

1.	METHOD	A.	RUN	11	INDEX	11
K#	AREA	RT	AREA	BC		
1	1.384	2.74	54266	02		
2	1.692	5.09	37751	02		
3	1.705	6.44	57411	02		
4	1.371	6.83	58828	02		
5	2.139	7.19	107927	02		
6	1.267	7.51	158876	02		
7	1.886	7.67	92992	02		
8	2.116	7.92	104457	02		
9	19.903	8.5	981612	02		
10	1.441	8.74	122801	02		
11	1.767	8.86	182719	02		
12	1.825	8.99	205280	02		
13	1.839	9.19	157326	02		
14	1.466	9.44	542785	02		
15	1.466	10.08	170864	02		
16	1.78	10.29	284913	02		
17	4.384	10.47	216357	02		
18	1.804	10.75	89913	02		
19	1.898	10.88	54110	02		
20	1.853	11.02	91324	02		
21	14.733	11.43	706538	09		
	100.		4929590			

140 - 250

Spectral Physics

- Analyse de la sous fraction 4 issue de la cristallisation de la fraction 44.

ANALYST: ---

PK#	AREA	RT	AREA	BC
1	7.455	8.45	225389	02
2	1.877	7.86	56740	02
3	9.727	8.99	70215	02
4	5.791	8.51	175089	02
5	6.954	9.13	200934	02
6	3.049	10.08	92181	02
7	6.02	10.32	181991	02
8	5.607	10.49	159501	02
9	6.433	10.81	73707	02
10	1.261	10.92	98599	02
11	4.852	11.17	146596	02
12	45.272	11.55	1268678	09
13	9.1	12.17	63498	07
TOTAL			3023218	

46.0 - 20°C

- Analyse de la sous fraction 1 issue de la cristallisation de la fraction 46.

ANALYST: ---P

PK#	AREA	RT	AREA	BC
1	4.411	1.51 ✓	55657	02
2	17.255	2.52 ✓	277413	03
3	14.837	3.61 ✓	138675	02
4	5.749	4.67 ✓	77756	02
5	11.028	6.66 ✓	149067	02
6	5.934	10.41 ✓	80262	02
7	4.916	10.59 ✓	66494	02
8	3.930	11.29 ✓	53165	02
9	36.526	11.56 ✓	494018	09
TOTAL	100.		1352507	

31°C

- Analyse de la sous fraction 2 issue de la cristallisation de la fraction 46.

	10000	1000	10000	1000
1	11.849	1.5	1029284	02
2	13.214	2.62	1147830	02
3	0.683	3.34	52342	02
4	1.05	3.83	91173	02
5	0.655	4.54	56917	03
6	0.684	7.49	50765	02
7	1.001	8.87	86931	02
8	2.421	9.73	210290	02
9	2.724	10.53	302516	02
10	1.687	10.9	172601	02
11	2.002	11.05	173874	02
12	4.634	11.7	419899	02
13	6.345	12.31	698906	02
14	2.547	12.61	220098	02
15	7.629	12.87	654042	02
16	5.507	13.38	304248	02
17	22.7	14.37	1971847	02
18	3.827	15.32	262958	02
19	1.061	16.02	92160	02
20	2.154	16.28	187079	03
21				
22				
23				
24				
25				
26				
27				
28				
29				
30				
31				
32				
33				
34				
35				
36				
37				
38				
39				
40				
41				
42				
43				
44				
45				
46				
47				
48				
49				
50				
51				
52				
53				
54				
55				
56				
57				
58				
59				
60				
61				
62				
63				
64				
65				
66				
67				
68				
69				
70				
71				
72				
73				
74				
75				
76				
77				
78				
79				
80				
81				
82				
83				
84				
85				
86				
87				
88				
89				
90				
91				
92				
93				
94				
95				
96				
97				
98				
99				
100				
101				
102				
103				
104				
105				
106				
107				
108				
109				
110				
111				
112				
113				
114				
115				
116				
117				
118				
119				
120				
121				
122				
123				
124				
125				
126				
127				
128				
129				
130				
131				
132				
133				
134				
135				
136				
137				
138				
139				
140				
141				
142				
143				
144				
145				
146				
147				
148				
149				
150				
151				
152				
153				
154				
155				
156				
157				
158				
159				
160				
161				
162				
163				
164				
165				
166				
167				
168				
169				
170				
171				
172				
173				
174				
175				
176				
177				
178				
179				
180				
181				
182				
183				
184				
185				
186				
187				
188				
189				
190				
191				
192				
193				
194				
195				
196				
197				
198				
199				
200				
201				
202				
203				
204				
205				
206				
207				
208				
209				
210				
211				
212				
213				
214				
215				
216				
217				
218				
219				
220				
221				
222				
223				
224				
225				
226				
227				
228				
229				
230				
231				
232				
233				
234				
235				
236				
237				
238				
239				
240				
241				
242				
243				
244				
245				
246				
247				
248				
249				
250				
251				
252				
253				
254				
255				
256				
257				
258				
259				
260				
261				
262				
263				
264				
265				
266				
267				
268				
269				
270				
271				
272				
273				
274				
275				
276				
277				
278				
279				
280				
281				
282				
283				
284				
285				
286				
287				
288				
289				
290				
291				
292				
293				
294				
295				
296				
297				
298				
299				
300				
301				
302				
303				
304				
305				
306				
307				
308				
309				
310				
311				
312				
313				
314				
315				
316				
317				
318				
319				
320				
321				
322				
323				
324				
325				
326				
327				
328				
329				
330				
331				
332				
333				
334				
335				
336				
337				
338				
339				
340				
341				
342				
343				
344				
345				
346				
347				
348				
349				
350				
351				
352				
353				
354				
355				
356				
357				
358				
359				
360				
361				
362				
363				
364				
365				
366				
367				
368				
369				
370				
371				
372				
373				
374				
375				
376				
377				
378				
379				
380				
381				
382				
383				
384				
385				
386				
387				
388				
389				
390				
391				
392				
393				
394				
395				
396				
397				
398				
399				
400				
401				
402				
403				
404				
405				
406				
407				
408				
409				
410				
411				
412				
413				

E 1. 2FTADD A. 01. 7 INDEX 7

ILYST: --P

PK#	AREA	RT	AREA	BC
1	1.354	1.51	99573	02
2	21.02	2.52	1682795	02
3	0.57	3.18	68403	02
4	3.33	3.54	171561	02
5	1.028	4.1	75547	02
6	0.871	4.27	67999	02
7	1.385	4.67	101838	03
8	0.957	7.37	73273	02
9	1.318	7.72	96892	02
10	0.776	8.12	57062	02
11	7.532	8.64	553775	02
12	1.409	8.92	103554	02
13	1.277	9.05	93889	02
14	1.718	9.2	126287	02
15	2.985	9.62	190038	02
16	1.428	9.7	104776	02
17	3.853	10.11	533239	02
18	1.56	10.25	144074	02
19	2.505	10.02	287091	02
20	0.732	10.59	63831	02
21	2.945	10.63	216510	02
22	0.553	10.94	114146	02
23	1.595	11.07	124612	02
24	1.517	11.33	140619	02
25	15.106	11.69	1110728	02
26	1.827	11.83	119652	02
27	2.093	11.97	227374	02
28	1.801	12.42	132395	02
29	1.552	12.65	114122	02
30	1.036	13.06	76158	02
31	2.162	13.27	158935	03
32	1.709	16.47	125610	03

(12) 0.5 (1.195)

- Analyse de la sous fraction 4 issue de la cristallisation de la fraction 46.

1	12.044	2.73	1403573	02
2	2.936	2.46	458935	02
3	4.549	2.57	530099	02
4	21.022	2.89	2449922	02
5	2.244	3.15	261488	02
6	7.671	3.29	894023	02
7	10.645	3.75	1240546	02
8	3.178	3.84	770370	02
9	4.508	4.25	525402	02
10	3.862	4.45	426787	02
11	6.196	4.94	722124	02
12	1.671	5.09	124839	02
13	1.347	5.17	157025	02
14	0.845	5.42	93423	02
15	2.752	5.65	208948	02
16	0.571	5.81	66549	02
17	0.565	5.9	65890	02
18	0.685	6.04	79864	02
19	2.061	6.18	100397	02
20	2.519	6.65	410132	02
21	1.442	6.91	168082	02
22	0.627	7.26	72608	02
23	0.132	7.45	15398	02
24	0.785	7.62	91542	02
25	0.284	7.82	23788	02
26	0.632	7.97	73711	02
27	0.715	8.09	36687	02
28	0.143	8.29	16626	02
29	0.171	8.79	19962	02
30	0.114	8.82	13313	02
31	1.712	8.91	152864	02
32	0.142	9.11	16591	02
33	0.174	9.25	26229	02
34	0.182	9.39	21266	02
35	0.186	9.78	21675	02
36	0.187	9.88	12524	02
37	0.115	10.17	13401	02
38	0.195	10.26	22745	02
39	0.062	10.41	10745	02
40	0.098	10.61	11445	02
41	0.055	10.75	6458	02
42	0.047	10.82	5491	02
43	0.016	11.22	1899	02
44	0.361	11.78	42042	03
45	0.087	12.57	819	01
46	0.018	12.81	2127	02
47	0.19	13.49	22197	02
48	0.048	13.88	5538	02
49	0.028	14.13	3315	02
50	0.012	14.41	1347	02
51	0.037	14.76	3115	02
52	0.289	15.24	24370	02
53	0.09	15.57	10498	03
54	0.02	16.02	3509	02
55	0.033	17.74	3877	02
56	0.03	17.89	3460	02
57	0.119	18.14	13870	03
58	0.123	19.18	14282	01
59	0.034	19.68	3972	01
60	0.012	20.92	1412	02
61	0.014	21.54	1592	03
62	0.113	23.35	13184	01
63	0.053	26.02	6175	01
64	0.114	27.13	13326	02
65	0.079	27.65	9195	03
66	0.057	28.76	6619	03

GO fraction mère

- Analyse de la fraction mère de Gasol.

FILE	METHOD	A	RUN	INDEX	B
PEAK#	RT	AREA	BC		
1	04.265	0.33	5518297	02	
2	07.188	0.93	5251440	02	
3	07.739	3.3	1299856	02	
4	10.671	3.77	2407828	02	
5	17.986	4.34	744195	02	
6	0.857	4.45	647178	02	
7	0.648	4.98	1505154	02	
8	0.268	5.73	535959	02	
9	0.775	5.93	175641	02	
10	1.207	6.12	273389	02	
11	1.167	6.74	717263	02	
12	0.069	7.01	241838	02	
13	0.734	7.37	166147	02	
14	0.509	7.73	205823	02	
15	1.193	8.09	267895	02	
16	0.359	8.41	81368	02	
17	1.643	9.03	372094	02	
18	0.32	9.38	72558	02	
19	0.316	9.54	71678	02	
20	0.268	9.91	60676	02	
21	0.181	9.99	40918	02	
22	0.656	10.19	148504	02	
23	0.470	10.76	106895	02	
24	0.218	11.35	49453	02	
25	0.11	11.61	24814	02	
26	0.246	11.93	189907	02	
27	1.040	12.08	54721	02	
28	0.149	12.68	33734	02	
29	0.093	12.98	21063	02	
30	0.185	13.03	23894	02	
31	0.484	13.64	109563	02	
32	0.135	14.02	30587	02	
33	0.133	14.08	30062	02	
34	0.107	14.55	24287	02	
35	0.157	14.9	35660	02	
36	0.406	15.43	92014	02	
37	0.245	15.75	59998	02	
38	0.761	16.6	172353	02	
39	0.15	16.77	33903	02	
40	0.270	16.9	61717	02	
41	0.048	17.05	191981	02	
42	0.215	17.4	48690	02	
43	0.03	17.61	210566	02	
44	1.14	18.02	258219	03	

OTAI: 000. 22648780

999

Analyse sous fraction 1 issue de la cristallisation
du Gessol

PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	1.887	1.74	566790	02
2	5.566	1.92	1040320	02
3	1.55	2.09	488445	02
4	2.546	2.24	1569042	02
5	1.744	2.47	637480	02
6	1.471	2.58	677900	02
7	1.771	2.7	7079166	02
8	1.771	2.88	260714	02
9	1.771	2.98	440692	02
10	1.771	3.22	1125002	02
11	1.771	3.81	2197866	02
12	1.771	4.21	624045	02
13	1.771	4.33	679017	02
14	1.771	4.46	109269	02
15	1.771	4.51	435518	02
16	1.771	5.01	1047822	02
17	1.771	5.17	163619	02
18	1.771	5.26	231044	02
19	1.771	5.51	91207	02
20	1.771	5.53	28857	02
21	1.887	5.75	331748	02
22	1.511	5.91	93734	02
23	1.511	6.01	97875	02
24	1.511	6.14	150454	02
25	1.511	6.29	122279	02
26	1.511	6.29	652968	02
27	1.511	7.11	239471	02
28	1.511	7.38	157218	02
29	1.511	7.75	181130	02
30	1.511	8.01	168746	02
31	1.511	8.27	62980	02
32	1.511	8.42	34647	02
33	1.511	8.51	33819	02
34	1.511	9.07	296038	02
35	1.511	9.26	38150	02
36	1.511	9.41	40251	02

-Analyse de la sous fraction 2 issue de la cristallisation du Gessil.

38	A. 069	14. 97	48630	02
39	A. 141	10. 02	25847	02
40	B. 424	10. 41	77864	02
41	A. 124	10. 52	22692	02
42	A. 174	10. 75	24692	02
43	B. 889	10. 87	16322	02
44	A. 886	10. 54	15844	02
45	A. 843	11. 21	7976	02
46	B. 842	11. 36	7637	02
47	B. 868	11. 61	12516	02
48	B. 588	11. 97	187926	08
49	B. 828	12. 28	5106	05
50	A. 816	12. 69	2952	02
51	B. 837	13. 05	6830	02
52	B. 826	13. 41	6579	02
53	A. 163	13. 65	29972	02
54	B. 809	13. 85	1614	02
55	B. 812	14. 03	2198	03
56	B. 817	14. 3	3137	01
57	B. 813	14. 56	2368	01
58	B. 829	14. 89	5268	02
59	B. 182	15. 44	73344	02
60	A. 268	15. 45	12553	02
61	A. 877	15. 76	14047	03
62	B. 885	16. 25	853	01
63	B. 888	16. 71	1536	02
64	A. 847	17. 03	3657	02
65	A. 845	17. 48	8363	02
66	A. 211	17. 81	2814	02
67	B. 848	18. 12	1524	02
68	A. 851	18. 47	9438	02
69	B. 218	18. 84	29936	02
70	B. 174	18. 98	22025	02
71	A. 872	19. 32	13129	02
72	A. 853	19. 48	9784	03

TOTAL 100. 18759184

955 1824

- Analyse de la S Fraction (2) issue du Garsil
(Suite)

PEAK#	AREA	RT	AREA	RT
1	0.025	1.52	796	02
2	0.49	1.64	15484	02
3	0.566	1.76	17908	02
4	0.715	1.82	22606	02
5	1.575	2.	49785	02
6	2.273	2.13	71864	02
7	3.253	2.23	55433	02
8	4.761	2.4	148622	02
9	0.949	2.53	29990	02
10	0.821	2.63	177696	02
11	1.514	2.8	47863	02
12	0.552	2.87	17446	02
13	4.694	3.05	148078	02
14	4.768	3.41	150732	02
15	2.61	3.55	82518	02
16	0.759	3.83	23993	02
17	2.091	3.95	65792	02
18	0.897	4.09	28355	02
19	2.645	4.23	83752	02
20	4.996	4.6	157950	02
21	0.96	4.76	30342	02
22	1.636	4.87	48522	02
23	1.897	5.13	34686	02
24	1.511	5.36	47767	02
25	0.445	5.5	14074	02
26	0.885	5.59	25465	02
27	0.964	5.73	26594	02
28	1.008	5.88	38822	02
29	0.879	6.09	18303	02
30	4.951	6.35	156514	02
31	2.296	6.67	75742	02
32	1.315	7.03	41578	02
33	1.559	7.4	49286	02
34	0.39	7.57	12342	02
35	1.541	7.76	48721	02
36	0.906	7.87	28657	02
37	0.375	8.21	11852	02
38	4.365	8.73	138014	02
39	0.39	8.95	12334	02
40	0.623	9.09	19690	02
41	0.728	9.23	23021	02
42	0.94	9.73	29727	02
43	1.743	10.14	55115	02
44	0.976	10.53	30865	02
45	0.855	11.11	1732	03
46	2.964	11.76	53724	08
47	0.115	12.1	3641	05
48	0.875	12.49	2377	02
49	0.192	12.76	6084	02
50	1.579	13.48	49918	02
51	0.378	13.89	11963	02
52	0.952	14.13	7964	02
53	0.117	14.38	3583	02
54	0.237	14.74	7502	02
55	2.103	15.33	66499	02
56	1.149	15.65	36324	08
57	0.898	16.15	3103	05
58	0.381	16.61	2573	06
59	0.39	16.96	12344	06
60	0.378	17.4	11939	06
61	0.568	17.9	17947	02
62	3.307	18.35	104567	02
63	1.479	19.49	46751	02
64	1.897	19.8	62827	02
65	0.675	19.97	21352	02
66	1.315	20.37	57117	02

Go à -36,5°C

- Analyse de la fraction 3
issue de la cristallisation
du Grevin.

PK			ARRR	BC
10		2, 00	54799	06
11		2, 05	11581	06
12		2, 41	36919	06
13		2, 41	58970	06
14		2, 41	750104	06
15		2, 08	79011	06
16		2, 13	31265	07
17		2, 37	11542	06
18		2, 31	59263	06
19		2, 25	17421	06
20		2, 24	18996	06
21		2, 27	25136	06
22		2, 19	71122	06
23		2, 29	241485	06
24		2, 25	64014	06
25		2, 25	408	06
26		2, 15	14476	06
27		2, 26	1557	06
28		2, 26	73406	06
29		2, 24	2702	06
30		2, 24	40416	06
31		2, 23	13023	06
32		2, 24	2761	06
33		2, 22	3502	06
34		2, 51	2022	06
35		2, 23	114253	06
36		2, 23	9542	06
37		2, 17	11638	06
38		2, 31	10729	06
39		2, 28	8916	06
40		2, 29	7696	06
41		2, 17	28786	06
42		2, 21	7966	06
43		2, 22	2973	06
44		2, 22	6507	06
45		2, 21	5057	06
46		2, 11	2117	06
47		2, 29	14495	07
48		2, 24	2362	01
49		2, 45	1146	01
50		2, 17	4400	07
51		2, 28	19707	02
52		2, 23	2027	02
53		2, 22	5811	02
54		2, 24	4579	02
55		2, 29	1057	05
56		2, 23	3799	02
57		2, 13	28200	02
58		2, 46	11539	03
59		2, 28	4629	02
60		2, 21	5236	02
61		2, 22	2863	03
62		2, 25	16317	01

G.O cristallisé à -79,5°C

- Analyse de la sous-fraction L4
issue de la cristallisation
du Gaoil.

