

*1 seul esc*

# THESE

10/86

PRESENTEE A

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE  
" HOUARI BOUMEDIENE " D'ALGER

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE

**MAGISTER**

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

Spécialité : Chimie Organique Appliquée

Option : Analyse Organique Fonctionnelle

PAR

**M<sup>me</sup> TIGRINE Née KORDJANI Nacéra**

Analyse qualitative et quantitative des Traces  
organiques et de l'eau contenues dans le méthanol  
synthétisé au Complexe de Méthanol et des résines  
synthétiques d'ARZEW

Soutenue le 27 Février 1986 devant la commission d'examen

MM. K. ABDEDAIM .....	Président
M.M. BETTAHAR .....	} Examinateurs
H. KERDJOUJ .....	
A. MILOUDI .....	
B.Y. MEKLATI .....	Rapporteur

# THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

" HOUARI BOUMEDIENE " D'ALGER

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE

MAGISTER

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

Spécialité : Chimie Organique Appliquée

Option : Analyse Organique Fonctionnelle

PAR

M<sup>me</sup> TIGRINE Née KORDJANI Nacéra

Analyse qualitative et quantitative des Traces organiques et de l'eau contenues dans le méthanol synthétisé au Complexe de Méthanol et des résines synthétiques d'ARZEW

Soutenue le 27 Février 1986 devant la commission d'examen

MM. K. ABDEDAIM .....	Président
M.M. BETTAHAR .....	} Examineurs
H. KERDJOUJ .....	
A. MILOUDI .....	
B.Y. MEKLATI .....	Rapporteur

S O M M A I R E

<u>INTRODUCTION</u> .....	<u>1</u>
<u>CHAPITRE I</u> .....	<u>3</u>
PROCEDE DE SYNTHESE	
<u>CHAPITRE II</u> .....	<u>15</u>
NORMES DE SPECIFICATION DU METHOANOL SYNTHETISE A ARZEW	
<u>CHAPITRE III</u> .....	<u>32</u>
TECHNIQUES DE PRECONCENTRATION	
<u>CHAPITRE IV</u> .....	<u>50</u>
ANALYSE DU METHANOL PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE OU APRES COUPLAGE A LA SPECTROMETRIE DE MASSE	
<u>CHAPITRE V</u> .....	<u>131</u>
ANALYSE QUALITATIVE DE LA FRACTION DES ALCOOLS LOURDS ET ANALYSE QUANTITATIVE DE L'EAU DANS LE METHANOL	
<u>CONCLUSION</u> .....	<u>149</u>
<u>ANNEXE</u> .....	<u>154</u>
<u>BIBLIOGRAPHIE</u> .....	<u>166</u>

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire d'Analyse Organique Fonctionnelle Systématique de l'Institut de Chimie à l'Université des Sciences et de la technologie HOUARI BOUMEDIENE ( U S T H B ) , sous la direction de Monsieur B.Y. MEKLATI, Professeur à l'U S T H B .

Pour les nombreux conseils et suggestions dont il m'a fait bénéficier , ainsi que pour son aide précieuse et ses encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer , Je lui exprime ma profonde gratitude .

Monsieur K. ABDEDAIM , Professeur à l'U S T H B me fait l'honneur d'accepter la présidence de jury ; qu'il me permette de lui exprimer ma respectueuse gratitude .

Je remercie vivement Monsieur M.M BETTAHAR, Professeur à l'U S T H B , Monsieur H. KERDJOUJ , ainsi que Monsieur A. MILOUDI, Maîtres de conférence à l'U.S.T.H.B qui ont bien voulu participer au jury .

Ce travail n'a pu être mené à terme sans la collaboration et l'aide précieuse de :

- La Direction du Complexe de méthanol et des résines synthétiques d'ARZEW qui nous a fourni gracieusement l'échantillon de base .

- Monsieur le professeur M. MEKLATI qui a bien voulu mettre à notre disposition l'équipement du Laboratoire de Chimie de Coordination .

- Monsieur D. FRAISSE Responsable du Centre de spectrométrie de masse de LYON qui nous a tiré quelques spectres d'échantillon en couplage GC-MS .

- Monsieur Le Professeur M. MAECK pour son aide et son apport fructueux .

- Mes remerciements vont également à Messieurs Y. BADJAH , O. BAALIOUAMER , A. TOUABET , ainsi qu'à tous mes collègues pour leurs aide, encouragements et soutiens

Je remercie Monsieur B. TIGRINE qui m'a apporté un précieux concours dans la réalisation matérielle de cette thèse .

Que tous ceux qui ont eu l'amabilité de m'aider, à un moment ou à un autre lors de la réalisation de ce travail , trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance .

Enfin , Je dédie ce travail à mes Chers Parents qui m'ont soutenue et encouragée dans mes études .

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

## INTRODUCTION

Dans le cadre de notre axe de recherche " Valorisation des Produits Naturels Algériens ", nous nous sommes intéressés à l'analyse du méthanol synthétisé à Arzew par la société SONATRACH selon le procédé ICI (Grande Bretagne), à basse pression (50 bars), et à basse température ( $210^{\circ}\text{C} - 270^{\circ}\text{C}$ ).

Le méthanol (connu également sous le nom d'alcool du bois), est l'un des plus simples composés organiques. On peut l'obtenir facilement par distillation destructive du bois. Il fut découvert par Robert BOYLE en 1661, étudié par DUMAS et synthétisé par BERTHELOT dans le siècle dernier. HABER a commencé sa synthèse à l'échelle commerciale en 1920 [ 1 ] .

Une grande partie du méthanol est à la base de la production d'un grand nombre de produits chimiques, particulièrement : le formaldéhyde, l'acide acétique, les chloro-méthanés, les méthylamines, le diméthyl téréphtalate et le méthyl-méthacrylate.

C'est également un solvant important. Dans l'avenir, il est appelé à jouer le rôle d'une matière première énergétique (conversion en gazoline et fabrication d'essences synthétiques).

Dans les divers cas où il est utilisé, un produit exempt d'impuretés est souvent recommandé.

C'est la raison pour laquelle les études et recherches sur les méthodes d'analyse et purification du méthanol se sont multipliées durant ces dernières années [ 2 - 6 ] .

Dans ce travail , nous nous sommes proposés d'une part de faire l'analyse qualitative et quantitative des traces organiques, et de l'eau contenues dans le méthanol Algérien , et d'autre part de voir l'effet du vieillissement du catalyseur utilisé dans le procédé de synthèse sur la nature et le taux des impuretés organiques .

Il est à noter que dans le cadre de la synthèse, par exemple, le choix des catalyseurs permettant une meilleure hydrocondensation du monoxyde de carbone en méthanol est étudié au laboratoire de chimie du gaz naturel de notre Institut .



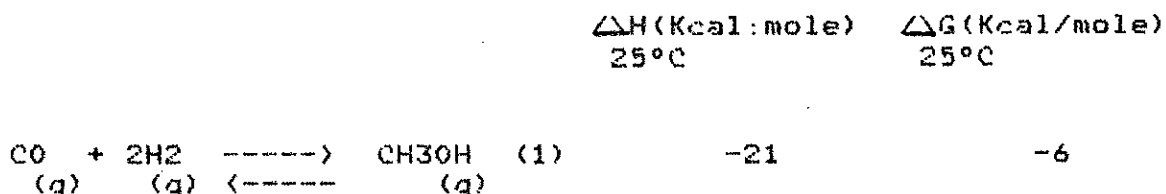
المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

CHAPITRE I

PROCEDE DE SYNTHESE

REACTION PRINCIPALE DE SYNTHÈSE  
 ○○○○○○○○ ○○○○○○○○○ ○○ ○○○○○○○○

Tous les procédés de synthèse commerciaux sont basés sur la réaction ( en phase gazeuse ) :



Cette réaction n'est pas spontanée . Les données thermodynamiques montrent que la formation du méthanol est favorisée à haute pression et à faible température , et pour un mélange de gaz de synthèse stochiométrique . La fraction molaire du méthanol est reportée dans le Tableau I 1 , pour quelques exemples de température et de pression [ 1 ] .

TABLEAU I 1

Pression (Bars)	Fraction molaire du méthanol à l'équilibre	
	T (°C)	
	250° C	350° C
50	0,3	0,02
300	0,8	0,4

La présence d'un catalyseur a été jugée nécessaire pour obtenir un taux assez important de conversion du monoxyde de carbone en méthanol .

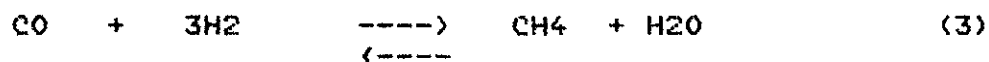
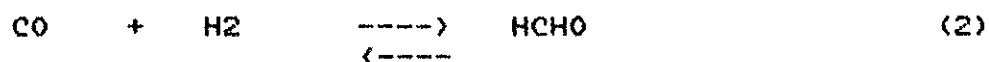
Les catalyseurs classiques à base d'oxydes de Zn et Cr , inactifs à moins de 300° C , sont généralement utilisés à 350° C ou plus. A ces températures, la formation du méthanol est limitée, sauf si la pression est également élevée . Ainsi , les procédés classiques du méthanol, tel BASF (RFA), nécessitaient des pressions de l'ordre de 250 à 400 bars [ 1 ] .

Dans la pratique , même avec de telles pressions , seulement 10 à 15 % d'oxyde de carbone étaient convertis en méthanol [ 1 ] .

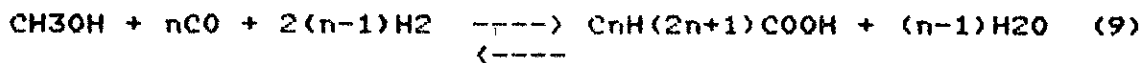
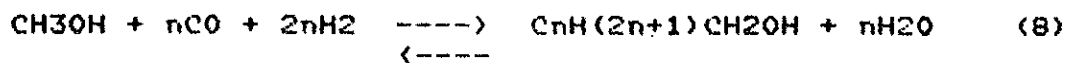
REACTIONS      SECONDAIRES  
oooooooooooo    oooooooooooooo

Les conditions sévères de température et de pression nécessaires à la formation du méthanol favorisent la formation de produits secondaires qui compliquent la purification du méthanol brut [ 7 ] .

Intervenant dans la formation du méthanol , le monoxyde de carbone et l'hydrogène réagissent également entre eux pour donner des composés tels que :



D'autres réactions indésirables peuvent également avoir lieu telles que :



On illustre ceci par quelques réactions thermodynamiquement favorisées dans les conditions de synthèse du méthanol

			$\Delta H^\circ$ (Kcal/mole) 25°C	$\Delta G^\circ$ (Kcal/mole) 25°C
Méthanol	$\text{CO} + 2\text{H}_2$	$\text{CH}_3\text{OH}$	-21	-6
		<-----		
Méthane	$\text{CO} + 3\text{H}_2$	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-49	-34
		<-----		
n-Propanol	$3\text{CO} + 5\text{H}_2$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$	-99	-53
		<-----		
Diméthyle éther	$2\text{CO} + 4\text{H}_2$	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-49	-16
		<-----		

D'une manière générale la formation des impuretés organiques lors de la synthèse du méthanol dépend de la température, de la pression, de la nature du catalyseur, du rapport CO/H<sub>2</sub> dans le mélange gazeux initial et de la durée de vie du catalyseur [ 2 ].

PROCEDE DE SYNTHESE I C I  
oooooo oo oooooooooo oooooo

Dans le but de simplifier le procédé de synthèse et de réduire le taux des impuretés , les travaux de recherche d'I C I sur les catalyseurs à base de cuivre ont commencé en 1959 ; 250 formulations ont été testées avant le choix définitif du catalyseur à employer . Celui utilisé actuellement à ARZEW est à base d'oxydes de Cu , Zn et Al . Il est très actif à 220° C. Sa durée de vie est de six ( 06 ) mois dans le procédé original , à une pression de 50 bars . Aujourd'hui, le catalyseur a une durée de vie de quatre (04) ans pour une pression de 50 bars .

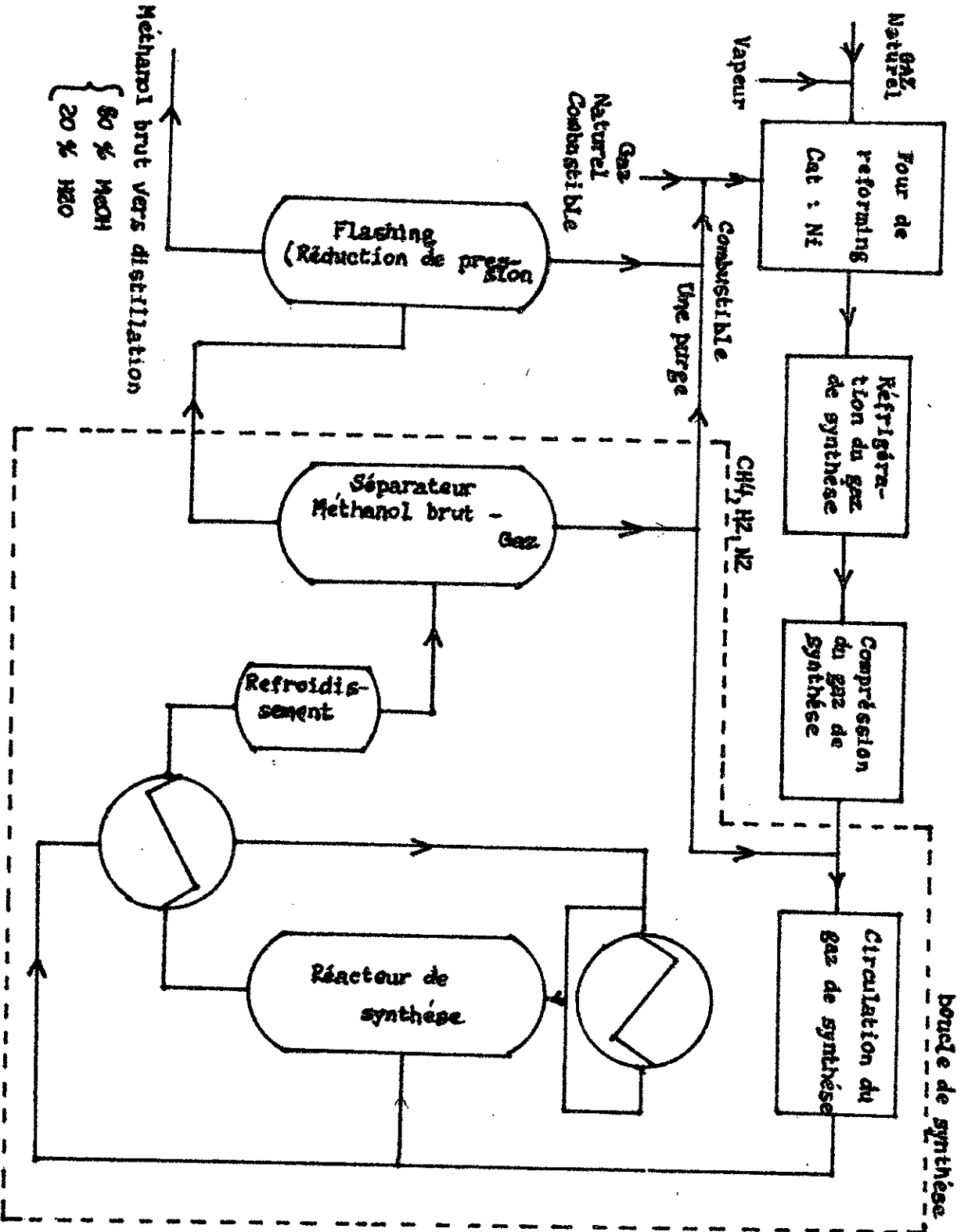
Si cette dernière est aux alentours de 100 bars , la durée de vie est réduite à deux ( 02 ) ans .

Les inconvénients principaux du catalyseur à base de Cuivre sont :

- Son altération pour des températures supérieures à 300° C
- La présence des composés soufrés [ 1,7 ] .

Le nouveau catalyseur d'I C I à base de Cuivre a été spécialement développé par suite de son activité importante dans la synthèse du méthanol à basse pression .

SCHEMA DU PROCÉDE ICI



Le tableau I 2 montre la différence de réactivité du catalyseur à base de Cuivre et du catalyseur classique ZnO Cr2O3 dans la synthèse du méthanol pour différentes pressions [ 7 ] .

TABLEAU I 2

Pression (atm)	% molaire de CH3OH formé	
	Catalyseur ZnO, Cr2O3 Température 375° C	Catalyseur à base de Cu. Température 270° C
330	5,5	18,2
200	2,4	12,4
100	0,6	5,8
50	0,15	2,5



Ainsi , après le choix du catalyseur et en opérant sous des conditions optimales , la formation du méthanol est prédominante et les réactions secondaires deviennent minimales .

La proportion d'oxyde de carbone conduisant aux alcools lourds , paraffines , éthers et aldéhydes ... , est de 02 % du total .

Dans la synthèse du méthanol par le procédé I C I à basse pression et à basse température la production des impuretés est réduite . De même , la consommation de l'énergie de distillation est réduite .

Ainsi , le process I C I à basse pression et à basse température est plus simple , plus sûr et plus facilement contrôlable que les process classiques tels que BASF ou CCI [ 7 ] .

PROCEDE DE SYNTHESE DU METHANOL AU COMPLEXE D'ARZEW  
\*\*\*\*\* \*\* \*\*\*\*\* \*\* \*\*\*\*\* \*\* \*\*\*\*\* \*\*\*\*\*

La fabrication du méthanol commence par la préparation du gaz de synthèse à partir du gaz naturel de HASSI RMEL qui contient :

- 83 % de méthane
- des hydrocarbures normaux et ramifiés du C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>  
C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>
- du CO<sub>2</sub>

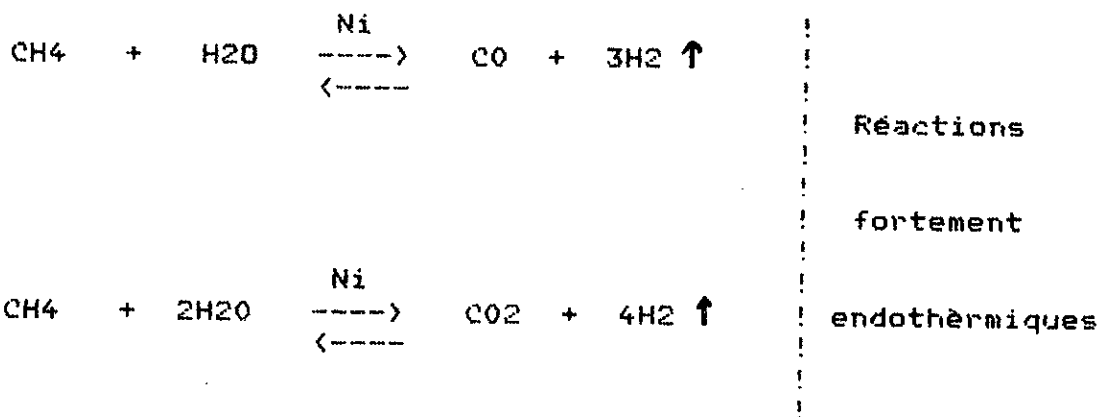
Tout d'abord , les fractions lourdes qui sont à l'état liquide sont éliminées par un " blow down " . Le gaz naturel est ensuite désulfuré avec ZnO, pour éliminer les traces de composés soufrés ( Mercaptan , H<sub>2</sub>S ). Il passe alors dans un four de reformage " Steam-Reforming " .

La température de reformage est de 850° C à 900° C et la pression de reformage est de 15 à 20 bars .

Un excès de vapeur est exigé pour éviter la déposition du carbone sur le catalyseur, ce qui pourrait entraîner la désactivation de ce dernier .

Pour cela , on travaille avec trois (03) moles d'eau et une (01) mole de carbone ( c.à.d. une mole de CH<sub>4</sub> ) .

Le tout est au contact d'un catalyseur à base de nickel réduit ( métallique ) .



La réaction n'est pas totale ; il y a toujours une quantité de CH<sub>4</sub> qui n'a pas réagi ( 4,1 % ) .

On refroidit ce mélange de gaz jusqu'à 40° C . L'excédent de vapeur est récupéré par une séparation liquide-gaz (l'eau étant le liquide) .

Le gaz , une fois refroidi , est envoyé dans une station de compression où il passe de 17,5 à 52 bars

La température à la sortie de la station de compression est de 192°C. Le gaz est ensuite injecté dans une boucle de synthèse. On effectue plusieurs passages du gaz sur le catalyseur , parce qu'en une seule opération une conversion de 3 % molaire est seulement obtenue .

Le gaz traverse un circulateur , puis est mis au contact du catalyseur. On procède à un préchauffage jusqu'à 210° C. La réaction étant très exothermique , si la température dépasse 270° C , le méthanol se dégrade en CH<sub>4</sub> ( crackage ) . Pour y remédier , on ajoute une petite quantité de gaz à 80°C qui sert à régler la température de la réaction , maintenue toujours entre 210° C et 270° C . En fin de synthèse , on aura un mélange constitué par environ 80 % de méthanol , 20 % d'eau et des impuretés ( traces ) .

PURIFICATION DU METHANOL BRUT  
oooooooooooo oo oooooooooo ooooo

Le méthanol brut contient des impuretés telles que: l'acétone des aldehydes , le diméthyl éther , l'éthanol et les alcools lourds. Mais le tout, en faible quantité, représente moins de 3,0% du total.

On récupère 150 Kg de sous-produits liquides (alcools lourds utilisés comme combustibles) lors de la formation de 12,5 tonnes de méthanol raffiné par heure .

Le raffinage se fait par distillation sur deux (02) colonnes La première contient 48 plateaux et sert à éliminer les produits légers . Les gaz dissous tels que CO<sub>2</sub> , CO , N<sub>2</sub> ... sont refroidis à 36° C .

Les produits obtenus sont le Méthanol , les alcools lourds et l'eau , les autres produits sont rejetés dans l'atmosphère .

Les produits condensés sont recyclés sur la deuxième colonne formée de 63 plateaux pour éliminer les produits lourds .

L'eau est recueillie au fond de la colonne ; les alcools lourds et le méthanol raffiné sont extraits respectivement à partir du septième plateau et du 55 ième plateau .

**CHAPITRE II**

**NORMES DE SPECIFICATION  
DU METHANOL SYNTHETISE A ARZEW**

La spécification du méthanol exporté est réalisée dans le laboratoire d'analyse du complexe de méthanol à partir des normes américaines A.S.T.M ( American national Standard ).

Le méthanol est considéré comme bon produit s'il répond à ce qui suit :

- 1 - Acides assimilés à l'acide acétique  $\leq$  0,003 %  
( 0,28 mg de KOH/g de MeOH ) .
- 2 - Le pourcentage en acétone  $\leq$  0,003 % .
- 3 - Alcalinité : l'ordre de pourcentage de  $\text{NH}_3$   
est de 0,0001 % .
- 4 - Le test du  $\text{KMnO}_4$  doit être inachevé au bout d'un  
temps minimum de 50 min .
- 5 - La densité spécifique du méthanol est comprise  
entre 0,792 et 0,793 .
- 6 - Le pourcentage en eau  $\leq$  0,1 % .
- 7 - Odeur caractéristique non résiduelle .
- 8 - La concentration en matières non volatiles  
 $\leq$  5 mg / 100 ml .
- 9 - L'intervalle de distillation est de  $64,6^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$
- 10 - Impuretés carbonisables  $\leq$  N° 50 APHA \*
- 11 - Couleur de méthanol caractéristique  $\leq$  N° 5 APHA \*

\* APHA : Abreviation d'anatoxine purifiée absorbée sur hydroxyde d'aluminium .

Les normes de spécification utilisées au laboratoire SONATRACH d'ARZEW ont été reprises dans notre laboratoire sur des échantillons de méthanol ( brut et raffiné ) pour comparaison .

1 ° ) MESURE DU POURCENTAGE MASSIQUE DE L'ACIDITE ASSIMILEE  
○○○○○ ○○ ○○○○○○○○○○ ○○○○○○ ○○ ○○○○○○○○ ○○○○○○

A L'ACIDE ACETIQUE SELON LA NORME A S T M D 1613-66  
○○○○○○○○ ○○○○○○ ○○○○ ○○ ○○○○ ○○○○○○○○○○○○○○○○○

Mode Opérateur : Dans deux fioles de 250 ml , neutraliser respectivement 50 ml et 100 ml d'eau par l'acide sulfurique 0,05 N en présence de phénolphtaléine ( Zone de virage PH : 8,2 - 9,8 ) .

Ajouter rapidement dans la première fiole 50 ml de produit puis revenir éventuellement à la teinte de la seconde fiole par addition d'une solution d'hydroxyde de sodium 0,05 N .

La Société Prolabo utilise la même méthode pour ce dosage , mais l'indicateur coloré employé est le bleu de bromothymol . (voir tableau II 1). Par commodité on a utilisé le bleu de bromothymol au lieu de la phénolphtaléine, parce que celui-ci permet une meilleure visualisation du changement de couleur au PH neutre de la solution à titrer ( Zone de virage PH : 6,0 - 7,6 ) .

Comme l'eau distillée est acide , on l'a d'abord neutralisée avec une solution de NaOH 0,01 N .



TABLEAU II 1

	A.S.T.M D 1613-66	Société PROLABO
Indicateur coloré	phénol phtaléine ( PH : 8,2-9,8 )	Bleu de bromothymol ( PH : 6,0-7,6 )
Volume de MeOH à doser	50 ml	126 ml
Normalité de la soude	0,05 N	0,01 N
% massique de l'acidité assimilée à l'acide acétique	$(V(ml) * N * 0,12) / d$	$0,0006 * V(ml)$
% massique de l'acidité assimilée à l'acide formique	$(V(ml) * N * 0,092) / d$	$0,00046 * V(ml)$

où :

V : Volume (ml) de NaOH nécessaire au titrage  
de l'échantillon .

N : Normalité de la solution de NaOH

d : Densité spécifique de l'échantillon à la  
température du test .

A titre de comparaison entre ces deux méthodes nous avons remesuré le pourcentage massique de l'acidité assimilée à l'acide formique , déjà titrée dans le méthanol MERCK .

Le pourcentage d'acidité ( HCOOH ) indiqué sur la bouteille de méthanol MERCK est inférieur ou égal à 0,002 % .

TABLEAU II 2

Echantillons	MeOH Merck	MeOH raffiné d'ARZEW	MeOH brut d'ARZEW
Volume moyen de NaOH ajouté	2,33 ml	4,16 ml	8,33 ml
% acidité assimilée à CH <sub>3</sub> COOH	0,0014 %	0,0025 %	0,005 %
% acidité assimilée à HCOOH	0,00107 %	0,0019 %	0,0038 %

2 ° ) POURCENTAGE MASSIQUE D'ACETONE DANS LE METHANOL  
oooooooooooo ooooooooooooo ooooooooooooo ooooo oo ooooooooooooo

SELON LA NORME A.S.T.M D 1612-60  
ooooo oo ooooo ooooooooooooooooooooo

Mode opératoire : On prépare une solution standard de 0,003 % en  
-----

acétone comme suit :

On utilise de l'acétone prolabo de densité spécifique 0,79  
( 0,003 g d'acétone représente 3,7 micro-litre ) .

On introduit 3,7 micro-litre d'acétone à l'aide d'une serin-  
gue Hamilton ( 10 micro-litre ) dans une fiole qu'on complète avec  
de l'eau bidistillée à 100 ml .

On prépare le réactif de Nessler qui est constitué de trois  
parts de la solution A et de cinq parts de la solution B .

Solution A : On dissout 270 g de NaOH dans un litre d'eau .

Solution B : On dissout 36 g de KI et 13,6 g de HgCl<sub>2</sub> dans  
500 ml d'eau .

Dans un tube , on met 5 ml de la solution d'acétone standard.  
Dans un autre tube, on met 1 ml de méthanol à analyser et 4 ml d'eau

Dans chaque tube on ajoute 5 ml de réactif de Nessler d'une  
couleur jaune citron .

On mélange rapidement , puis on compare la turbidité à vue  
d'oeil . Si dans le méthanol à analyser on remarque une turbidité  
plus grande , on conclut que le méthanol contient plus de 0,003 %  
en acétone .

Résultats :

TABLEAU II 3

Echantillons	MeOH Merck	MeOH raffiné d'Arzew	MeOH brut d'Arzew
Turbidité par rapport à la solution standard d'acétone 0,003 %	Identique	Identique	Plus grande
% d'acétone massique	< 0,003 %	< 0,003 %	> 0,003 %

Le pourcentage d'acétone dans le méthanol brut doit être plus élevé que dans le méthanol raffiné ; puisque la turbidité est plus grande dans le premier .

3 ° ) POURCENTAGE D'ALCALINITE ASSIMILEE A NH3  
.....

SELON LA NORME A.S.T.M D 1614-79  
.....

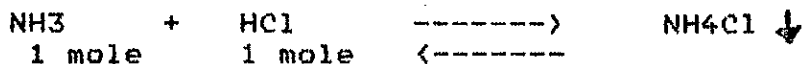
Mode opératoire : Dans un erlenmeyer de 250 ml , on ajoute

50 ml d'eau et 3 gouttes de rouge de méthyle ( 0,2 g de rouge de méthyle dans 100 ml de méthanol ) .

Si l'eau est basique ,on neutralise avec HCl 0,01 N jusqu'au premier virage de l'indicateur coloré ( couleur rose ) .

Si l'eau est acide, on la neutralise avec NaOH 0,01 N jusqu'à obtenir la coloration jaune . On neutralise alors avec HCl 0,01 N jusqu'à coloration rose .

Puis , on ajoute 50 ml de méthanol à l'eau déjà neutralisée. S'il n'y a pas de changement de couleur , on considère que le mélange n'est pas alcalin .Si le mélange devient jaune, on neutralise avec HCl 0,01 N .



1000 ml de HCl  $\xrightarrow{\hspace{1cm}}$  0,01 mole de HCl

$$V \text{ (ml) de HCl} \xrightarrow{\hspace{1cm}} \frac{V(\text{ml}) \times 0,01}{1000} = V(\text{ml}) \times 10^{-5} \text{ mole}$$

$$\% \text{ NH}_3 = \frac{V(\text{ml}) \times 10^{-5} \times 17 \times 100}{50 \times d} = \frac{0,00034 \times V(\text{ml})}{d}$$

Comme  $d = 0,792$

Alors

$$\% \text{ NH}_3 \text{ massique} = 0,00043 \times V \text{ (ml)}$$

où  $V \text{ (ml)} = \text{Volume de HCl (0,01 N) versé .}$

Résultats :

TABLEAU II 4

Echantillons	MeOH Merck	MeOH raffiné d'Arzew	MeOH brut d'Arzew
Volume moyen de HCl (0,01N) ajouté	0,2 ml	0,23 ml	0,35 ml
% NH3	0,000086 %	0,000098 %	0,000150 %

4 ° ) IMPURETES REDUISANT LE PERMANGANATE DE  
 oooooooooo oooooooooo oo oooooooooooooo oo

POTASSIUM KMnO4 ( NORME A.S.T.M D 1363-64 )  
 oooooooooo oooooo oooooooooooooooooooooooooooooo

Dans une solution neutre , les impuretés réduisent le KMnO4 en MnO2 et la couleur de la solution change du rose orange au jaune orange .

Mode opératoire :

Préparation d'une solution standard :

On met 0,250 g de ( COCl2 , 6H2O ) et 0,280 g de ( UO2(NO3)<sub>2</sub> 6H2O ) dans 20 ml d'eau, puis on dilue dans une fiole jusqu'à 50 ml.

Cette solution standard représente la couleur limite que l'échantillon doit atteindre dans le test du permanganate .

50 ml de méthanol sont versés dans une fiole qui est thermostatée dans un bain à température constante  $25,0 \pm 0,5^{\circ} \text{C}$  .

On ajoute alors 2 ml de  $\text{KMnO}_4$  (0,200 g/litre) et on referme la fiole. A la fin de la durée de réduction théorique (qui doit être au minimum de 50 min) on arrête cette opération .

Si la couleur est plus rose que celle de la solution standard on conclut que le méthanol ne contient pas beaucoup de matières qui réduisent le  $\text{KMnO}_4$  et que celles-ci se trouvent à l'état de traces.

Résultats :

TABLEAU II 5

Echantillons	MeOH Merck	MeOH raffiné d'Arzew	MeOH brut d'Arzew
Temps de réduction de $\text{KMnO}_4$ ( min )	> 60	> 60	40

Donc si le méthanol raffiné contient des impuretés qui réduisent le  $\text{KMnO}_4$  , elles doivent être à l'état de traces .

5 ° ) MESURE DE LA DENSITE DU METHANOL  
 ○○○○○○ ○○ ○○ ○○○○○○ ○○ ○○○○○○

SELON LA NORME A.S.T.M D 891-78  
 ○○○○○○ ○○ ○○○○○○ ○○○○○○○○○○○○○○○○○○○

La densité relative  $d_{25}^{25}$  a été calculée à l'aide d'un pic-

nomètre de 50 ml à une température de 25° C .

On détermine la masse  $M_0$  du picnomètre vide , puis celle du picnomètre rempli d'eau distillée  $M_1$  .

Après nettoyage et séchage , la masse  $M_2$  du picnomètre contenant le méthanol est déterminée .

La densité relative est donnée par l'expression suivante :

$$d_{25}^{25} = \frac{M_2 - M_0}{M_1 - M_0}$$

Résultats :

TABLEAU II 6

Echantillons	MeOH Merck	MeOH raffiné d'Arzew	MeOH brut d'Arzew
$d_{25}^{25}$	0,792	0,792	0,853



6 ° ) DOSAGE DE L'EAU PAR LA METHODE DE KARL FISCHER  
\*\*\*\*\*

SELON LA NORME A.S.T.M 1364-64  
\*\*\*\*\*

Le principe de la méthode est décrit dans le chapitre V :  
" Analyse de l'eau et des alcools lourds "

Résultats :  
-----

Le titre du réactif de KARL FISCHER ( R.K.F ) est contrôlé car celui-ci absorbe de l'eau au fur et à mesure de son stockage .

Le volume moyen de R.K.F nécessaire à la titration de 50 mg d'eau est égal à 10,43 ml .

-----  
Titre du réactif de KARL FISCHER = 4,79 mg/ml  
-----

TABLEAU II 7

Echantillons	MeOH Merck	MeOH raffiné d'Arzew	MeOH brut d'Arzew
% massique de l'eau dans le méthanol	0,046	0,066	23,35

7 ° ) ODEUR CARACTERISTIQUE NON RESIDUELLE  
○○○○○ ○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○ ○○○ ○○○○○○○○○○○

SELON LA NORME A.S.T.M D 1296-55  
○○○○○ ○○ ○○○○○ ○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○

Mode opératoire :  
-----

On trempe un papier filtre dans le méthanol à analyser et un autre dans le méthanol standard .

L'odeur est caractéristique si elle est identique dans les deux papiers filtres mouillés avec le méthanol .

On laisse sécher à température ambiante , l'odeur dans les deux papiers filtres doit être non résiduelle .

Résultats :  
-----

Le méthanol standard utilisé est le méthanol Merck .L'odeur du méthanol raffiné est caractéristique et non résiduelle .

8 ° ) MESURE DU POIDS DES MATIERES NON VOLATILES  
○○○○○ ○○ ○○○○○ ○○○ ○○○○○○○○○ ○○○ ○○○○○○○○○

SELON LA NORME A.S.T.M D 1353-78  
○○○○○ ○○ ○○○○○ ○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○

Mode opératoire : Une capsule de 125 ml est séchée dans un  
-----

four à 105° C ± 5° C , puis refroidie dans un dessiccateur .

L'opération est répétée jusqu'à obtention d'un poids constant

7 ° ) ODEUR CARACTERISTIQUE NON RESIDUELLE  
○○○○○ ○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○ ○○○ ○○○○○○○○○○○

SELON LA NORME A.S.T.M D 1296-55  
○○○○○ ○○ ○○○○○ ○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○

Mode opératoire :

-----

On trempe un papier filtre dans le méthanol à analyser et un autre dans le méthanol standard .

L'odeur est caractéristique si elle est identique dans les deux papiers filtres mouillés avec le méthanol .

On laisse sécher à température ambiante , l'odeur dans les deux papiers filtres doit être non résiduelle .

Résultats :

-----

Le méthanol standard utilisé est le méthanol Merck .L'odeur du méthanol raffiné est caractéristique et non résiduelle .

8 ° ) MESURE DU POIDS DES MATIERES NON VOLATILES  
○○○○○ ○○ ○○○○○ ○○○ ○○○○○○○○○○○ ○○○ ○○○○○○○○○○○

SELON LA NORME A.S.T.M D 1353-78  
○○○○○ ○○ ○○○○○ ○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○

Mode opératoire : Une capsule de 125 ml est séchée dans un

-----

four à 105° C ± 5° C , puis refroidie dans un dessiccateur .

L'opération est répétée jusqu'à obtention d'un poids constant

100 ml de méthanol à analyser sont versés dans la capsule. Le méthanol est évaporé dans un bain Marie jusqu'à épuisement. La capsule est chauffée pendant une heure dans un four à 105° C, puis refroidie dans un dessiccateur. L'opération est également répétée jusqu'à l'obtention d'un poids constant.

Résultats :

TABLEAU II B

Echantillons	MeOH Merck	MeOH raffiné d'Arzew	MeOH brut d'Arzew
Poids du résidu mg/100 ml	1	1	5

9 ° ) MESURE DE L'INTERVALLE DE DISTILLATION  
 ○○○○○○ ○○ ○○○○○○○○○○○○○○○○○ ○○ ○○○○○○○○○○○○○○○○○

SELON LA NORME A.S.T.M D 1078-78  
 ○○○○○ ○○ ○○○○○ ○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○

En faisant la distillation de 100 ml de méthanol, on relève la température de distillation de la première goutte (Tp) et celle de la dernière goutte du produit dans le ballon Td.

L'intervalle de distillation est donné par  $\Delta T = T_d - T_p$  .

Tout le long de la distillation, la température est constante et est égale à  $64,5^{\circ} \text{C}$  .

Résultats :

$$T_p = 64,5^{\circ} \text{C}$$

$$T_d = 64,6^{\circ} \text{C}$$

$$\Delta T = 64,6^{\circ} \text{C} - 64,5^{\circ} \text{C} = 0,1^{\circ} \text{C}$$

## CONCLUSION

Nous avons constaté que les résultats fournis par notre laboratoire sont relativement proches de ceux du laboratoire d'analyse du complexe " Méthanol " d'ARZEW . ( Tableau II 9 )

TABLEAU II 9

Certificat de qualité du méthanol raffiné

Analyses	Unités	Normes	Résultats donnés par le laboratoire d'Arzew	Résultats donnés par notre laboratoire
Acidité CH <sub>3</sub> COOH	% Pds	ASTM D 1613-66	≤ 0,003	0,0025
Acétone	% Pds	ASTM D 1612-60	≤ 0,003	< 0,003
Alcalinité ( NH <sub>3</sub> )	% Pds	ASTM D 1614-79	≤ 0,003	0,000098
Test du KMnO <sub>4</sub>	min	ASTM D 1363-64	> 30	> 60
Densité	--	ASTM D 891-78	d 20°C/20°C 0,7920-0,7930	d 25°C/25°C 0,792
Eau	% Pds	ASTM D 1364-64	≤ 0,15	0,066
Odeur	--	ASTM D 1296-55	caractéristique non résiduelle	caractéristique non résiduelle
Résidu non volatil	mg / 100 ml	ASTM D 1353-78	≤ 5	1

TABLEAU II 9 ( Suite )

Analyses	Unités	Normes	Résultats donnés par le laboratoire d'Arzew	Résultats donnés par notre laboratoire
Intervalle de distillation	° C	ASTM D 1078-78	< 1,0/64,6 ± 0,1	64,5 ± 0,1
Couleur	APHA	ASTM D 1209-62	< N° 5	*
Substances carbonisables	APHA	ASTM E 346-78	< N° 50	*

\* : Les tests des impuretés carbonisables et de la couleur caractéristique du méthanol n'ont pu être réalisés dans notre laboratoire faute de produit .

Avec ces résultats , le complexe de fabrication du méthanol d'Arzew certifie que le produit est conforme aux spécifications du grade A .

On constate que les résultats de spécification du méthanol raffiné donnés par notre laboratoire sont, :

- 1 - Du même ordre que ceux effectués pour le méthanol Merck ( pour analyse ) .
- 2 - Dans un domaine plus faible que celui proposé par le laboratoire d'analyse d'Arzew . ,



**CHAPITRE III**

**TECHNIQUES DE PRECONCENTRATION**

L'analyse des composés organiques à l'état de traces constitue actuellement une partie dominante de la chromatographie en phase gazeuse .

La possibilité de l'analyse directe des composés à l'état de traces dépend d'une part de la sensibilité du détecteur et d'autre part de la quantité tolérable à injecter de l'échantillon .

La chromatographie en phase gazeuse est une technique sensible ,mais elle peut être inadéquate lorsqu'une analyse directe des traces est désirée . La limite de détection de quelques systèmes chromatographiques dont les détecteurs spécifiques tels que : le détecteur à photométrie de flamme et le spectromètre de masse [8] ( Tableau III 1 ) est réduite .Le plus souvent ,il est nécessaire d'utiliser des techniques spéciales pour concentrer les produits à analyser .

Plusieurs travaux traitant de l'enrichissement des traces par différentes techniques ont été rapportés [ 9,10 ] .

TABLEAU III 1  
 Limite de détection de quelques détecteurs utilisés  
 en chromatographie en phase gazeuse seule ou après  
 couplage avec des techniques annexes .

Systeme de détection	Type *	Limite de détection
Détecteur à conductivité thermique (TCD)	C	50 ng/ml
Détecteur photométrique à flamme (FPD) dans le mode soufré	M	1 ng/sec
GC-MS avec contrôle d'ion total (TIM)	M	1 ng/sec
Détecteur à ionisation de flamme (FID)	M	10 pg/sec
Détecteur à photométrie de flamme (FPD) dans le mode du phosphore	M	10 pg/sec
Détecteur spécifique azote-phosphore (NPD) dans le mode azote	M	1 pg/sec
GC-MS avec contrôle d'ion sélectif (SIM)	M	1 pg/sec
Détecteur spécifique azote-phosphore dans le mode phosphore (NPD)	M	0,1 pg/sec
Détecteur à capture d'électrons (ECD)	M	0,1 pg/sec

\* :  
 C : Sensibilité du détecteur en concentration .  
 M : Sensibilité du détecteur en masse .

Les méthodes de préconcentration se sont spécialement développées pour l'analyse des traces dans des échantillons de l'environnement ( l'air et l'eau ) .

Par suite de la toxicité de plusieurs composés provenant de diverses sources (même à de très faibles concentrations) , il est nécessaire d'atteindre les sensibilités les plus élevées de détection afin de pouvoir les analyser qualitativement et quantitativement .

Dans certains cas , la limite de détection est de l'ordre du ppt ( partie par trillion ) [ 6 ] .

Le choix d'une procédure de préconcentration adéquate dépend de plusieurs facteurs, le plus important étant l'effet de l'analyse chromatographique sur la solution mère et sur les concentrations des produits à analyser dans l'échantillon original .

#### LES TECHNIQUES TRADITIONNELLES DE PRECONCENTRATION

Les premières méthodes de préconcentration ont été inspirées des techniques d'extraction par solvant . Ces techniques , couplées à des instruments de détection sensible étaient efficaces pour isoler , concentrer , identifier les impuretés extractables où le rapport des concentrations est de l'ordre de  $10^{-11}$  . ,

Cette grande sensibilité , était en partie obtenue par la concentration poussée d'un volume de départ relativement grand du solvant organique extractant .

L'extraction par solvant [ 11 , 14 ] , la distillation à la vapeur [ 15 - 17 ] , la distillation sous vide [ 18 - 21 ] et l'évaporation [ 5 ] sont des méthodes courantes pour l'enrichissement des produits destinés à l'analyse , ou pour la préconcentration des impuretés à l'état de traces .

Ces techniques d'enrichissement connaissent des inconvénients qui se retrouvent lors de l'identification des composés organiques par les différentes méthodes d'analyse :

- Lorsque la concentration des produits à analyser est trop faible (microgramme ou nanogramme) , ces procédés de préconcentration engendrent des erreurs , non seulement dans l'isolation qualitative des produits mais aussi dans leurs analyses quantitatives .
- Les mêmes substances (impuretés) de concentrations voisines peuvent exister dans le solvant extractant ou bien elles peuvent également provenir du milieu extérieur .
- Les méthodes d'extraction et de préconcentration varient d'un type d'échantillon à un autre .

On doit tenir compte , dans chaque cas , des problèmes de perte en masse des échantillons , de la contamination , des interférences et de la reproductibilité des résultats dans plusieurs méthodes de préconcentration .

1. ° ) L'EXTRACTION PAR SOLVANT  
oooooooooooo ooo oooooooooo

L'extraction par solvant, puis réduction du volume extractant par distillation ou par évaporation est cependant limitée par plusieurs facteurs :

1 - La perte des impuretés organiques très volatiles au moment de la concentration et/ou lors du transfert de l'échantillon d'un récipient à un autre .

Des pertes de volume infiniment petits de l'échantillon engendrent des erreurs très importantes dans le résultat .

2 - L'impossibilité d'extraire suffisamment certaines impuretés organiques .

3 - La possibilité de contamination des traces à analyser par les impuretés concentrées du solvant extractant.

Le tableau III 2 montre la nature des impuretés identifiées par GC-MS dans trois (03) solvants extractants : le méthanol , le cyclohexane et le chlorure de méthylène provenant de différents laboratoires commerciaux après concentration de 200 fois le volume initial par évaporation à l'aide d'un évaporateur rotatif sous vide ( " rotavapor " ) [ 6 ] .

TABLEAU III 2

Solvant	A *		B *		C *	
	Composés	ng / ml	Composés	ng / ml	Composés	ng / ml
Cyclo-héxane	C6H12O	49	Diéthyl phtalate	3,5	nbutyl nbutyrate	29
			Dioctyl phtalate	1,8	Tributyl phosphate isomère 1	2,9
					Tributyl phosphate isomère 2	0,9
Chloru-de méthyléne	Aucun	/	Diéthyl phtalate	0,5	1,1,1 Trichloropropane et 1,2,3 Trichloropropane	16
			Dibutyl phtalate	7,7	1,1,1,2 Tétrachloropropane	21
					Tétrachloroéthane	1,9
					Anhydride phtalique	0,4
					Dioctyl-phtalate	14
Méthanol	Aucun	/	Aucun	/	1,4 bis (Méthyléne) cyclohexane	1,6
					2,6 Diméthyl-phénol	2,6

\* :

A : Lab. Caledon (Georgetown, Ont. Can.), "distillée sur verre".

B : Lab. Burdick and Jackson (Muskegon, Mich.), "distillé sur verre".

C : Fisher Scientific (Fairlawn, N.J.), "Pesticide grade".

4 - Le choix du solvant est souvent une étape critique parcequ'un solvant donné peut être un excellent extractant d'un composé d'un échantillon et pas d'un autre [ 6 ] .

Par exemple : En utilisant le méthanol comme solvant extractant , une faible extraction de tétra-chloro dibenzo-p-dioxine (TCDDs) de la fumée des engins a été observée alors que le benzène a conduit à de meilleurs résultats [ 6 ] .

## 2 ° ) EVAPORATION oooooooooooo

Il existe plusieurs techniques d'évaporation :

- a ) Dans le cas de la concentration des impuretés non volatiles ou peu volatiles , les techniques utilisées sont : la concentration Kuderna Danish [ 6,22 ] , l'évaporation rotative sous vide, l'évaporation libre dans un erlenmeyer sur une plaque chauffante , et en présence d'un débit d'azote sec qui barbote dans la solution à évaporer .
- b ) Dans le cas de la concentration des impuretés très volatiles l'évaporation par capillarité à température ambiante puis piégeage à froid ( CO2 solide ou N2 liquide ) est la technique la plus utilisée [ 23 ] .



## PROCEDE DE LA TECHNIQUE

Un tube capillaire vide , désactivé par HCl et silanisé à haute température , enroulé en spires , est tenu en position verticale .

Une extrémité du tube capillaire est plongée dans un flacon conique de 1 ml , après traversée d'un bouchon ( membrane ) en gomme de silicone .

Un débit faible de gaz inerte passe par un tube (silice fondue) inséré dans la membrane en gomme de silicone .

L'échantillon est injecté à l'aide d'une seringue à travers le bouchon du flacon , et par action de la pression du gaz inerte il y a transfert de l'échantillon du flacon dans le tube capillaire dont l'autre extrémité trempe dans un piège à froid .

L'utilisation de la seringue permet de contrôler la vitesse de l'injection , ainsi que le volume de l'échantillon injecté .

Les fractions piégées dans un temps bien déterminé sont analysées en chromatographie en phase gazeuse

Il faut maintenir une température fixe durant l'opération pour que la vitesse d'évaporation soit constante .

La procédure d'évaporation employée est principalement reliée aux facteurs suivants :

- 1 - L'ordre de concentration des composés à l'état de traces dans la solution-mère .
- 2 - La nature physico-chimique des composés à l'état de traces (réactivité, stabilité, polarité et volatilité).
- 3 - La différence de la volatilité et de la nature chimique du soluté à analyser et de la solution-mère .

### 3 °.) DISTILLATION oooooooooooo

Il existe deux techniques de distillation : la distillation sous la pression atmosphérique et la distillation sous-vide .

La distillation est surtout utilisée pour concentrer des impuretés organiques dans un solvant organique .

Une meilleure concentration des traces est obtenue en réduisant au maximum la vitesse de distillation et en recueillant trois fractions : la tête , le coeur et la queue du distillat .

Ainsi , les impuretés qui ont des températures d'ébullition plus faibles que celle du solvant sont enrichies dans la première fraction " tête du distillat " . Celles qui ont des températures d'ébullition supérieures à celle du solvant sont enrichies dans la dernière fraction " queue du distillat " .

Parmi les méthodes traditionnelles de préconcentration exposées ci-dessus , nous avons opté pour la distillation et l'évaporation sous vide à l'aide d'un évaporateur rotatif ( Rotavapor ) [ 5 ] , pour l'enrichissement des impuretés organiques existant à l'état de traces dans le méthanol Algérien .

Notre choix a été motivé par le fait que dans ces deux techniques aucun solvant extractant n'est utilisé , ce qui élimine le risque d'introduction de nouvelles impuretés étrangères dans la solution à analyser par chromatographie en phase vapeur .

#### 4 ° ) TECHNIQUE DE PRECONCENTRATION DE TRACES ORGANIQUES \*\*\*\*\*

##### SUR UN ADSORBANT SOLIDE \*\*\*

La technique a été décrite pour la première fois en 1967 [24] Elle est très utilisée dans l'étude de la pollution de l'air et de l'eau. Elle offre l'avantage de faire simultanément l'échantillonnage et la préconcentration . Elle réduit donc l'erreur expérimentale .

Dans cette technique , un adsorbant solide contenu dans une précolonne retient sélectivement les composés organiques , lors du passage de volumes relativement importants de l'échantillon à analyser dans la précolonne .

Les composés piégés sont ensuite élués de l'adsorbant par une petite quantité de solvant (désorption liquide) ou par chauffage (désorption thermique) si les composés sont assez volatils .

## A - Désorption Liquide

---

Les procédures de désorption liquide sont effectuées avec de faibles volumes de solvants organiques. Souvent, le méthanol [ 25 ], l'isopropanol [ 26 ], l'acétone [ 27 ] et différents types de cétones de faible poids moléculaire sont utilisés comme solvants éluants .

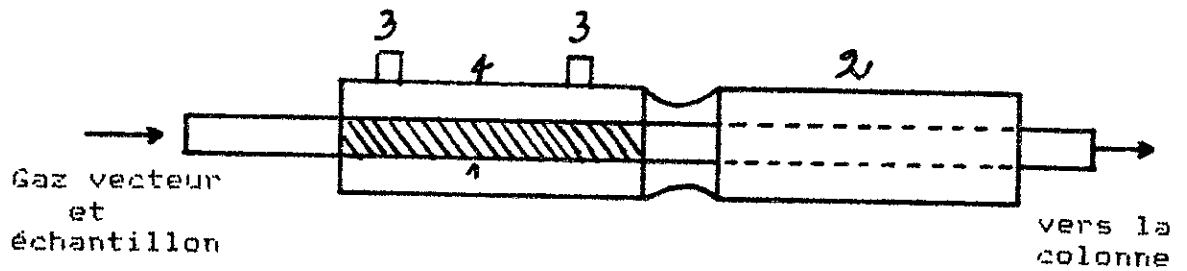
Bowers et coll. [ 5 ] ont comparé différents solvants usuels dans l'analyse d'échantillons de l'environnement . Ils ont trouvé que les solvants distillés sur verre (" distilled in glass grade ") avaient des impuretés qualitativement et quantitativement plus faibles que ceux distillés différemment. Ce type de solvant a été recommandé dans l'analyse des traces organiques .

En refroidissant la tête de la colonne entre 4 - 6 ° C jusqu'à ce que l'élution du solvant soit observée et en effectuant une programmation de la température , on évite l'interférence du pic du solvant avec les autres pics à analyser .

Dans la désorption liquide , la différence de volatilité entre le solvant et les impuretés doit être nette, et la concentration des impuretés doit être relativement importante .

Berezkin et coll. [ 28 ] ont proposé une méthode simple qui évite de masquer les pics des impuretés au moyen d'un concentrateur inséré entre l'injecteur et la colonne d'analyse . (Voir Figure III 1)

Figure III 1



- 1 : Adsorbant
- 2 : Appareil de chauffage
- 3 : Matières refroidissantes
- 4 : Réfrigérant

## B - La Désorption Thermique

---

La désorption thermique des adsorbants solides a été utilisée dans un grand nombre d'analyses [ 29,30 ] . Cette méthode jouit d'un intérêt croissant malgré les inconvénients de la décomposition thermique de l'adsorbant , des impuretés provenant du solvant , ou des impuretés imprégnées entre les particules de l'adsorbant solide utilisé et décelées dans le chromatogramme "à blanc" de référence de l'analyse chromatographique . Très souvent , des quantités significatives d'hydrocarbures aromatiques tels que le Toluène , les xylènes et l'éthyl benzène sont observées dans un chromatogramme " à blanc " de l'adsorbant solide Tenax GC [ 31 ] .

L'injection de l'échantillon se fait directement dans la précolonne . Cette dernière nécessite un chauffage très rapide de la température ordinaire (ou plus basse) à une température élevée entre 200 à 300 ° C en quelques millisecondes . (Voir Figure III 2)

Dans certains cas il est nécessaire de mettre un piège à froid entre l'injecteur et la colonne d'analyse ( Azote liquide ou CO<sub>2</sub> solide ) .

Quand l'élution des pics est terminée la température est augmentée " en un éclair " (flash heating) ; elle passe de -180° C à 300° C en 15 à 20 sec.

Des bandes ou fils chauffants , des fours qui glissent le long de la précolonne , des circuits électriques à haute efficacité sont proposés pour le chauffage des pièges froids .

Diagramme général de la procédure de désorption thermique pour une injection de produits volatils piégés sur un adsorbant solide dans un chromatographe en phase gazeuse (CPG).

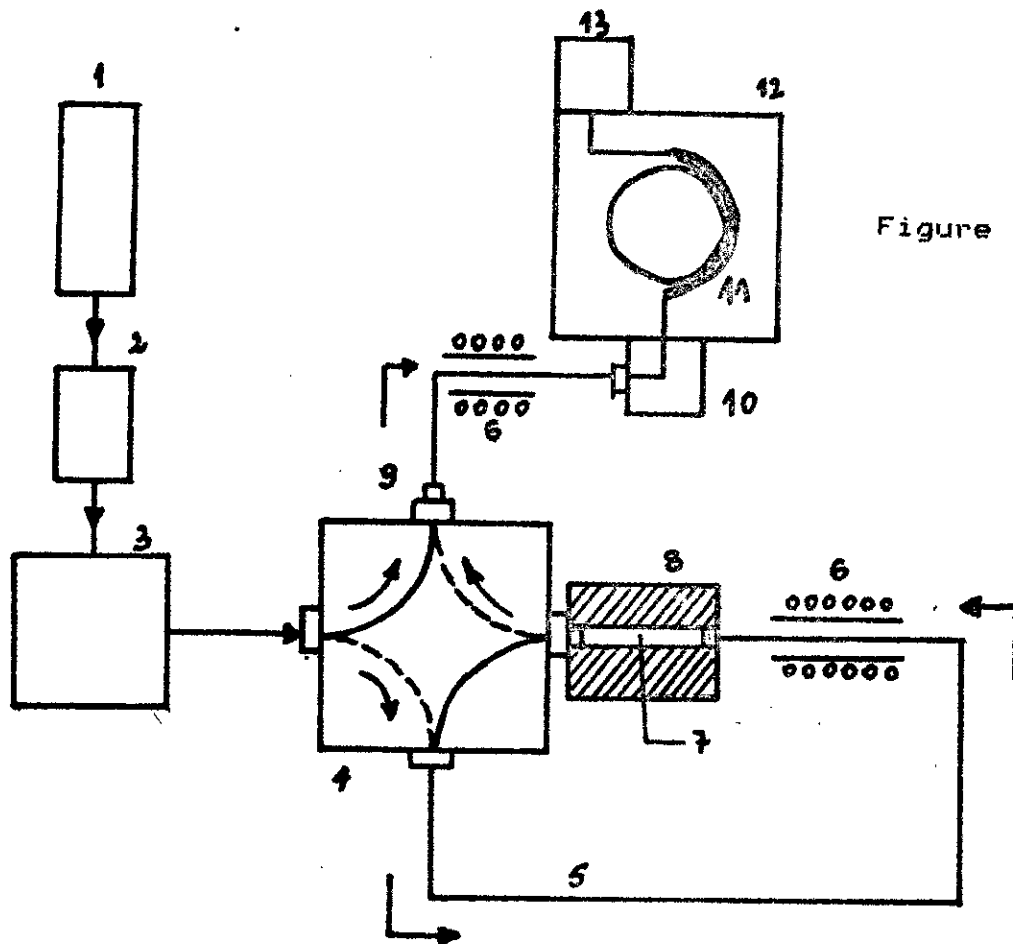


Figure III 2

- |                        |                              |                             |
|------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| 1 : Bouteille de gaz   | 2 : Filtre                   | 3 : Débitmètre              |
| 4 : Vanne à 4 voies    | 5 : tube en acier inoxydable | 6 : Chauffage               |
| 7 : Précolonne à piège | 8 : Four mobile              | 9 : Conduite du gaz vecteur |
| 10 : Injecteur CPG     | 11 : Colonne CPG             | 12 : Four CPG               |
| 13 : Détecteur CPG     |                              |                             |

L'inconvénient fondamental dans cette procédure est le prix élevé , et dans certains cas la complexité du matériel nécessaire à la désorption thermique des solutés de la précolonne à la colonne d'analyse . Pour ces raisons , l'introduction de la précolonne avant l'injecteur est utilisée dans plusieurs travaux [ 32 - 34 ] .

#### COMPARAISON DES PROCÉDES DE DESORPTION DANS .....

#### L'ANALYSE DES TRACES ORGANIQUES .....

a - Quand l'adsorbant a une haute stabilité thermique , la désorption thermique est la mieux adaptée. Toutefois, les adsorbants ayant une grande surface spécifique donnent de meilleurs résultats avec la désorption liquide .

b - Bien que l'utilisation de l'injecteur avec une légère modification ne revienne pas cher et soit efficace dans la désorption thermique, la simplicité de l'équipement dans la désorption liquide reste avantageuse comparativement à la désorption thermique.

c - Plusieurs chromatogrammes peuvent être obtenus en C.P.G. dans la désorption liquide , par contre un chromatogramme unique est obtenu en utilisant la désorption thermique .

Les adsorbants les plus connus sont : les résines macroréti-  
culaires X A D , les mousses de polyuréthane , le charbon actif et  
le Tenax GC .



TENAX GC ( POLYMERE DE L'OXYDE DE DIPHENYL 2,6  
oooo oo      oooooo oo      oooooo oo      oooooo oo

PARA PHENYLENE )  
oooo oooooo

Le polymère Tenax GC est l'adsorbant le plus utilisé dans la préconcentration des traces organiques volatiles à cause de sa haute stabilité thermique jusqu'à 450 ° C , malgré sa surface spécifique limitée ( 19 - 30 m<sup>2</sup> / g ) .

Le conditionnement du Tenax GC pour une préconcentration est très simple : il consiste à faire passer dans la précolonne contenant l'adsorbant un débit de gaz inerte (hélium ou azote) à 350° C pendant une heure, puis laisser pendant toute une nuit à 200°C [35].

Jusqu'à 350° C aucune perte de composés organiques n'a été enregistrée . A 430°C la perte est de 0,3% et à 450°C elle devient de 3% par heure [ 36 ] .

Sakodynskii et coll. [37] ont étudié les propriétés du Tenax GC telles que sa structure et son comportement chromatographique . Ils ont trouvé que la séparation des molécules polaires sur le Tenax GC dépendait du moment dipolaire de la molécule. Ils ont mis en évidence son pouvoir à éluer les composés hydroxylés tels que l'eau, les alcools aliphatiques légers et les acides carboxyliques aliphatiques . Ces composés sont même élués avant d'autres solutés apolaires ou des composés à faible point d'ébullition .

Cet état de fait justifie l'utilisation de cet adsorbant dans la préconcentration des traces volatiles dans l'eau, dans les alcools légers et dans les acides carboxyliques aliphatiques.

Novotny et coll. [38] ont étudié certains aspects analytiques du piégeage des espaces de tête ( " headspaces " ) volatils en utilisant le Tenax GC comme adsorbant solide. Ces auteurs ont trouvé que les composés les moins volatils sont les plus retenus. Le tenax GC a donc une faible capacité pour la préconcentration des composés organiques très volatils.

C'est l'inconvénient commun à tous les adsorbants polymériques [ 8 ] .

Plusieurs applications du Tenax GC, dans le piégeage des traces organiques volatiles dans l'analyse des échantillons des fluides biologiques, de l'air, de l'eau et des aliments, sont reportées.

( Voir Tableau III 3 ) .

TABLEAU III 3

Applications	Références
Analyse des impuretés organiques dans l'eau	35 , 39 - 41
Analyse des polluants organiques dans l'air	30 , 40 , 42 , 43
Analyse des aliments et des boissons	44 , 45
Fluides biologiques	46 , 47

## CONCLUSION

Le piégeage à froid est un outil important pour l'analyse des traces organiques volatiles . La sélection de la procédure d'échantillonnage et l'introduction des échantillons dans le chromatographe dépendent de plusieurs facteurs, tels que les propriétés physico-chimiques de l'échantillon à piéger, la labilité thermique et la volatilité des solutés à identifier .

CHAPITRE IV

ANALYSE DU METHANOL PAR CHROMATOGRAPHIE  
EN PHASE GAZEUSE OU APRES COUPLAGE  
A LA SPECTROMETRIE DE MASSE

Une recherche bibliographique exhaustive a montré qu'il y a eu peu de travaux effectués sur l'analyse des impuretés dans les solvants organiques industriels [4,28,48-51]. Durant ces dernières années seulement, de telles analyses ont connu un regain d'intérêt par suite d'outils analytiques nouveaux très performants (colonnes capillaires de haute résolution utilisées en CPV ou en CPV-SM) .

En 1959 Yamanoto , Y. et coll. [52] ont montré que le méthanol de synthèse contenait différentes impuretés telles que le benzène , des cétones , des alcools allant de C1 à C7 , des esters...

Par suite de la diversité des groupements fonctionnels (différence de polarité) et de leur importance quantitative , il est difficile de séparer individuellement chaque composant en chromatographie en phase gazeuse .

Plusieurs phases ont été suggérées, principalement les P.E.G ( Polyéthylènes glycols ) [ 53,54 ] dont le poids moléculaire variait de 400 à 2000 , l'alcool octadécyclique [52], des polymères synthétiques [ 52,55,56 ] et le sorbitol [ 3,4,57,58 ] .

En 1979 Mohan et coll. [ 3 ] ont fait l'étude par chromatographie en phase gazeuse du méthanol fourni par l'unité Trombay FCI et l'ont comparé à d'autres méthanols provenant des Sociétés BDH Analar et Merck. Pour cela, ils ont utilisé des colonnes remplies contenant 4 phases différentes SE-30, XE-60, Tricrésyl phosphate (TCP), le Sorbitol et un support , le Porapak T . L'analyse est effectuée en isotherme .

Les méthodes utilisées dans l'identification des composés présents dans les échantillons sont :

- La comparaison des pics chromatographiques avec ceux des standards de référence .
- L'utilisation des indices de rétention de Kovats des composés reportés en littérature selon Mc Reynolds [59]
- Les points d'ébullition qui indiquent le domaine de séparation des solutés pour chaque colonne chromatographique .

Sur une colonne apolaire telle que la SE 30 , les composés d'une série sont séparés essentiellement selon les températures d'ébullition [ 3 ] .

Les impuretés identifiées dans les trois méthanolis (FCI Trombay , BDH Analar , Merck) sont reportées dans le tableau IV 1 .

TABLEAU IV 1

Impuretés identifiées	Phases stationnaires ou support utilisés dans l'analyse des trois méthanolis industriels		
	FCI Trombay	BDH Analar	Merck
Acétaldéhyde	Porapack T ; SE30 XE60 ; TCP	---	---
Acétone	Porapack T	Porapack T	---
Ethanol	Porapack T ; XE60 TCP ; Sorbitol	Porapack T XE60 ; TCP	TCP ; Porapack T
Formaldéhyde	XE60	---	---
Propanol-2	Porapack T SE30 ; XE60	Porapack T XE60 ; TCP	---
Propanol-1	TCP	XE60 ; TCP	---
Butanol-2	SE30 ; XE60 ; TCP ; Sorbitol	XE60 ; TCP	---
Tertiobutanol	Porapack T ; XE60 TCP ; Sorbitol	XE60	---
Isobutanol	XE60 ; TCP	---	---
Néopentanol	Sorbitol	---	---

Dans notre travail , les phases stationnaires suivantes SE30 ( apolaire ) , Carbowax 20M ( moyennement polaire ) et D-Sorbitol ( polaire ) ont été choisies .

Afin de pouvoir examiner les groupements fonctionnels des sous-produits de la synthèse du méthanol algérien , nous avons d'abord opéré l'analyse du méthanol brut parce que les concentrations des impuretés y sont relativement importantes .

Un pourcentage élevé en eau (23,35%) a été déterminé par la méthode de Karl Fischer dans le méthanol brut . Dans l'analyse du méthanol par chromatographie en phase gazeuse, Black Well et coll. [60] ont montré que la réponse de l'eau dans le détecteur à ionisation de flamme (FID) était très faible, mais qu'elle pouvait être significative quand le chromatographe était utilisé aux fortes sensibilités ( exemple : dans l'analyse des traces ) .

Toutefois , le chromatogramme de l'eau peut interférer avec celui du méthanol ; de plus l'eau peut affecter la ligne de base pendant plusieurs minutes après son élution .

Pour cette raison, nous avons effectué l'évaporation du méthanol brut selon le procédé Bowers et Parsons dans l'analyse des solvants usuels [ 5 ] .

La concentration (sous-vide) de 200 ml de méthanol brut est réalisée à l'aide d'un évaporateur rotatif (Rotavapor) à la température de 50° C , donc inférieure à la température d'ébullition du méthanol (64,5° C). La vitesse de rotation est de 25 tours/minutes.



Une fois l'évaporation terminée, (Volume constant en méthanol dans le ballon récepteur), on recueille les deux fractions d'évaporation: le méthanol brut évaporé (Volume = 158,55 ml) et le résidu du méthanol brut (Volume = 41,45 ml) .

Le pourcentage massique de l'eau dans le méthanol brut est de 23,35 % et sa densité spécifique à 25° C est de 0,853 .

100 g de MeOH brut (117,23 ml) contiennent 23,35 g d'eau .

La teneur en eau dans 200 ml de méthanol brut est :  $\frac{200 \times 23,35}{117,23}$

C'est à dire : 39,83 ml .

Pour cette température (50° C), on considère que la teneur en eau des 200 ml de méthanol brut est restée au fond du ballon d'évaporation ( résidu du méthanol brut ) .

Donc, la teneur en eau dans le résidu du méthanol brut est :

41,45 ml en résidu du MeOH brut  $\xrightarrow{\text{contiennent}}$  39,83 ml d'eau  
 100 ml  $\xrightarrow{\hspace{10em}}$  x

$$x = \frac{39,83}{41,45} = 96 \% \text{ ( V/V ) .}$$

Le pourcentage en eau dans le résidu du méthanol brut est de 96 % . Nous noterons, également , que les impuretés hydrosolubles , non volatiles sont concentrées dans le résidu du méthanol brut .

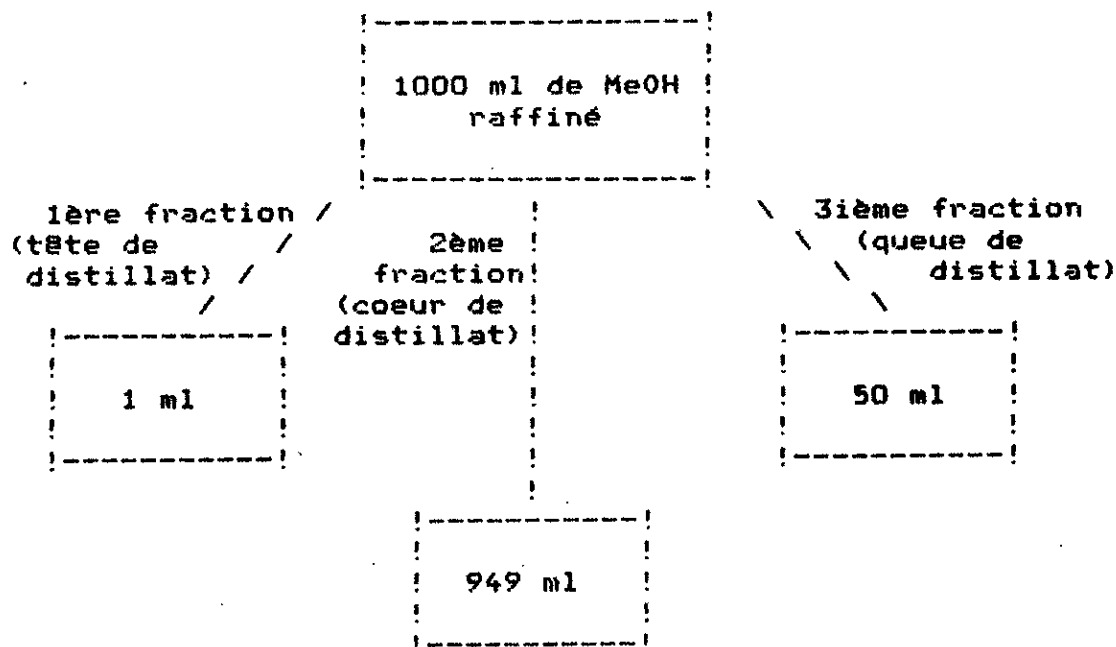
ENRICHISSEMENT DES TRACES DANS LE METHANOL RAFFINE  
 oooooooooooooo ooo oooooo oooo oo oooooooooo oooooo

Les impuretés dans le méthanol raffiné sont à l'état de traces. Pour une analyse fine de ces dernières, une préconcentration s'avère nécessaire. La méthode d'enrichissement la plus adéquate dans l'analyse des traces organiques dans un solvant organique est la distillation.

Description de la méthode

La distillation de 1000 ml de méthanol raffiné est effectuée avec une vitesse constante de 1 l / 24 heures. La température est maintenue durant toute l'opération à 64,5°C grâce à un bain d'huile chauffé par une plaque électrique.

On recueille trois fractions. Voir schéma.



Les premières gouttes de distillation " Tête de distillat " sont recueillies dans un flacon (réacti-vial) de 1 ml. Le "coeur de distillat" est conservé dans un ballon de 1 litre, alors que le résidu (resté au fond du ballon de distillation) est mesuré à l'aide d'une éprouvette graduée .

Ainsi, on a enrichi d'une part de 20 fois les traces dont les températures d'ébullition sont supérieures ou égales à celle du méthanol et, d'autre part, de 1000 fois celles dont les températures d'ébullition sont inférieures ou égales à celle du méthanol .

Afin de voir l'effet de vieillissement du catalyseur utilisé dans le procédé de synthèse sur la nature et le taux des impuretés organiques , nous avons procédé à l'analyse du méthanol raffiné à catalyseur récent (le catalyseur ayant une durée de vie de trois mois ) et du méthanol raffiné à vieux catalyseur ( le catalyseur étant à la fin de son cycle : plus de quatre ans ) .

Pour comparaison , l'enrichissement des traces dans les deux échantillons a été effectué de la même manière. Pour plus de clarté nous utiliserons les symboles suivants dans la suite de notre exposé

- A : Méthanol raffiné à catalyseur récent .
- B : Tête de distillat du méthanol raffiné à catalyseur récent .
- C : Coeur de distillat du méthanol raffiné à catalyseur récent .
- D : Résidu du distillat du méthanol raffiné à catalyseur récent .
- A' : Méthanol raffiné à vieux catalyseur .
- B' : Tête de distillat du méthanol raffiné à vieux catalyseur .
- C' : Coeur de distillat du méthanol raffiné à vieux catalyseur .
- D' : Résidu du distillat du méthanol raffiné à vieux catalyseur .

ANALYSE DES DIFFERENTS ECHANTILLONS DU METHANOL  
oooooooo ooo ooooooooooooo ooooooooooooooo oo ooooooooo

PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE VAPEUR  
ooo ooooooooooooooooooo oo oooooo ooooooo

a ) Sur une colonne Capillaire Carbowax 20 M  
-----

La colonne capillaire imprégnée de phase stationnaire Carbowax 20 M a été préparée (étirée, traitée, imprégnée) au laboratoire selon [ 61 ] . (Voir Annexe) .

Nous avons déterminé le débit optimal du gaz vecteur après avoir tracé la courbe de Van Deempter . ( Voir Annexe ) .

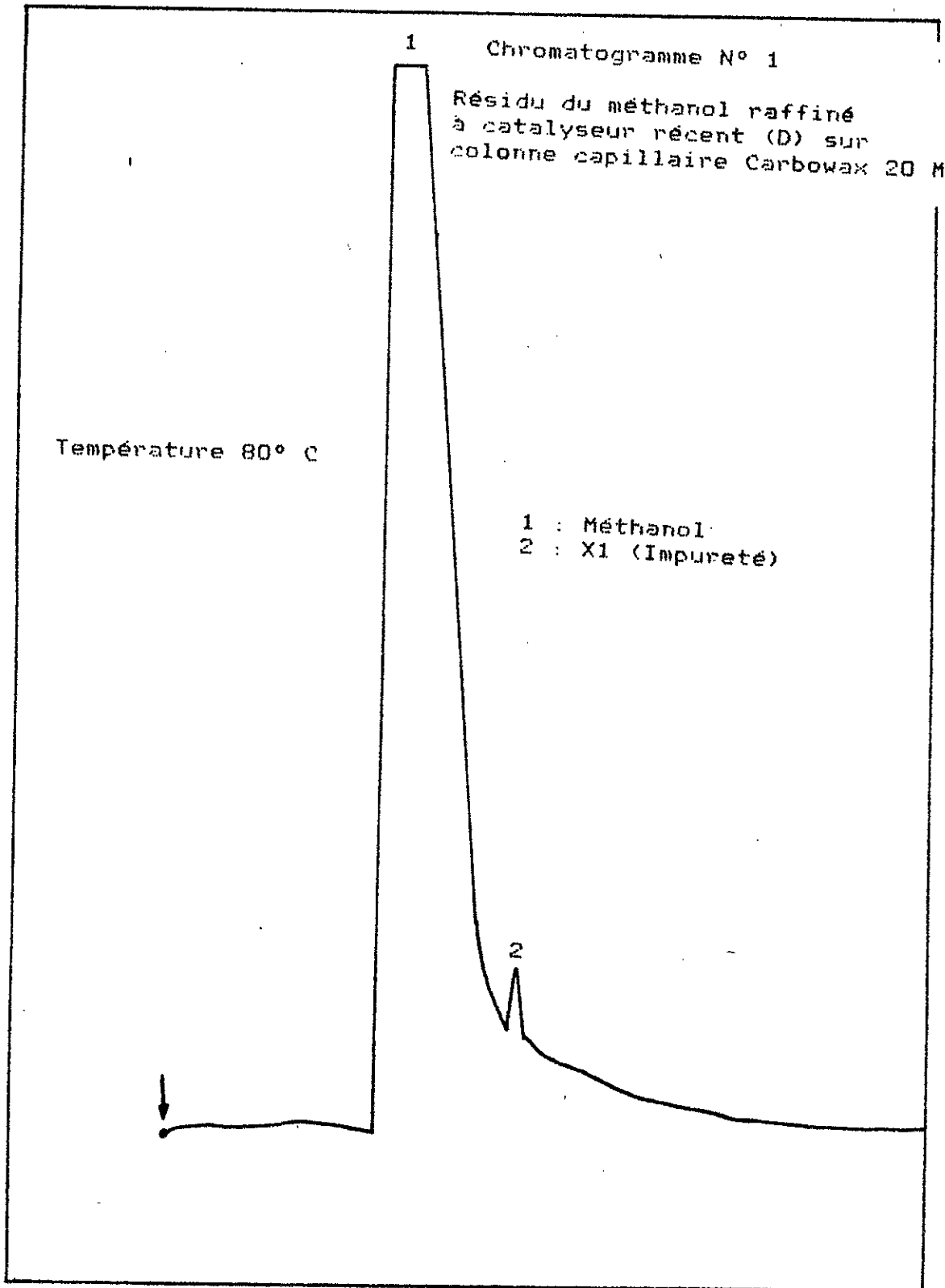
Résultats :

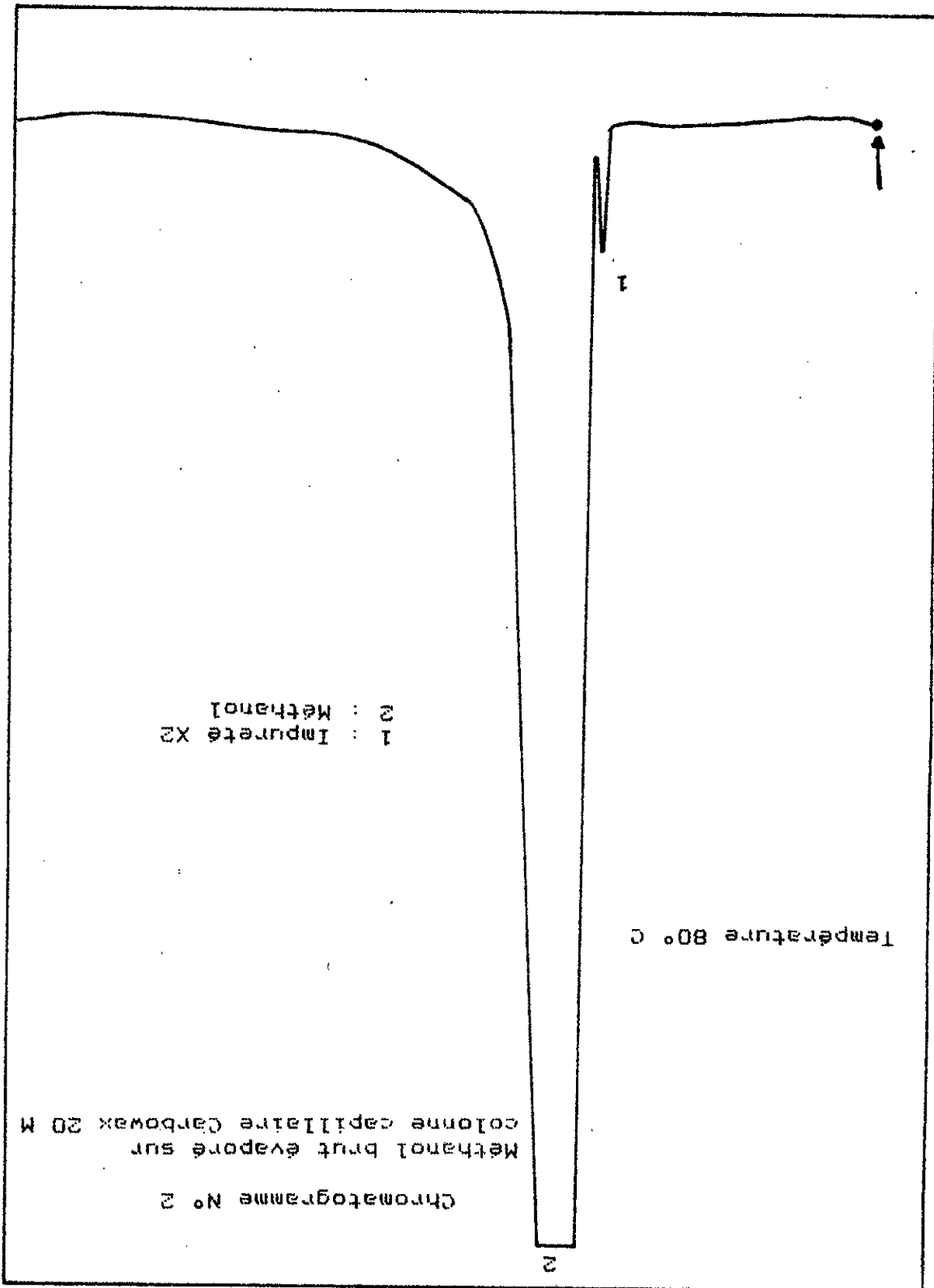
Les échantillons ( A,A' ; B,B' ; C,C' ) présentent tous un seul pic sur le chromatogramme qui est celui du méthanol à  $t_r=7,4$  min .

Les échantillons ( D,D' ) présentent en plus de ce dernier un second pic de faible intensité à  $t_r=10,6$  min (Impureté X1) . (Voir chromatogramme N° 1) .

Les échantillons : méthanol brut et méthanol brut évaporé présentent chacun en plus du pic du méthanol un autre petit pic à  $t_r=7,0$  min (Impureté X2) . (Voir chromatogramme N° 2) .

Dans le chromatogramme du résidu du méthanol brut , le pic du méthanol apparait à  $t_r=7,56$  min . Une seule impureté (X3) est détectée à  $t_r=9,5$  min .





On remarque que le temps de rétention du méthanol dans le résidu du méthanol brut a augmenté. Il passe de 7,4 min à 7,56 min. Une différence de 16 % est notée entre les temps de rétention du méthanol dans les autres échantillons et dans le résidu du méthanol brut .

D'après les travaux de Grob et Habich [62], l'eau a un effet très marqué sur les colonnes pour chromatographie en phase gazeuse et spécialement sur les colonnes capillaires . Plus le pourcentage en eau augmente , plus la ligne de base n'est pas stable .

Ces mêmes auteurs ont remarqué que :

- l'eau dans le gaz vecteur refroidissait la flamme d'hydrogène et que la ligne de base chutait .
- l'élution des solutés apolaires était accélérée et que celle des solutés polaires était retardée sur une colonne imprégnée de Carbowax ( phase stationnaire moyennement polaire ) .

Donc , l'augmentation du temps de rétention du méthanol dans le résidu du méthanol brut est due à l'effet de l'eau qui augmente la polarité de la colonne capillaire Carbowax 20 M .

Pour comparaison , nous avons injecté le méthanol "pour analyse" commercialisé par la société Merck dans les mêmes conditions que celles des échantillons du méthanol algérien . Aucun pic autre que celui du méthanol proprement dit (  $t_r=7,4$  min ) n'a été décelé.

Identification des impuretés :

On utilise la méthode des temps de rétention relatifs par rapport au n-pentane . Pour cela une faible quantité de n-pentane est ajoutée aux échantillons : résidu du méthanol raffiné ( D ) et méthanol brut évaporé .

Les résultats sont reportés dans le tableau IV 2 .

TABLEAU IV 2

Résidu du méthanol raffiné			Méthanol brut évaporé		
Composés	* tr (min)	** trr/C5	Composés	* tr (min)	** trr/C5
MeOH	7,40	1,072	MeOH	7,40	1,070
Impureté X1	10,60	1,586	Impureté X2	7,00	1,013
Pentane	6,90	1	Pentane	6,91	1

\* tr : Temps de rétention non corrigé .

\* trr/C5 : Temps de rétention relatif au n-pentane .

Les solutés susceptibles d'être des sous produits de la synthèse du méthanol ont été injectés un à un .

Les temps de rétention relatifs par rapport au pic du n-pentane (élué à 6,9 min dans le méthanol Merck) sont calculés .

Dans le tableau IV 3 sont reportés les produits étalons injectés en chromatographie en phase gazeuse sous les conditions d'analyse des différents échantillons du méthanol .



TABLEAU IV 3

Produits injectés	tr (min)	trr / C5	Produits injectés	tr (min)	trr / C5
n-pentane	6,90	1	n-nonane	7,59	1,100
Ether diéthylique	6,92	1,002	Isopropanol	7,61	1,102
n-héxane	6,93	1,004	Ethanol	7,62	1,104
Acétaldéhyde	6,95	1,007	Buthyl éther	8,02	1,162
n-héptane	6,97	1,010	Sec-butanol	8,32	1,205
Méthyl formiate	7,0	1,014	n-décane	8,36	1,211
Dipropyl éther	7,09	1,027	Buthyl formiate	8,37	1,213
Propanal	7,10	1,028	Propanol	8,49	1,230
Ethyl formiate	7,14	1,034	Acétate de butyle	8,79	1,273
Acétone	7,15	1,036	Isobutanol	9,00	1,304
n-octane	7,17	1,039	Alcool allylique	9,04	1,310
Butanol	7,32	1,060	n-undécane	9,75	1,413
Ethyl acétate	7,37	1,068	Butanol-1	10,6	1,586
Méthanol	7,40	1,072	Amyle acétate	11,4	1,652
tétiobutanol	7,43	1,076	Alcool isoamylique	11,9	1,724

On déduit que pour la phase stationnaire PEG 20 M (Carbowax) le  $t_{rr}/C5$  de l'impureté X1 correspondrait à celui du butanol-1, celui de l'impureté X2 correspondrait au méthyl formiate ( Voir Tableau IV 2 ) .

On remarque sur tous les chromatogrammes des échantillons à analyser ( A;A';B;B';C;C';D;D';méthanol brut;méthanol brut évaporé et résidu du méthanol brut ) que le pic du méthanol présente une trainée parce qu'il est fortement retenu par la phase Carbowax 20M ( moyennement polaire ) .(Voir chromatogrammes N° 1 et N° 2) .

La largeur à la base du pic est aux environs de quatre min . Compte tenu des temps de rétention des produits étalons injectés ( Tableau IV 3 ) une grande partie des sous-produits susceptibles d'exister en traces tels que: l'acétone , l'éthanol , le propanol, l'isobutanol ... peuvent être masqués par le grand " massif " du méthanol proprement dit .

L'impureté X3 n'a pu être identifiée sous ces conditions opératoires à cause du pourcentage élevé en eau ( 96 % V/V ) car seules les colonnes traitées par le carbonate de Baryum (  $BaCO_3$  ) et imprégnée de Carbowax résistaient à l'injection répétée de l'eau [62] . L'identification de X3 sera donc poursuivie dans un travail ultérieur .

b ) Sur une colonne capillaire S.E 30  
-----

Un chromatographe en phase gazeuse PYE Unicam Série 304 ;  
équipé d'un détecteur à ionisation de flamme a été utilisé . Les  
meilleures conditions ont été obtenues par une programmation de

température                    /---- 250° C  
                                  /4° C/min  
60° C ----/

La phase stationnaire S.E 30 est imprégnée par la méthode  
dynamique dite " à l'index de mercure " .

Résultats :  
-----

Les chromatogrammes des trois échantillons : méthanol brut ,  
méthanol brut évaporé et résidu du méthanol brut , présentent en  
plus du pic du méthanol ( tr=5,3 min.) un second pic de faible in-  
tensité ( tr = 19,1 min. ).(Voir chromatogramme N° 3). Par contre  
dans les chromatogrammes des échantillons ( A,A' ;B,B' ;C,C' ;D,D' )  
aucun pic autre que celui du méthanol (tr=5,3 min) n'a été mis en  
évidence .

Il est à noter que, sous les mêmes conditions opératoires, le  
méthanol commercialisé par la Société Merck ne présente aussi aucun  
pic autre que celui du méthanol ( tr=5,3 min ) .

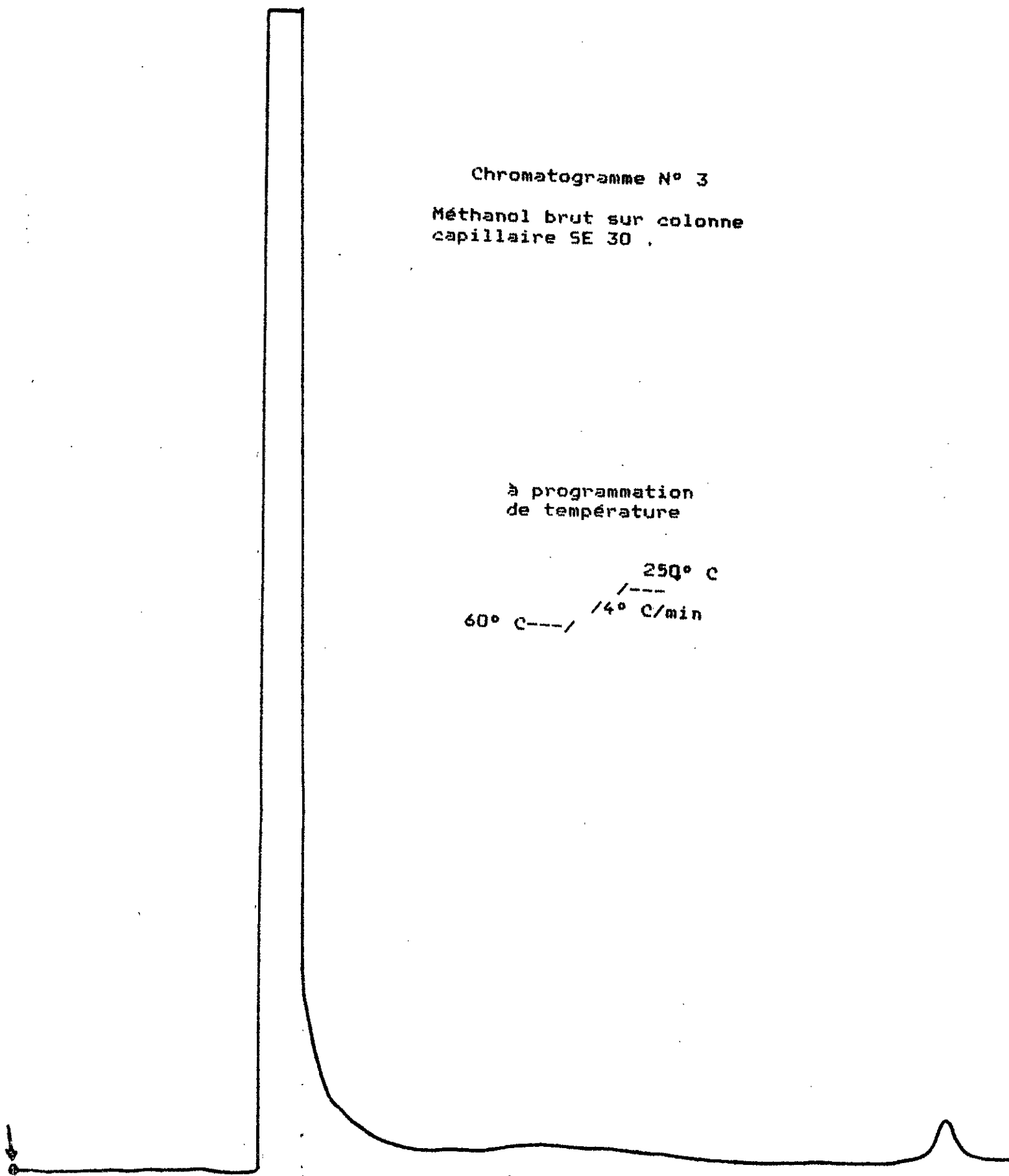
De même , l'analyse du méthanol Merck par Mohan et coll. [3]  
sur la même phase SE-30 n'a montré aucune impureté .(Voir chromato-  
gramme N° 4).

Chromatogramme N° 3

Méthanol brut sur colonne  
capillaire SE 30 .

à programmation  
de température

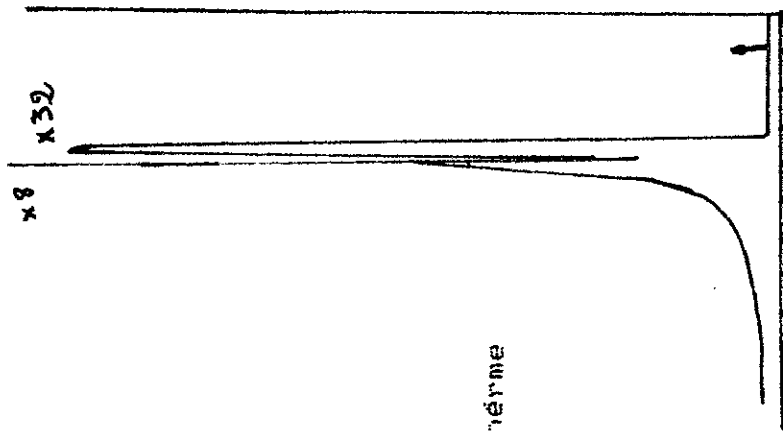
250° C  
/---/  
14° C/min  
60° C---/



Chromatogramme N° 4

Méthanol Merck sur colonne  
remplie SE 30

Température isotherme  
60° C



Pour l'identification de l'impureté décelée dans le chromatogramme du méthanol brut , nous avons injecté un certain nombre de composés susceptibles d'être des sous produits de la synthèse du méthanol , et ce , sous les mêmes conditions expérimentales .(Voir Tableau IV 4) .

TABEAU IV 4

Composés injectés sur la SE 30 dans les mêmes conditions que les échantillons du méthanol

Composés	tr / (min)	Composés	tr / (min)
Acétaldéhyde	5,1	n-héxane	5,55
Méthyl formiate	5,3	Benzène	5,55
Propanal	5,3	Butanol-1	5,6
Méthanol	5,35	n-héptane	5,65
Ethanol	5,4	Acide acétique	5,65
n-pentane	5,4	n-octane	6
Isopropanol	5,4	n-nonane	7,3
Acétone	5,45	n-décane	9
Ethyl formiate	5,45	n-undécane	12,1
Propanol	5,5	n-dodécane	14,8
Ether diéthylique	5,5	n-tridécane	16,9
Butanol-2	5,5	n-tétradécane	19,1
		n-pentadécane	22

le n-tétradécane ( C14 ) est élué au même moment que l'impureté ( tr=19,1 min ) .

Après l'ajout d'une faible quantité de cet alcane au méthanol brut, le pic de l'impureté est rehaussé, donc l'impureté pourrait correspondre au tétradécane ( C14 ) .

Conclusion :

Ainsi, nous pouvons dire que l'analyse directe des impuretés par chromatographie en phase vapeur sur les colonnes capillaires imprégnées des phases stationnaires : SE 30 (apolaire) et Carbowax 20 M (moyennement polaire) ne nous a pas conduit à une identification convenable , par suite :

- 1 - De la nature "polaire" du groupement fonctionnel de certaines d'entre elles; exemple : alcools (Ethanol, isopropanol, ...) et carbonyles ( Acétone ) qui conduisaient à des temps d'élution de même ordre de grandeur .
- 2 - Des produits dont les temps de rétention sont compris dans le massif du méthanol ; donc "masqués" .
- 3 - De leurs très faibles concentrations qui rend tout pic minoritaire assimilable au bruit de fond de la ligne de base .

ANALYSE DES DIFFERENTS ECHANTILLONS DE METHANOL PAR  
○○○○○○○○ ○○○ ○○○○○○○○○ ○○○○○○○○○○○ ○○ ○○○○○○○○○ ○○○  
CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE COUPLEE A LA  
○○○○○○○○○○○○○○○○ ○○ ○○○○○ ○○○○○○○ ○○○○○○○ ○○○○○ ○○○  
SPECTROMETRIE DE MASSE  
○○○○○○○○○○○○○○○○ ○○ ○○○○○

Le spectromètre de masse est un appareil qui produit des ions à partir de la substance à étudier en les séparant suivant le rapport  $m/e$  de leur masse  $m$  à leur charge électrique  $e$ .

L'analyse des gaz et des produits vaporisables par spectrométrie de masse est fondée sur la fragmentation des molécules produites au cours de leur ionisation par les électrons dont l'énergie est généralement de 70 ev [ 63 ] . Dans ces conditions, il y a formation de nombreux ions dus à la rupture des liaisons interatomiques . Cette fragmentation produit des pics dont les hauteurs ( nombre d'ions ) sont proportionnelles au nombre de molécules ( pression partielle ou concentration molaire ) .

Pour un produit pur , le spectre de masse obtenu après séparation et collection des ions est composé d'un ensemble de pics ( pic de base , pic moléculaire , pics isotopiques , pics d'ions polychargés, pics de réarrangement , pics d'ions métastables, pics d'ions secondaires , pics de fragmentation ) .

Chaque produit pur a un spectre de masse qui lui est propre. Après la détermination des conditions chromatographiques optimales le couplage du chromatographe au spectromètre de masse permet une identification directe des composés à analyser à l'aide du spectre de masse propre à chacun d'eux .



L'analyse GC-MS de différents échantillons de méthanol a été effectuée en programmation de température

30 min  
/ ----- 150°C  
/4°C/min  
60° C ---/  
12 min

sur une colonne capillaire imprégnée de phase stationnaire CPWAX 51. Cette phase a la même échelle de polarité que la carbowax 20 M. (Voir Tableau IV 5 ) .

TABLEAU IV 5

Phases stationnaires	Constantes de Mc REYNOLDS *				
	X'	Y'	Z'	U'	S'
	benzène	butanol	2pentanone	nitropropanol	pyridine
Carbowax20M	322	536	368	572	510
CPWAX 51	299	503	345	541	478

\* Constante de Mc Reynolds : elle exprime la différence entre les indices de rétention d'un composé donné sur la phase stationnaire considérée et sur le squalane (apolaire) .

Exemple : X' = I (benzène) sur la phase - I (benzène) sur le squalane .

Les impuretés ont été identifiées en comparant, d'une part les spectres de masse et les valeurs m/e des solutés à ceux donnés dans la littérature [ 64,65 ] et, d'autre part en tenant compte de leurs indices de Kovats pour comparaison avec ceux rapportés pour une colonne capillaire Carbowax 20 M [ 65 ] .

Comme le classement des composés dans l'ordre croissant des indices de Kovats donné par Jennings et Shibamoto [ 65 ] ne comportait pas tous les produits pouvant être des impuretés dans la synthèse du méthanol , 68 échantillons disponibles au laboratoire ont été injectés sur la colonne capillaire Carbowax 20 M pour déterminer leurs indices de Kovats et leur ordre d'élu-tion en C . P . V pour cette phase stationnaire . (Voir Tableau IV 6) .

Pour le calcul des indices de Kovats des échantillons qui sont élués avant la programmation de température , nous avons utilisé la relation :

$$I_x = 100 n + 100 i * \frac{\log t'r(x) - \log t'r(n)}{\log t'r(n+1) - \log t'r(n)}$$

où :

$I_x$  : Indice de rétention de X selon Kovats .

$i = 1$

$n$  : Nombre d'atomes de carbone .

$t'r(x)$  : Temps de rétention corrigé de l'échantillon X .

$t'r(n)$  : Temps de rétention corrigé du n-alcane saturé qui précède l'échantillon X .

$t'r(n+1)$  : Temps de rétention corrigé du n alcane saturé élué juste après l'échantillon X .

Remarque :

$t'r(x)$  : le temps de rétention corrigé de l'échantillon X  
 = temps de rétention de l'échantillon X - temps  
 de rétention d'une substance non retenue par la  
 phase stationnaire ; exemple le méthane .

Pour ceci , nous avons injecté le méthane dans les mêmes conditions que celles des étalons de référence. Le temps de rétention du méthane est de 3,5 min .

Les n alcanes saturés sont utilisés comme substances de référence . La position du pic du composé X est définie par rapport à la position des pics des deux n alcanes qui encadrent le composé X. La position de chaque n alcane est définie dans ce système par :  $I = 100n$  ( n : nombre d'atomes de carbones de l'alcane ) .

Pour le calcul des indices de Kovats des échantillons élués après la programmation de température , la relation donnée par Van

Den Dool et Kratz [ 66,67 ]  $I_{\text{progX}} = 100i \times \frac{\Delta X}{\Delta Y} + 100n$  est

utilisée .

où :

$\Delta X = tr(x) - tr(n)$  ( différence entre les temps de rétention absolus du composé X et de l'alcane à n atomes de carbone ) .

$\Delta Y = tr(n+1) - tr(n)$  ( différence entre les temps de rétention des deux alcanes saturés qui encadrent le composé X ) .

$i = 1$

$tr(n+1) > tr(x) > tr$

TABLEAU IV 6  
Indices de Kovats des solutés injectés en CPV  
sur une colonne capillaire imprégnée de phase  
stationnaire carbowax 20 M .

Solutés élués en isotherme	t'r min	* Indi- ce de Kova- ts	** Indi- ce de Kova- ts	Solutés élués en isotherme	t'r min	* Indi- ce de Kova- ts	** Indi- ce de Kova- ts
n Pentane	1,19	500	500	Isopropanol	1,77	882	884
Ether diéthylique	1,21	550	590	n Nonane	1,85	900	900
n Héxane	1,23	600	600	Ethanol	1,88	904	900
Acétaldéhyde	1,27	657	690	Butanol-2	1,9	907	908
Formaldéhyde diméthyle acétal	1,29	686		Acétaldéhyde diéthyle acétal	1,91	909	---
n Héptane	1,30	700	700	Benzène	1,92	910	---
Cyclohexane	1,31	707	765	Pentanal	2,16	943	---
Méthy. formiate	1,36	744		Butyl-éter	2,22	951	965
Dipropyl éter	1,37	751	766	Pentanone-2	2,24	953	969
Propanal	1,40	772	784	2-Ethyl butanal	2,35	967	---
n Octane	1,44	800	800	Sec-butanol	2,57	992	975
Ethyle formiate	1,45	802	806	Butyle formiate	2,61	996	996
Acétone	1,47	808	808	n Décane	2,64	1000	1000
Butanal	1,62	847	---	Propanol	2,76	1009	1002
Méthanol	1,67	859	---	Crotonaldéhyd	2,8	1012	---
Tertiobutanol	1,72	870	830	Isobutanol	3,3	1047	1054
Chlorure de méthylène	1,75	877	---	Acétate de butyle	3,31	1047	1059
Ethyl acétate	1,75	877	872	Héxanone-2	3,36	1050	---

TABLEAU IV 6 ( Suite )

Héxanal	3,51	1060	1084	Héptanal	5,75	1151	1186
Alcool allylique	3,55	1062	---	Acétyl acétone	5,78	1152	---
n Undécane	4,24	1100	1100	2 Héptanone	5,88	1154	---
Butanol 1	4,48	1109	1113	Anhydride acétique	7,56	1196	---
Amyl acétate	5,72	1150	1161	n Dodécane	7,7	1200	1200
Alcool isoamylique	5,75	1151	1184				
		*	**			*	**
Solutés élués en programmation	t'r min	Indi- ce de Kova- ts	Indi- ce de Kova- ts	Solutés élués en programmation	t'r min	Indi- ce de Kova- ts	Indi- ce de Kova- ts
Pentanol	8,37	1213	1213	Héptanol-1	17,99	1415	1419
Hexylacétate	9,9	1242	---	2-Ethyl. héxanol	20,17	1450	---
Octanal	10	1244	1278	Décanal	23,18	1499	1485
Héptanol-4	10,37	1251	1250	n-Pentadécane	23,21	1500	1500
Héptanol-3	10,94	1262	1262	n-Octanol	23,36	1505	1519
Héptanol-2	11,95	1282	1284	Alcool benzylique	25,08	1572	---
n Tridécane	12,88	1300	1300	n-Héxadécane	25,79	1600	1600
Acide acétique	13,48	1303	---	n-Héptadécane	29,14	1700	1700
Héxanol-1	13,79	1321	1316	n-Octadécane	32,11	1800	1800
Nonal	15,49	1362	1382	n-Nonadécane	35,91	1900	1900
n Tétradécane	17,05	1400	1400				

\* : Indices de Kovats calculés au laboratoire .

\*\* : Indices de Kovats dans la littérature [ 65 ] .

Nous remarquons que l'ordre d'élu-tion des solutés injectés au laboratoire concorde avec la littérature [ 65 ] .

#### DEPOUILLEMENT DES SPECTRES DE MASSE ooooooooooooo ooo oooooooooo oo oooooo

Les échantillons analysés en GC-MS sont: le méthanol raffiné à catalyseur récent, le résidu du méthanol raffiné à catalyseur récent et le méthanol brut évaporé. Les spectres de masse de ces trois échantillons comportent les groupements fonctionnels : alcool, carbonyle, éther-oxyde et ester. Les hydrocarbures aliphatiques normaux sont également présents .

#### 1 ° ) Alcools :

Le pic moléculaire des alcools est généralement très petit ou inexistant. Le pic M-18 (perte de H<sub>2</sub>O) peut être par conséquent pris par erreur comme pic moléculaire .

On note la présence d'une série homologue aux masses 31 + 14, 31 + (2\*14), .... , 31 + (n\*14) .

Les alcools primaires montrent un pic prédominant à la masse 31 (CH<sub>2</sub>OH) <sup>+</sup> . Les alcools secondaires avec un groupement méthyle sur le carbone α ont souvent un pic de base à la masse 45 . Les alcools tertiaires ont habituellement un pic de base à la masse 59.

#### 2 ° ) Cétones aliphatiques :

Le pic moléculaire des cétones est généralement très prononcé. Les plus grands pics de fragmentation sont ceux résultants de la rupture des liaisons voisines du groupement carbonyle. On note la présence des séries 43 + (n\*14) et 29 + (n\*14) .

### 3 ° ) Ethers aliphatiques :

Le pic moléculaire est petit. Comme pour les alcools la présence d'oxygène est visible sur les pics 31 , 45 et 59 .

### 4 ° ) Esters aliphatiques :

Le pic moléculaire des esters à chaîne linéaire est généralement visible .

### 5 ° ) Hydrocarbures aliphatiques :

Le pic moléculaire d'un hydrocarbure à chaîne linéaire est souvent présent . Sa hauteur relative décroît quand la masse moléculaire augmente. Deux séries de fragments homologues apparaissent de façon prépondérante dans le spectre et correspondent aux formules  $(C_nH_{2n-1})^+$  et  $(C_nH_{2n+1})^+$  .

L'intensité des pics est faible pour les ions correspondant à la masse moléculaire diminuée de 15 unités ( M-15 ) car la perte d'un groupement méthyle dans un hydrocarbure à longue chaîne n'est pas facile . Les pics 43 (  $C_3H_7^+$  ) et 57 (  $C_4H_9^+$  ) sont toujours importants [ 63 ] .

### Résultats :

Le dépouillement des trois spectres ( méthanol brut évaporé, résidu du méthanol raffiné à catalyseur récent et méthanol raffiné à catalyseur récent ) nous a permis d'observer 24 impuretés différentes les unes des autres . (Voir Tableau IV 7) .

TABLEAU IV 7

Temps de rétention absolus des impuretés décelées dans l'analyse GC-MS ( Colonne Capillaire CPWAX 51 )

Impuretés décelées dans le méthanol brut évaporé	tr min	Impuretés décelées dans le résidu du méthanol raffiné D	tr min	Impuretés décelées dans le méthanol raffiné A	tr min
Y1	4,45	Y1	--	Y1	--
Y2	4,66	Y2	--	Y2	--
Y3	4,83	Y3	--	Y3	--
Y4	4,93	Y4	4,9	Y4	4,9
Y5	5,23	Y5	5,23	Y5	5,23
Y6	6,31	Y6	6,3	Y6	6,3
Y7	7,15	Y7	--	Y7	--
Y8	7,4	Y8	--	Y8	--
Y9	8,54	Y9	8,54	Y9	--
Y10	8,58	Y10	--	Y10	--
Y11	8,63	Y11	--	Y11	--
Y12	8,91	Y12	--	Y12	--
Y13	9,45	Y13	--	Y13	--
Y14	10,53	Y14	--	Y14	--
Y15	11,66	Y15	--	Y15	--
Y16	13,13	Y16	--	Y16	--
Y17	--	Y17	13,66	Y17	--
Y18	13,83	Y18	--	Y18	--
Y19	15,40	Y19	--	Y19	--



TABLEAU IV 7 ( Suite )

Impuretés dé- celées dans le méthanol brut évaporé	tr min	Impuretés dé- celées dans le résidu du mé- thanol raffiné D	tr min	Impuretés dé- celées dans le méthanol raf- finé A	tr min
Y20	18,88	Y20	18,88	Y20	--
Y21	20,35	Y21	--	Y21	--
Y22	23,43	Y22	--	Y22	--
Y23	24,81	Y23	--	Y23	--
Y24	27,73	Y24	--	Y24	--

IDENTIFICATION DES IMPURETES PAR COUPLAGE GC-MS  
 oooooooooooooo ooo ooooooooooooo ooo ooooooooooooo ooooo

1 ° ) méthanol raffiné à catalyseur récent

Le méthanol raffiné met en évidence trois impuretés :  
 Y4 : Acétone , Y5 : Chlorure de méthylène et Y6 : Ethanol. L'ordre  
 d'élution est respecté .

2 ° ) résidu du méthanol raffiné à catalyseur récent

Les impuretés lourdes concentrées 20 fois dans le méthanol  
 raffiné ont permis une meilleure détection de ces dernières . En  
 plus des trois impuretés ( Y4,Y5,Y6 ) déjà décelées dans le chroma-  
 togramme du méthanol raffiné, trois autres impuretés ( Y9,Y17,Y20 )

ont été mises en évidence. Ces trois dernières présentent des fragments de spectrométrie de masse de type  $(C_nH_{2n+1})^+$  et  $(C_nH_{2n-1})^+$ . L'allure de leurs spectres (Intensité des pics) correspond à celle des hydrocarbures aliphatiques saturés. Elles ont des temps de rétention respectifs de 8,54 min, 13,66 min et 18,88 min.

L'impureté Y17 dont tr vaut 13,66 min a été facilement identifiée car son spectre de masse est superposable à celui du n-dodécane [ 64,65 ] .

Les deux autres spectres de masse sont incomplets ( absence du pic moléculaire) et s'arrêtent au fragment  $(C_6H_{13})^+$  qui a pour masse  $M = 85$  .

Donc l'impureté Y9 dont tr vaut 8,54 min correspond à un n alcane saturé inférieur au dodécane et l'impureté Y20 dont tr vaut 18,88 min correspond à un n-alcane supérieur au n-dodécane .

### 3 ° ) méthanol brut évaporé :

L'analyse GC-MS du méthanol brut évaporé met en évidence 23 impuretés . Les spectres de masse de six d'entre elles Y3 , Y9 , Y15 , Y20 , Y22 et Y24 présentent également des fragments du type  $(C_nH_{2n-1})^+$  ,  $(C_nH_{2n+1})^+$  et des pics de base à  $M = 43$  ou à  $M = 57$  ; donc ils correspondent à des hydrocarbures aliphatiques saturés. Les temps de rétention sont respectivement : 4,83 min , 8,54 min , 11,66 min , 18,88 min , 23,43 min et 27,73 min .

Seule l'impureté Y3 présente un pic moléculaire (  $M = 114$  ) et son spectre de masse est superposable à celui du n-octane [64, 65] .

Par contre les cinq autres hydrocarbures Y9 , Y15 , Y20 , Y22 et Y24 présentent des spectres de masse incomplets et s'arrêtent au fragment (  $C_5H_{11}^+$  )  $M = 71$  ou au fragment (  $C_6H_{13}^+$  )  $M = 85$  .

Leur identification sera apportée après la connaissance des autres impuretés possédant des spectres de masse complets , en les insérant entre deux produits déjà identifiés .

On remarque que l'impureté Y17 ( dodécane ) déjà identifiée dans le résidu du méthanol raffiné n'apparaît pas dans le méthanol brut évaporé et que parmi les dix sept autres impuretés ( alcools, cétone, éther, ester ), nous avons quatre impuretés Y12 , Y13 , Y18 et Y23 qui ont des spectres de masse incomplets ( intensité de scan faible ); elles n'ont donc pu être identifiées. ( Voir Tableau IV 8 ).

TABLEAU IV 8 ( Suite )

Impuretés identifiées dans l'analyse GC-MS

( Colonne Capillaire CPWAX 51 )

Impuretés identifiées dans le méthanol brut évaporé		Impuretés identifiées dans le résidu du méthanol raffiné D		Impuretés identifiées dans le méthanol raffiné A		Indice de Kovats *
Solutés	tr min	Solutés	tr min	Solutés	tr min	
Y14 : Butanol	10,53	---	---	---	---	1109
Y15 : Hydrocarbure	11,66	---	---	---	---	
Y16 : Méthyl 2 butanol 1	13,13	---	---	---	---	1151
Y17 : ---	--	n dodécane	13,66	---	--	1200
Y18 : non identifié	13,83	---	---	---	---	--
Y19 : Pentanol	15,40	---	---	---	---	1213
Y20 : Hydrocarbure	18,88	Hydrocarbure	18,88	---	---	
Y21 : Héxanol	20,35	---	---	---	---	1321
Y22 : Hydrocarbure	23,43	---	---	---	---	
Y23 : non identifié	24,81	---	---	---	---	--
Y24 : Hydrocarbure	27,73	---	---	---	---	

\* : Indices de Kovats calculés sur une colonne capillaire

Carbowax 20 M .

Nous constatons que l'hydrocarbure Y20 est compris entre le n-pentanol (I = 1213) et l'héxanol (I = 1321) ; donc il correspond au tridécano (I = 1300) .

Vu l'évolution des temps de rétention des n alcanes sur la CPWAX 51 , les hydrocarbures Y22 et Y24 pourraient correspondre respectivement au tétradécano et au pentadécano .

L'identification des hydrocarbures Y9 et Y15 n'est pas directe, parce qu'on ne peut pas leur attribuer des indices de Kovats ( multiples entier de 100 ) étant donné que I Y9 est compris entre 1009 et 1047 et que I Y15 est compris entre 1109 et 1151 .  
(Voir Tableau IV 8) .

Sachant que ces deux impuretés Y9 et Y15 sont éluées avant la programmation et que, en isotherme la relation  $\text{Log } t_r = f(\text{nombre de carbones})$  pour une série de composés homologues est linéaire [68-70] nous avons tracé la courbe  $\text{Log } t_r = f(nC_n)$  pour les hydrocarbures élués avant la programmation : Octane ; Y9 ; Y15 . (Voir Tableau IV 9) .

TABLEAU IV 9

Hydrocarbure	$t_r(\text{min})$	$\ln t_r$
Octane ( C8 )	4,83	1,57
Y9	8,54	2,12
Y15	11,66	2,45

Nous obtenons une droite en affectant le décane à Y9 et le undécane à Y15 .( Figure IV 1 ) .

Les impuretés identifiées par GC-MS et à l'aide des indices de Kovats dans les trois échantillons : méthanol raffiné à catalyseur récent , méthanol brut évaporé et résidu du méthanol raffiné à catalyseur récent sont compilés dans le Tableau IV 10.

Nous constatons une inversion d'ordre d'éluion de 2 solutés sur la colonne capillaire CPWAX 51 par rapport à la Carbowax 20 M. Le propanol est élué avant le décane et le butanol est élué avant le undécane sur la phase stationnaire CPWAX 51. Ceci résulte du fait que cette dernière soit moins polaire que la Carbowax 20 M .(Voir Tableau IV 5). Les alcanes ( composés apolaires ) sont plus retenus que les alcools ( composés polaires ) .

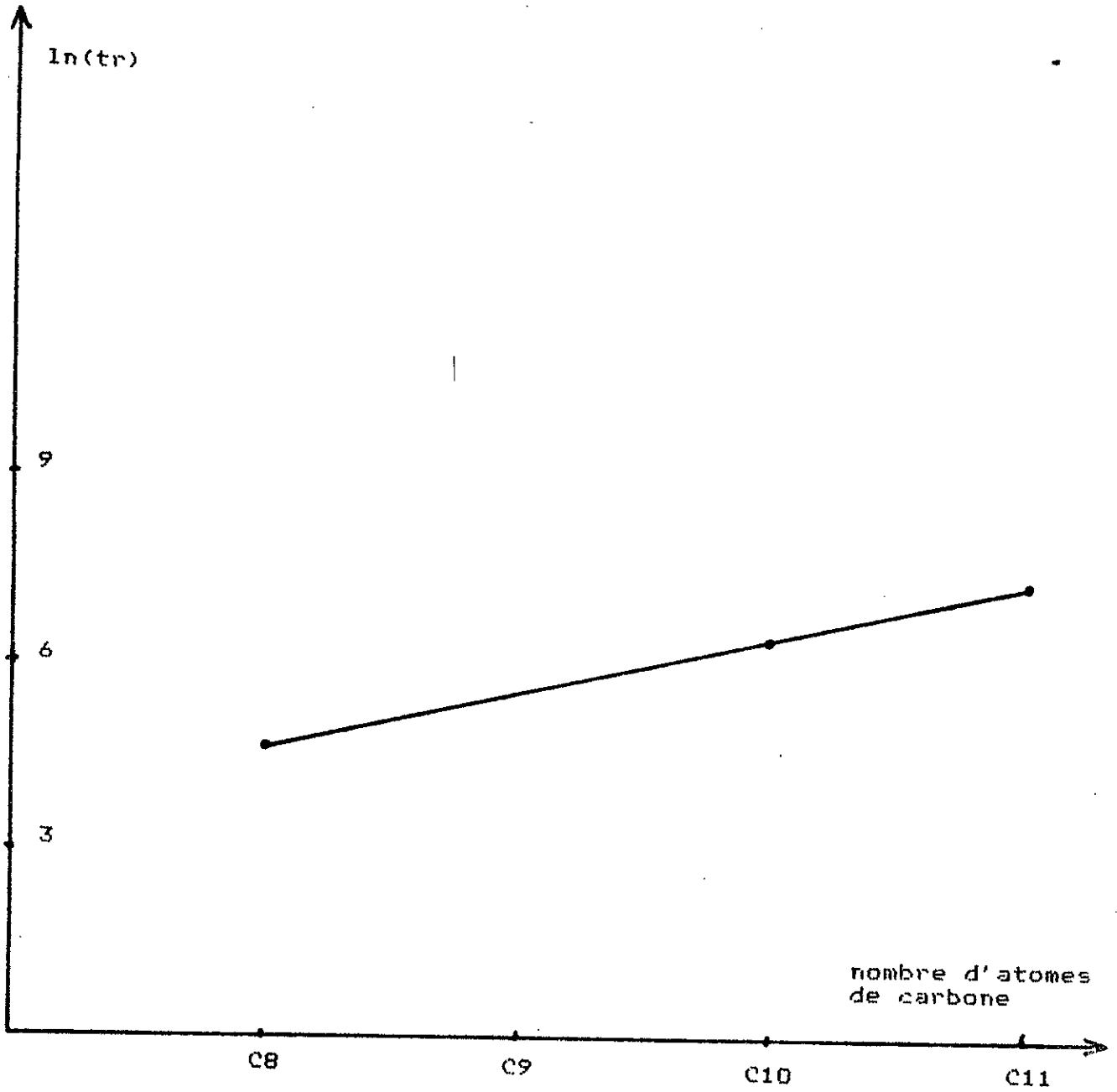
TABLEAU IV 10

Impuretés identifiées dans le méthanol brut évaporé	Impuretés identifiées dans le résidu du méthanol raffiné D	Impuretés identifiées dans le méthanol raffiné A
Méthyle éther	Acétone	Acétone
Méthyle formiate	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> *	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> *
n octane	Ethanol	Ethanol
Acétone	n décane	
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> *	n dodécane	
Ethanol	n tridécane	
Isopropanol		
Propanol		
Décane		
méthyl-3 butanol- 2		
Isobutanol		
Butanol		
Undécane		
méthyl-2 butanol-1		
Pentanol 1		
n tridécane		
n hexanol		
n tétradécane		
n pentadécane		

\* : La présence du chlorure de méthylène dans les différents échantillons du méthanol peut ne pas paraître évidente . Celle-ci proviendrait du gaz naturel [74]

Figure IV 1

Courbe  $\ln(\text{tr}) = f(\text{nombre d'atomes de carbones des n-alcane})$





3 ° ) ANALYSE DE DIFFERENTS ECHANTILLONS DE METHANOL  
○○○○○○ ○○ ○○○○○○○○ ○○○○○○○○○ ○○ ○○○○○○○○  
SUR UNE COLONNE REMPLIE  
○○ ○○ ○○○○○○ ○○○○○○

La phase stationnaire est le D-Sorbitol imprégné sur le chromosorb P ( 33 % D-Sorbitol , 67 % Chromosorb P ) .

Le D-Sorbitol ( HOCH<sub>2</sub> - (CHOH)<sub>4</sub> - CH<sub>2</sub>OH ) est un sucre également appelé D-Glucitol . Sa température de fusion est de 93 ° C et sa température d'utilisation maximale en C.F.V est de 150 ° C . Bien que cet intervalle de température [93°,150°] soit étroit, la phase D-Sorbitol présente un grand intérêt dans l'analyse du méthanol , car cet alcool proprement dit est élué après un certain nombre d'impuretés telles que l'acétone et les autres alcools à chaîne carbonnée supérieure (l'éthanol, l'isopropanol, le n-propanol , l'isobutanol , le n-butanol , le butanol-2 , ... ) .

Donc le grand " massif " dû au méthanol ne masquera pas la majeure partie des pics des impuretés en trace . Cette méthode a permis de contourner le problème du " masquage " des solutés rencontrés dans l'analyse du méthanol sur les colonnes capillaires imprégnées de phases stationnaires : Carbowax 20 M et SE 30 .

L'analyse a été effectuée en isotherme à 100° C .

Résultats :  
-----

Les échantillons: méthanol raffiné à catalyseur récent ( A ) et méthanol raffiné à vieux catalyseur ( A' ) présentent globalement les mêmes impuretés sauf que dans A' elles sont relativement plus importantes . (Voir chromatogrammes N° 5 et N° 6) .

Chromatogramme N° 6

Méthanol

Méthanol raffiné à vieux  
catalyseur (A') sur colonne  
normale D-Sorbitol

Température 100° C

- 1 : tr = 1,3 min
- 2 : tr = 1,42 min
- 3 : tr = 1,9 min
- 4 : tr = 2,6 min
- 5 : tr = 3,8 min
- 6 : tr = 4,9 min
- 7 : tr = 6,3 min
- 8 : tr = 8 min



Les temps de rétention des sept impuretés dans les deux chromatogrammes sont les suivants : 1,3 min ; 1,42 min ; 2,6 min ; 3,8 min ; 4,9 min ; 6,3 min et 8 min .

Un pic de faible intensité à  $t_r = 1,9$  min apparaît en plus dans l'échantillon A' .

La concentration des impuretés de 20 fois dans les résidus du distillat des méthanol raffinés nous permet une meilleure séparation .

Les chromatogrammes D et D' : respectivement résidu du méthanol raffiné à catalyseur récent et résidu du méthanol raffiné à vieux catalyseur présentent un même profil. Les impuretés déjà décelées dans A et A' apparaissent dans ces deux échantillons. L'impureté qui a pour  $t_r = 1,9$  min apparaît également dans le chromatogramme D (résidu du méthanol raffiné à catalyseur récent), alors qu'elle était invisible dans le chromatogramme A . (Voir chromatogrammes N° 7 et N° 8) .

Les chromatogrammes des deux premières fractions ( B, B' ) relatives respectivement au méthanol raffiné à catalyseur récent et au méthanol raffiné à vieux catalyseur présentent chacun deux pics. Un grand pic à 1,42 min et un pic de faible intensité à 8 min . (Voir chromatogramme N° 9) .

Dans les échantillons : méthanol brut et méthanol brut évaporé l'identification n'est pas aisée parce que d'une part le nombre de solutés parasites est beaucoup plus élevé que dans les autres échantillons et que d'autre part, leurs teneurs sont plus importantes . (Voir chromatogramme N° 10) .

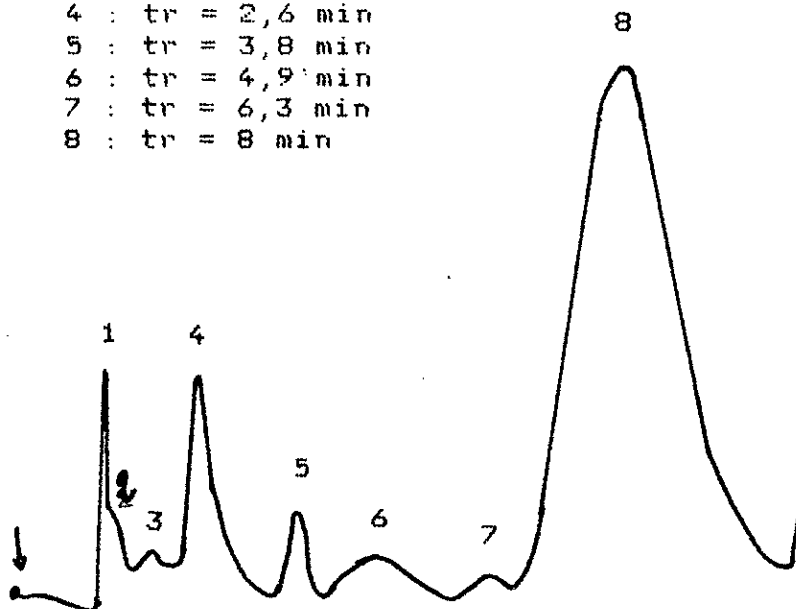
Chromatogramme N° 7

Résidu de méthanol raffiné  
à catalyseur récent (D) sur  
colonne normale D-Sorbitol .

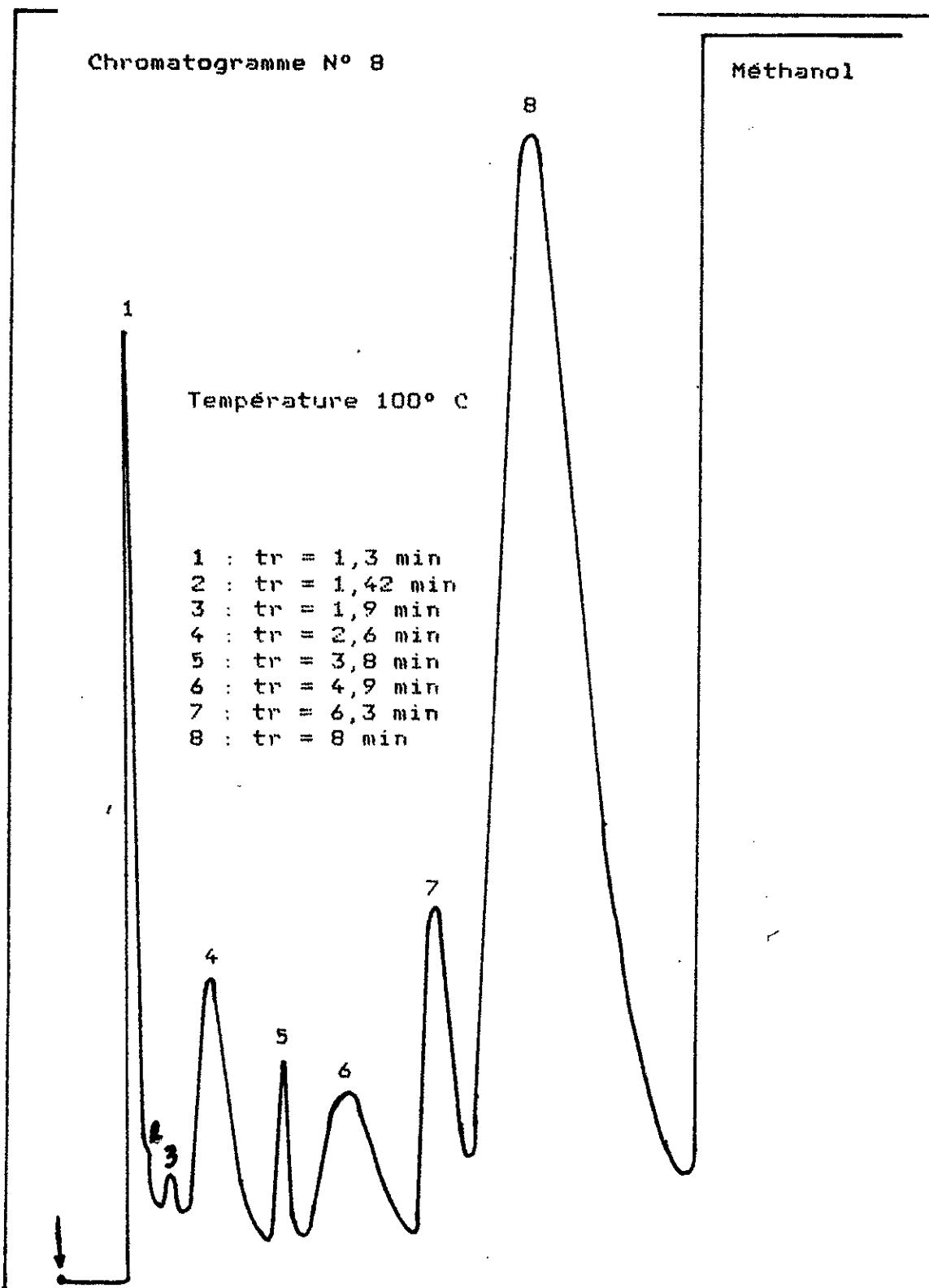
Méthanol

Température 100° C

- 1 : tr = 1,3 min
- 2 : tr = 1,42 min
- 3 : tr = 1,9 min
- 4 : tr = 2,6 min
- 5 : tr = 3,8 min
- 6 : tr = 4,9 min
- 7 : tr = 6,3 min
- 8 : tr = 8 min



Résidu du méthanol raffiné à vieux  
catalyseur (D') sur colonne normale  
D-Sorbitol



Méthanol

Chromatogramme N° 9

Coeur du distillat du méthanol  
raffiné (B') à vieux catalyseur  
sur colonne normale D-Sorbitol .

1

Température 100° C

1 : tr = 1,42 min  
2 : tr = 8 min

/

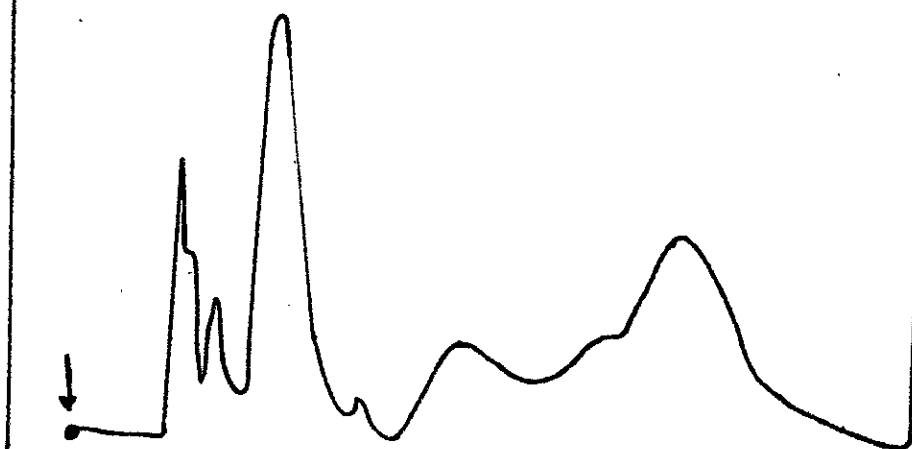


2

Méthanol

Chromatogramme N° 10  
Méthanol brut sur colonne  
normale D-Sorbitol !

Température 100° C



IDENTIFICATION DES IMPURETES  
ooooooooooooooo   ooo   oooooooooooo

On s'est référé aux impuretés identifiées par la méthode GC - MS. Les produits étalons soupçonnés ont été injectés sous les mêmes conditions opératoires pour conserver l'ordre d'éluion déjà obtenu sur la phase D-Sorbitol . (Voir Tableau IV 11) .

Les impuretés sont ensuite identifiées par rehaussement du pic présumé dans le mélange ( méthode des ajouts ) . ( Voir Tableau IV 12 ) .

Les impuretés dont les temps de rétention sont de  $t_r=1,3$  min et  $t_r = 3,8$  min n'ont pu être identifiées par cette méthode faute de produits de référence .



TABLEAU IV 11

Produits	tr min	Produits	tr min
Pentane	1,37	Isopropanol	4,9
Héxane	1,40	Isobutanol	6,3
Ether diéthylique	1,42	Dodécane	6,7
Héptane	1,50	Propanol	7,1
Octane	1,66	Butanol	7,5
Méthyle formiate	1,9	Ethanol	8
Nonane	1,95	Pentanol	10,04
Décane	2,54	Tridécane	12,21
Acétone	2,60	Méthanol	12,89
Tertiobutanol	3,9	Héxanol	15,73
Undécane	3,94	Tétradécane	22,48
Butanol	4,8	Héptanol	23

TABLEAU IV 12

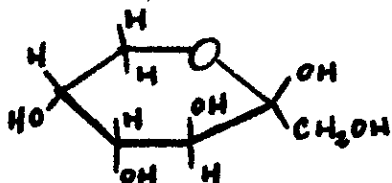
Impuretés identifiées	* Ether diéthy- lique	Méthyle formiate	Acétone	Isopro- panol	Isobu- tanol	Ethanol
tr ( min )	1,42	1,9	2,6	4,9	6,3	8

\* : L'ether diéthylique est un produit soupçonné car n'ayant pas été mis en évidence par l'analyse GC - MS .

On remarque que le n-propanol et le n-butanol sont élués dans la région de l'éthanol ; ils ont pour  $t_r$  respectivement : 7,1 min et 7,5 min . Donc , leurs pics peuvent être masqués par celui de l'éthanol .

L'impureté qui a pour  $t_r$ : 1,42 min dans le chromatogramme de la première fraction du distillat du méthanol correspond dans les mêmes conditions opératoires au temps de rétention de l'éther diéthylique . L'analyse ultérieure de cette fraction en GC - MS nous permettra de confirmer cette première conclusion .

Notons par ailleurs que pour compléter ce travail, nous avons préparé une colonne remplie à base d'une phase proche du D-Sorbitol , le fructose  $C_6H_{12}O_6$  (  $CH_2OH - CO - (CHOH)_3 - CH_2OH$  )



dont la température de fusion est de

$103^\circ - 105^\circ$  . Mais cette phase stationnaire s'est révélée être mal adaptée pour ce type d'analyse car si le méthanol reste également élué après un certain nombre de solutés , une mauvaise séparation des impuretés est obtenue .

ANALYSE QUANTITATIVE  
○○○○○○○ ○○○○○○○○○○○

L'analyse quantitative des traces dans le méthanol d'Arzew a été faite par la méthode des ajouts [61], sur une colonne normale remplie de phase stationnaire D-Sorbitol imprégnée sur le support chromosorb P. Les conditions opératoires sont les mêmes que dans l'analyse qualitative des différents échantillons du méthanol sur cette phase stationnaire.

Cette méthode rend de grands services lorsque d'une part le produit majoritaire n'existe pas dans un degré de pureté suffisant pour réaliser des étalons exempts des impuretés à analyser et, que d'autre part le chromatogramme est très encombré.

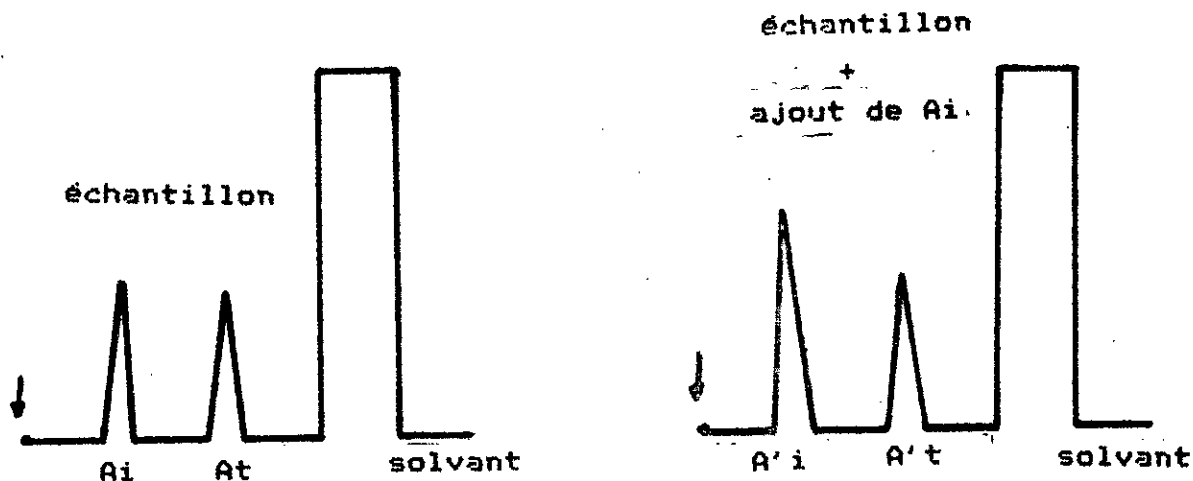
Description de la méthode :  
-----

Le solvant lui même " Méthanol algérien " est utilisé comme matrice pour l'étalonnage.

Quelques analyses sont réalisées en injectant un volume défini de façon reproductible avant d'effectuer un ajout dosé du constituant intéressant.

L'échantillon est analysé trois fois avant et après ajout pour évaluer la reproductibilité de l'opération.

Dans le dosage d'un soluté, le pic qui lui sera suffisamment proche est utilisé comme traceur du facteur de dilution due à l'ajout. ( Voir schéma ci-dessous ) .



$A_i$  : l'aire du pic du soluté "i" mesuré sur le chromatogramme de l'échantillon .

$A_t$  : l'aire du pic du traceur, (soluté qui sert à évaluer l'effet de dilution), mesurée sur le chromatogramme de l'échantillon

$A'_i$  : l'aire du pic du soluté "i" mesurée sur le chromatogramme de l'échantillon après ajout de  $m_i$  grammes.

$A'_t$  : l'aire du pic du traceur mesurée sur le chromatogramme de l'échantillon après ajout de  $m_i$  grammes.

$m$  : masse de l'échantillon .

On trace la courbe  $A_i + A'_i - \frac{A'_t}{A_t} * A_i = f\left(\frac{100m_i}{m + m_i}\right)$

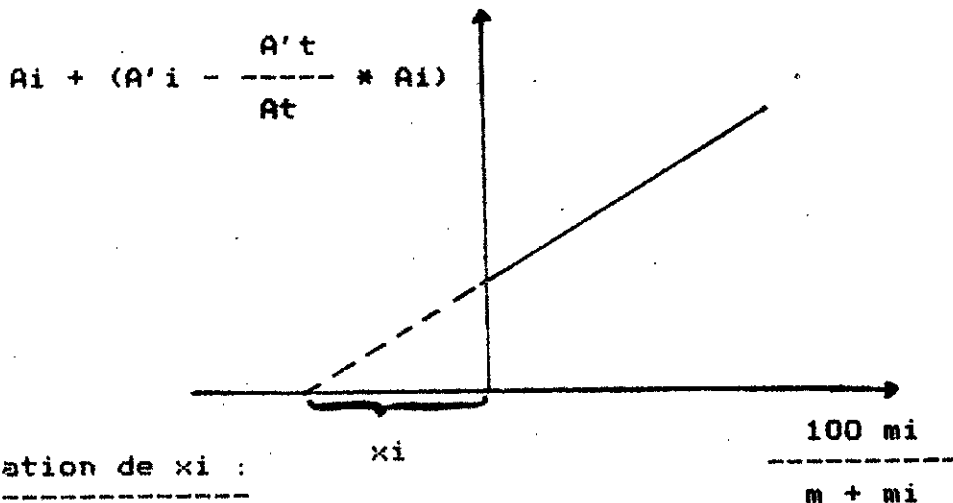
La courbe correspond à une droite qui ne passe pas par l'origine ; son équation est donc de la forme  $y = ax + b$

Le terme  $A'_i - \frac{A'_t}{A_t} * A_i$  représente l'incrément ou la

raison de progression de la fonction  $y$  après l'ajout de  $m_i$  grammes du soluté "i" .

Cet incrément est proportionnel à  $m_i$  : la masse ajoutée .

$\frac{A't}{A_t}$  est un facteur proportionnel au facteur de dilution .



La droite a pour équation  $y = ax + b$  .

$$1) \quad x = 0 \quad \text{-----} \rightarrow \quad \frac{100 m_i}{m + m_i} = 0 \quad \text{-----} \rightarrow \quad m_i = 0$$

donc on n'a pas ajouté le soluté i ----->  $A_i = A'_i$   
 et  $A_t = A'_t$

et on tire  $y = b = A_i$

$$2) \quad y = 0$$

et  $x = x_i \quad \text{-----} \rightarrow \quad ax_i + b = 0 \quad \text{-----} \rightarrow \quad ax_i = -b = -A_i$

$$a = - \frac{A_i}{x_i}$$

On écrit l'équation  $y = ax + b$  à l'aide des valeurs trouvées pour  $a, b, x$  et  $y$

$$- \frac{A_i}{x_i} * \frac{100 m_i}{m + m_i} + A_i = A_i + A' i - \frac{A' t}{A t} * A_i$$

$$\text{----->} \quad x_i = - \frac{A_i}{A' i - \frac{A' t}{A t} * A_i} * \frac{100 m_i}{m + m_i}$$

Comme  $x_i$  représente la masse du soluté "i" avant l'ajout , elle est comptée positivement

$$x_i = \frac{A_i}{A' i - \frac{A' t}{A t} * A_i} * \frac{100 m_i}{m + m_i}$$

Nous avons réalisé une étude comparative entre l'analyse du méthanol raffiné à catalyseur récent (A) (le catalyseur a une durée de vie de 3 mois) et celle du méthanol raffiné à vieux catalyseur (A') (le catalyseur est à la fin de son cycle), pour l'étude quantitative des impuretés identifiées dont les teneurs sont relativement importantes : Acétone , isopropanol et éthanol .

#### EXEMPLE DE DOSAGE QUANTITATIF

\*\*\*\*\*

Détermination de la teneur d'éthanol dans le méthanol  
 -----  
 raffiné à catalyseur récent :  
 -----

On prépare 5 solutions de méthanol de 50 , 100 , 150 , 200 , et 250 ppm en éthanol comme suit : On ajoute à chaque fiole contenant 100 ml de méthanol raffiné à catalyseur récent respectivement 5 , 10 , 15 , 20 et 25 microlitres d'éthanol "pour analyse" commercialisé par la société Merck ( Darmstadt , RFA ) .

Chaque analyse est répétée 3 fois pour évaluer la reproductibilité de la réponse en surface des pics chromatographiques du détecteur à ionisation de flamme ( FID ) . La moyenne des trois surfaces est calculée pour tracer la courbe :

$$A_i + A'_i - \frac{A't}{A_t} * A_i = f \left( \frac{100 \text{ mi}}{m + m_i} \right)$$

Le pic traceur dans ce cas est celui de l'isobutanol dont le tr est de 6,3 min .

Les résultats de cette analyse sont donnés dans le Tableau IV 13 .

TABLEAU IV 13

mi (g)	Ai unité	A'i unité	At unité	A't unité	K	100mi m + mi
3,95*10 <sup>-8</sup> (50 ppm)	1206000	1629500	37509	33870	1746,502*10 <sup>3</sup>	4,98*10 <sup>-3</sup>
7,9*10 <sup>-8</sup> (100 ppm)	1206000	1761900	37509	33534	1889,705*10 <sup>3</sup>	9,97*10 <sup>-3</sup>
11,85*10 <sup>-8</sup> (150 ppm)	1206000	2109050	37509	36438	2143,485*10 <sup>3</sup>	14,96*10 <sup>-3</sup>
15,8*10 <sup>-8</sup> (200 ppm)	1206000	2113166	37509	34397	2213,223*10 <sup>3</sup>	19,95*10 <sup>-3</sup>
19,75*10 <sup>-8</sup> (250 ppm)	1206000	2308300	37509	27716	2623,167*10 <sup>3</sup>	24,93*10 <sup>-3</sup>

$$K = A_i + A'_i - \frac{A'_i}{A_t} * A_i$$

\*  $m_i$  (g) : masse de l'éthanol correspondant à l'injection de 1 microlitre d'échantillon .

Du graphe on tire la teneur , "xi", en éthanol avant l'ajout  
 $xi = 284$  ppm . ( Voir Figure IV 2 ) .

De la même manière , nous faisons le dosage quantitatif des autres impuretés : Acétone et isopropanol .

Dans le cas de l'acétone, le pic traceur est l'impureté dont le  $t_r = 1,3$  min et dans le cas de l'isopropanol le pic traceur est l'isobutanol dont le  $t_r = 6,3$  min .

Les résultats de l'analyse quantitative sont compilés dans le Tableau IV 14 .

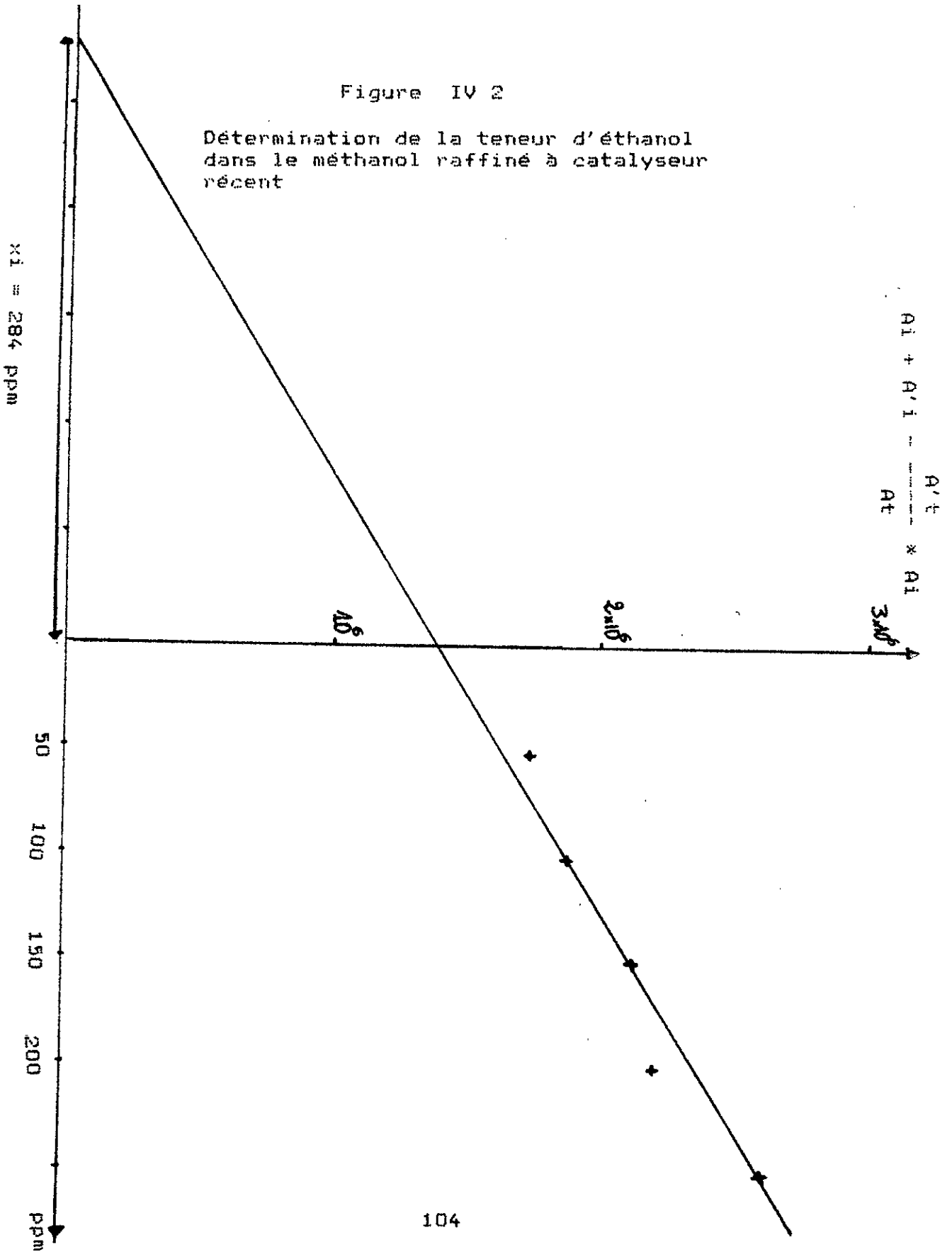
TABLEAU IV 14

Impuretés	Teneur en ppm (massique) dans le méthanol raffiné à catalyseur récent	Teneur en ppm (massique) dans le méthanol raffiné à vieux catalyseur
Acétone	3	25
Ethanol	284	563
Isopropanol	44	81



Figure IV 2

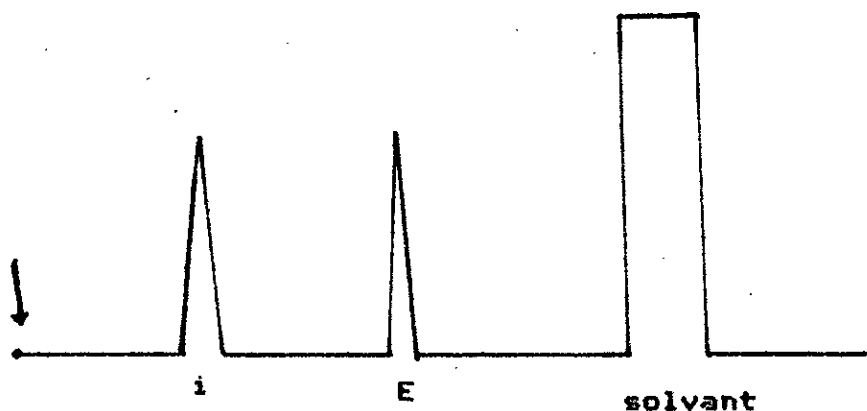
Détermination de la teneur d'éthanol  
dans le méthanol raffiné à catalyseur  
récent



Pour comparer les deux méthodes d'analyse quantitative : méthode des ajouts et méthode de l'étalonnage interne [61], utilisées toujours sous les mêmes conditions opératoires chromatographiques , nous avons repris l'analyse quantitative de l'éthanol dans le méthanol raffiné à catalyseur récent selon la méthode de l'étalonnage interne .

Description de la méthode de l'étalonnage interne :

Soit à doser un soluté "i" dans un solvant dont le chromatogramme représentatif ci-dessous permet l'introduction de l'étalon E parce que non masqué ou n'interférant pas avec un autre pic chromatographique .



Des solutions synthétiques sont réalisées de façon à encadrer la concentration présumée du soluté , l'étalon interne étant introduit à teneur constante .

Les relations de proportionnalité s'écrivent :

$$\begin{aligned} m_e &= K_e * A_e \\ \text{et} \\ m_i &= K_i * A_i \end{aligned}$$

$m_e$  : masse de l'étalon "E"

$m_i$  : masse du soluté "i"

$A_e$  : aire du pic de l'étalon "E"

$A_i$  : aire du pic du soluté "i"

En effectuant le rapport , on aura  $\frac{m_i}{m_e} = K_i/e * \frac{A_i}{A_e}$

$$K_i/e = \frac{m_i}{m_e} * \frac{A_e}{A_i}$$

Pour un volume injecté et une teneur en étalon interne constants , on étudie graphiquement la réponse du soluté "i" par rapport à "E" .

Le coefficient de proportionnalité (  $K_i/e$  ) est évalué sur le graphe  $m_i/m_e = f (A_i/A_e)$  . La courbe est une droite passant par l'origine .

Nous avons remarqué que le méthanol "pour analyse" ("purish") commercialisé par la société FLUKA ne présentait pas dans son chromatogramme le pic de l'éthanol pris sous les mêmes conditions opératoires que celles du méthanol algérien. Néanmoins, il présente deux autres pics qui ont pour temps de rétention 1,9 min et 2,6 min (Voir chromatogramme N° 11). Nous l'avons considéré comme étant un solvant exempt d'éthanol .

Chromatogramme N° 11

Méthanol

Méthanol FLUKA pour analyse  
(pureté minimale 99,5 % )  
sur colonne remplie  
phase stationnaire D-Sorbitol

Température 100° C



On prépare 5 solutions témoins de Méthanol FLUKA " exempt d'éthanol " contenant respectivement 100 , 150 , 200 , 300 et 400 ppm d'éthanol . Une teneur de 50 ppm en étalon " dodécane " ( C12) est ajoutée à chaque solution standard .

On note que le temps de rétention de l'éthanol est de 8 min alors que celui du dodécane est de 6,7 min .

L'injection d'un microlitre de chaque solution témoin est répétée 3 fois pour évaluer la reproductibilité de la réponse du détecteur FID . ( Voir Tableau IV 15 ) .

TABLEAU IV 15

Ai (unité)	Ae (unité)	Ai/Ae	mi ppm	me ppm	mi/me
280720	471660	0,59	100	50	2
476960	496530	0,96	150	50	3
650390	457370	1,42	200	50	4
1067600	490650	2,17	300	50	6
1169500	433480	2,69	400	50	8

On ajoute également 50 ppm d'étalon interne " dodécane " au méthanol raffiné à catalyseur récent .

La surface Ai du pic d'éthanol dans le méthanol raffiné à catalyseur récent est de 1206000 unité ; celle de l'étalon interne Ae correspondant à 50 ppm est 473730 unité .

On évalue le coefficient de proportionnalité  $K_i/e$  à partir du graphe  $m_i/m_e = f(A_i/A_e)$  qui est une droite .

$$\boxed{K_i/e = \operatorname{tg} \alpha = 2,5}$$

(Voir Figure IV 3) .

$$\text{On a } \frac{m_i}{m_e} = \operatorname{tg} \alpha * \frac{A_i}{A_e}$$

$$\text{----> } \boxed{m_i = \operatorname{tg} \alpha * \frac{A_i}{A_e} * m_e}$$

mi/me

Détermination de la teneur d'éthanol dans le méthanol raffiné  
à catalyseur récent par la méthode de l'étalon interne

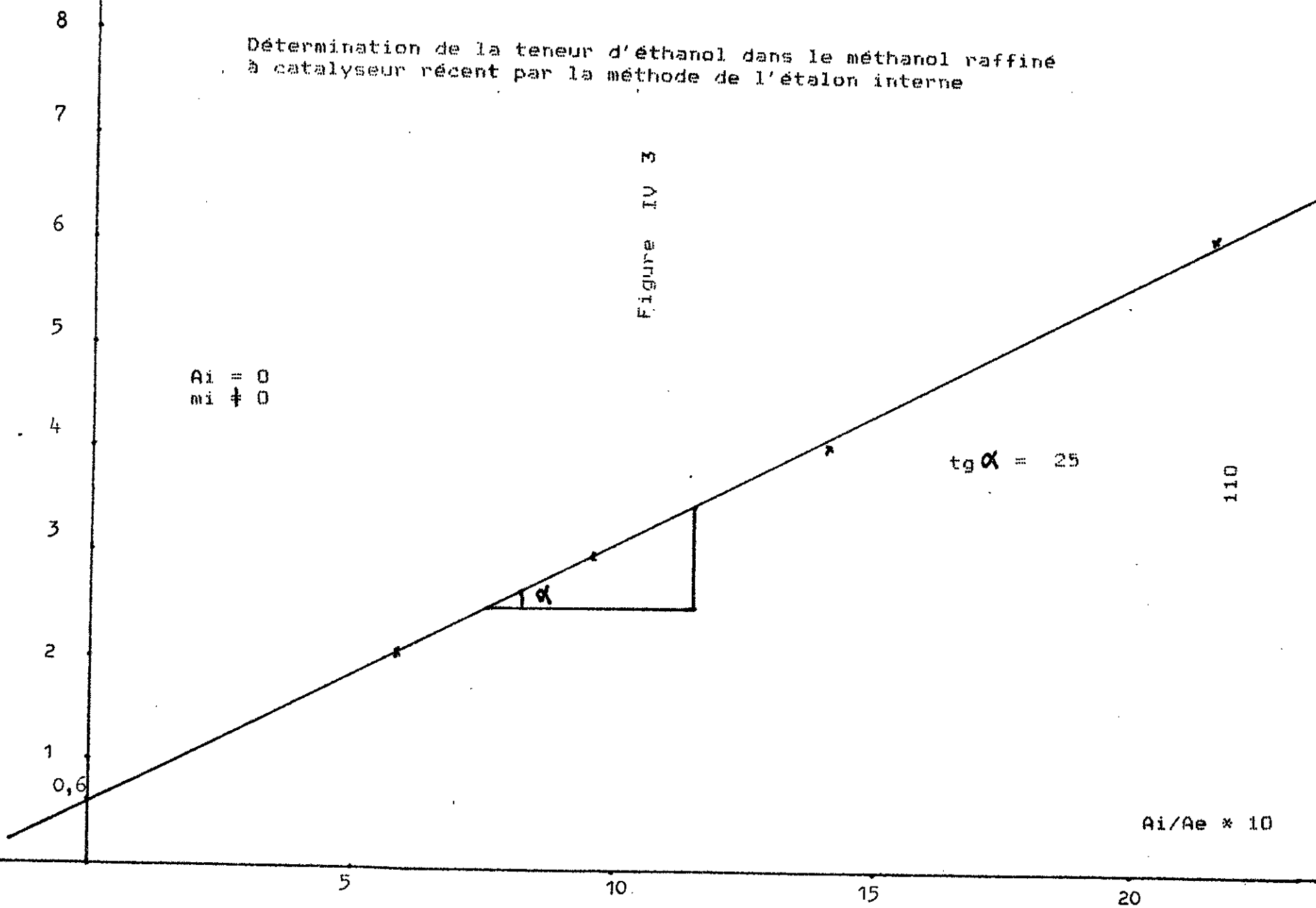
Figure IV 3

$A_i = 0$   
 $m_i \neq 0$

$\text{tg } \alpha = 25$

110

$A_i/A_e \times 10$



APPLICATION NUMERIQUE  
 \*\*\*\*\*

$$m_i(\text{ppm}) = \frac{2,5 * 1206000}{473730} * 50 = 318 \text{ ppm} .$$

Donc , la teneur en éthanol dans le méthanol raffiné à catalyseur récent par la méthode de l'étalon interne est de 318 ppm .

Toutefois , nous avons constaté que la courbe d'étalonnage :  
 $m_i/m_e = f(A_i/A_e)$  ne passait pas par l'origine .

L'ordonnée à l'origine = 0,55 . ( Voir Figure IV 3 ) .

Lorsque  $A_i = 0$  ---->  $\frac{m_i}{m_e} = 0,55$  ; donc la masse de l'éthanol

initiale n'est pas nulle , mais elle serait très faible .

On déduit que le méthanol FLUKA " pour analyse " n'est pas vraiment exempt d'éthanol .

L'erreur relative dans la détermination de la teneur en éthanol dans le méthanol raffiné à catalyseur récent par les deux méthodes ( celle des ajouts et celle de l'étalonnage interne ) a pour

expression : 
$$\frac{\Delta x * 100}{\bar{x}}$$

où :  $\Delta x$  = La différence entre les teneurs en éthanol déterminées par la méthode des ajouts et celle de l'étalon interne .

$\bar{x}$  = La moyenne des teneurs en éthanol déterminées par la méthode des ajouts et celle de l'étalon interne .



Application Numérique :

$$\text{L'erreur relative} = \frac{318 - 284}{301} * 100 = 11,3 \%$$

En général une telle erreur entre les deux méthodes est élevée Mais dans notre cas , nous constatons que l'ordre de grandeur est conservé (= 300 ppm) aux erreurs expérimentales dues à la manipulation de concentration en très faibles proportions ( ajouts de l'ordre du microlitre ) .

D'autre part, dans ce cas précis, la méthode de l'étalon interne semble inadéquate parce qu'il est difficile de trouver un solvant qui ne contienne pas d'impuretés dont les temps de rétention soient différents de celui du composé à analyser quantitativement et de celui de l'étalon interne .

En supposant que la teneur de l'étalon interne " dodécane " vaut 50 ppm avant l'ajout de l'éthanol , mi ( teneur initiale de l'éthanol dans le méthanol FLUKA ) serait égale à 27,5 ppm .

DETERMINATION DES COEFFICIENTS DE REPONSE DE :

oooooooooooo ooo ooooooooooooooo oo ooooooo oo

L'ACETONE , L'ISOPROPANOL ET L'ETHANOL .

oooooooooooo ooooooooooooooo oo ooooooooooooo

Après avoir déterminé les teneurs des impuretés : Acétone , isopropanol et éthanol, nous évaluons leurs coefficients de réponse relatifs au système Chromatographique ( Détecteur à ionisation de flamme ) .

Description de la méthode :

Le méthanol raffiné à catalyseur récent est utilisé comme matrice .

Nous préparons des solutions témoins contenant chacune une quantité connue  $m$  (ppm) du soluté "i" . Connaissant la teneur  $m_i$  (ppm) initiale (avant l'ajout) du soluté "i" , la courbe :  $(m + m_i) = f(A_i)$ , où  $A_i$  est la surface du pic relative à la masse  $(m + m_i)$  du soluté "i", permet d'évaluer le coefficient de réponse  $K_i$  .

Exemple de calcul : Détermination du coefficient de réponse  
----- de l'acétone .

Nous préparons 4 solutions témoins contenant 53 , 103 , 153 et 203 ppm en acétone de la manière suivante :

La teneur initiale "mi" en acétone dans le méthanol raffiné à catalyseur récent étant égale à 3 ppm ; nous ajoutons à chaque fiole contenant 100 ml de méthanol raffiné à catalyseur récent respectivement 5 , 10 , 15 et 20 microlitre d'acétone " pour analyse " provenant de la maison FLUKA .

Le graphe  $(m + m_i) = f(A_i)$  est une droite passant par l'origine dont la pente correspond au facteur de réponse  $K_i$  . (Voir Tableau IV 16) .

TABLEAU IV 16

m + mi (ppm)	53	103	153	203
Ai (unite)	216200	435220	642040	891420

$$\text{tg}\alpha = \frac{22,5 \text{ ppm}}{0,093 \times 10^6 \text{ unite de surface}} = 241,93 \times 10^{-6} \text{ ppm/unite de surface}$$

$$\text{Ki} = 241,93 \times 10^{-6} \text{ ppm/unite de surface}$$

(Voir Figure IV 4 ) .

Les facteurs de réponse spécifiques à l'isopropanol et à l'éthanol sont déterminés selon ce même modèle. (Voir Tableau IV 17)

TABLEAU IV 17

Soluté	Acétone	Isopropanol	Ethanol
Ki (ppm/unite de surface)	$241,93 \times 10^{-6}$	$346 \times 10^{-6}$	$227,4 \times 10^{-6}$

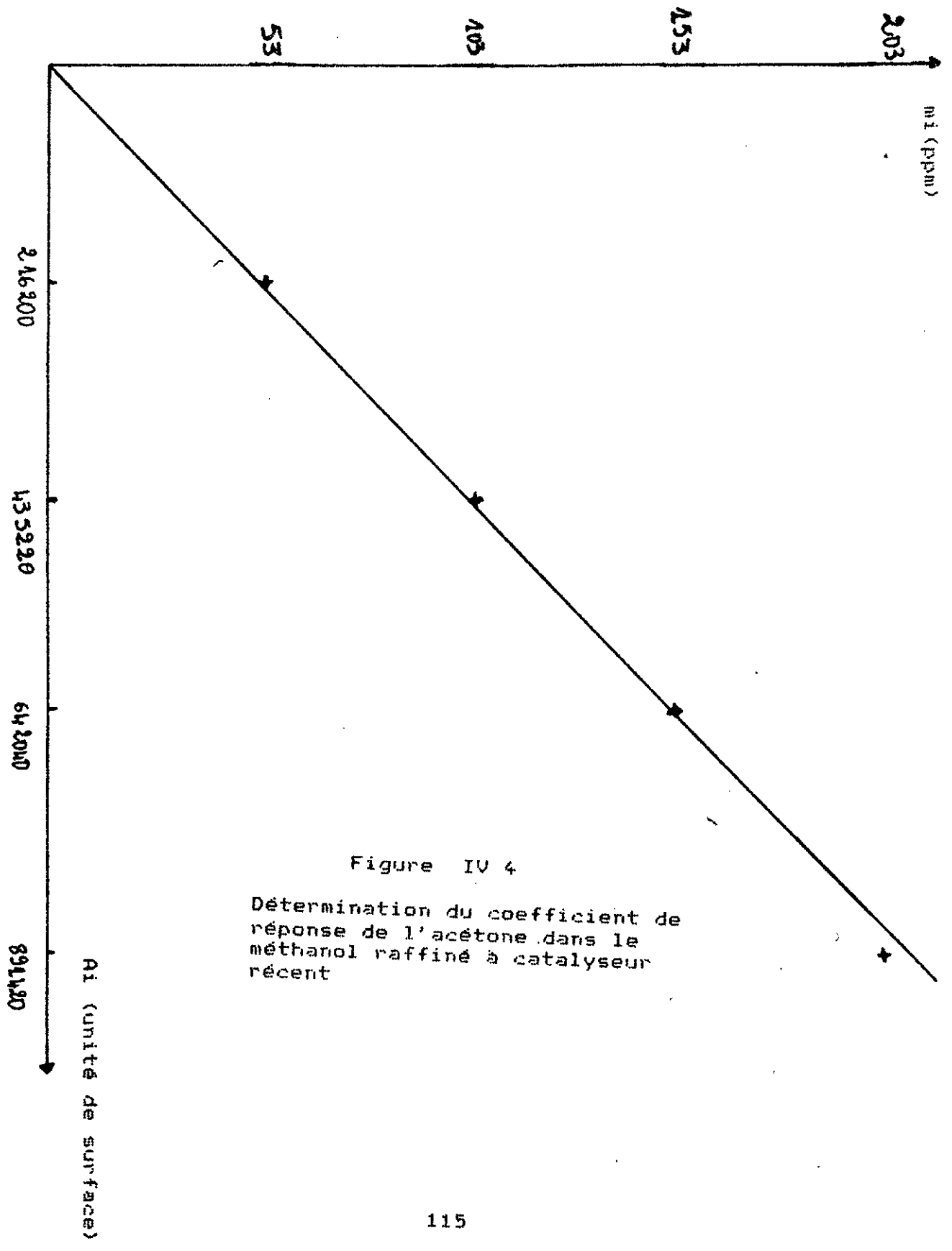


Figure IV 4  
 Détermination du coefficient de  
 réponse de l'acétone dans le  
 méthanol raffiné à catalyseur  
 récent

ETUDE COMPARATIVE DES PRINCIPALES IMPURETES CONTENUES DANS  
LE METHANOL RAFFINE SYNTHETISE A ARZEW ET DANS LES METHANOLS  
"POUR ANALYSE" COMMERCIALISES PAR LES SOCIETES MERCK ET FLUKA

L'analyse chromatographique en phase gazeuse sur colonne normale remplie de phase stationnaire D-Sorbitol, imprégnée par le support chromosorb P, a permis la détection de huit impuretés dans le méthanol algérien. Cinq sont confirmées par l'analyse GC - MS sur colonne capillaire CPWAX 51 : méthyle formiate (tr=1,9 min) ; acétone (tr=2,6 min) ; isopropanol (tr=4,9 min) ; isobutanol (tr=6,3 min) ; éthanol (tr=8 min) .

- Une impureté est soupçonnée car elle n'a pu être mise en évidence par l'analyse GC-MS : éther diéthylique (tr=1,42 min) .
- Deux impuretés ont été non identifiées et sont éluées respectivement pour des tr égaux à 1,3 min et 3,8 min .

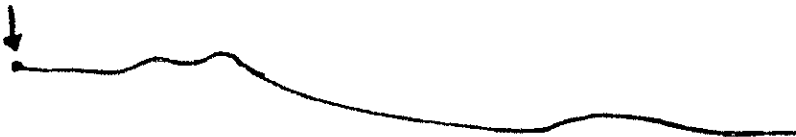
Sous les mêmes conditions opératoires , le chromatogramme du " méthanol FLUKA " présente en plus du pic du solvant , 2 pics qui ont des tr de : 1,9 min et 2,6 min .(Voir chromatogramme N° 11).

Le chromatogramme du " méthanol MERCK " présente en plus du pic du solvant proprement dit , 3 pics qui ont des tr de 1,9 min , 2,6 min et 8 min .(Voir chromatogramme N° 12).

Chromatogramme N° 12

Méthanol Merck pour analyse  
sur colonne remplie  
phase stationnaire D-Sorbitol

Température 100° c



On en déduit que , les impuretés décelées dans le chromatogramme du "méthanol FLUKA" sont respectivement le méthyle formiate et l'acétone et que celles décelées dans le chromatogramme du "méthanol MERCK" sont respectivement : le méthyle formiate, l'acétone et l'éthanol .

Ayant calculé précédemment les facteurs de réponse du détecteur FID en vers les solutés dont les teneurs sont relativement les plus importantes dans le méthanol raffiné algérien en l'occurrence: l'acétone , l'isopropanol et l'éthanol , nous avons évalué les teneurs en acétone et en éthanol dans les méthanols " MERCK " et " FLUKA " .(Voir Tableau IV 18).

TABLEAU IV 18

Soluté	Ki (ppm) unité de surface	Méthanol MERCK		Méthanol FLUKA	
		Surface (unité)	Teneur (ppm)	Surface (unité)	Teneur (unité)
Acétone	$241,9 \times 10^{-6}$	18820	4,5	16719	4
Ethanol	$227,4 \times 10^{-6}$	351802	80	----	*

\* Nous rappelons que la teneur en éthanol dans le méthanol FLUKA " pour analyse " n'est pas nulle, mais qu'elle est plus faible que le seuil de détection en chromatographie en phase vapeur par ionisation de flamme .

## CONCLUSION :

Nous déduisons de l'analyse quantitative que , plus la durée de vie du catalyseur augmente, plus le taux des impuretés augmente

Les méthanolis MERCK et FLUKA présentent un nombre réduit d'impuretés et en concentrations plus faibles .

La teneur en acétone dans le méthanol raffiné à catalyseur récent est du même ordre de grandeur que dans les méthanolis MERCK et FLUKA, alors que la teneur en éthanol est beaucoup moins importante dans ces deux derniers .



ANALYSE DE LA FRACTION " RESIDU DU METHANOL BRUT "  
PAR COUPLAGE GC - MS APRES PRECONCENTRATION PAR  
LA METHODE DITE DU " PURGE AND TRAP "

La fraction "résidu du méthanol brut" a été obtenue lors de l'évaporation de 200 ml de méthanol brut à l'aide d'un évaporateur rotatif . ( Voir Chapitre IV ) .

L'analyse de l'eau a montré que cet échantillon en contient une proportion de 96 % (V/V) . Les impuretés hydrosolubles non volatiles du méthanol brut y sont donc concentrées .

A cause du pourcentage élevé en eau , cette fraction n'a pu être analysée directement par chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur à ionisation de flamme [ 62 ] .

D'autre part , la technique d'enrichissement traditionnelle " extraction par solvant " présente deux inconvénients majeurs :

1 - Le pic du solvant d'extraction peut masquer dans le chromatogramme ceux des composés dont les temps de rétention sont voisins et empêcher ainsi leur détermination quantitative .

2 - De plus, de nouvelles impuretés peuvent être introduites dans le méthanol par le solvant extractant .

La méthode du " purge and trap " est particulièrement recommandée pour la détermination de faibles concentrations des composés organiques dans l'eau . ( Voir Chapitre III ) .

Un volume d'échantillon assez important est entraîné par un gaz inerte .

Le piégeage des solutés se fait à l'aide d'un adsorbant solide Tenax GC qui ne retient pas l'eau . Ces derniers sont ensuite désorbés thermiquement et conduits à l'aide du gaz vecteur vers le chromatographe où ils seront séparés puis détectés .

Le méthanol est élué avant les autres solutés organiques . La colonne chromatographique est imprégnée de phase stationnaire CP SIL5CB

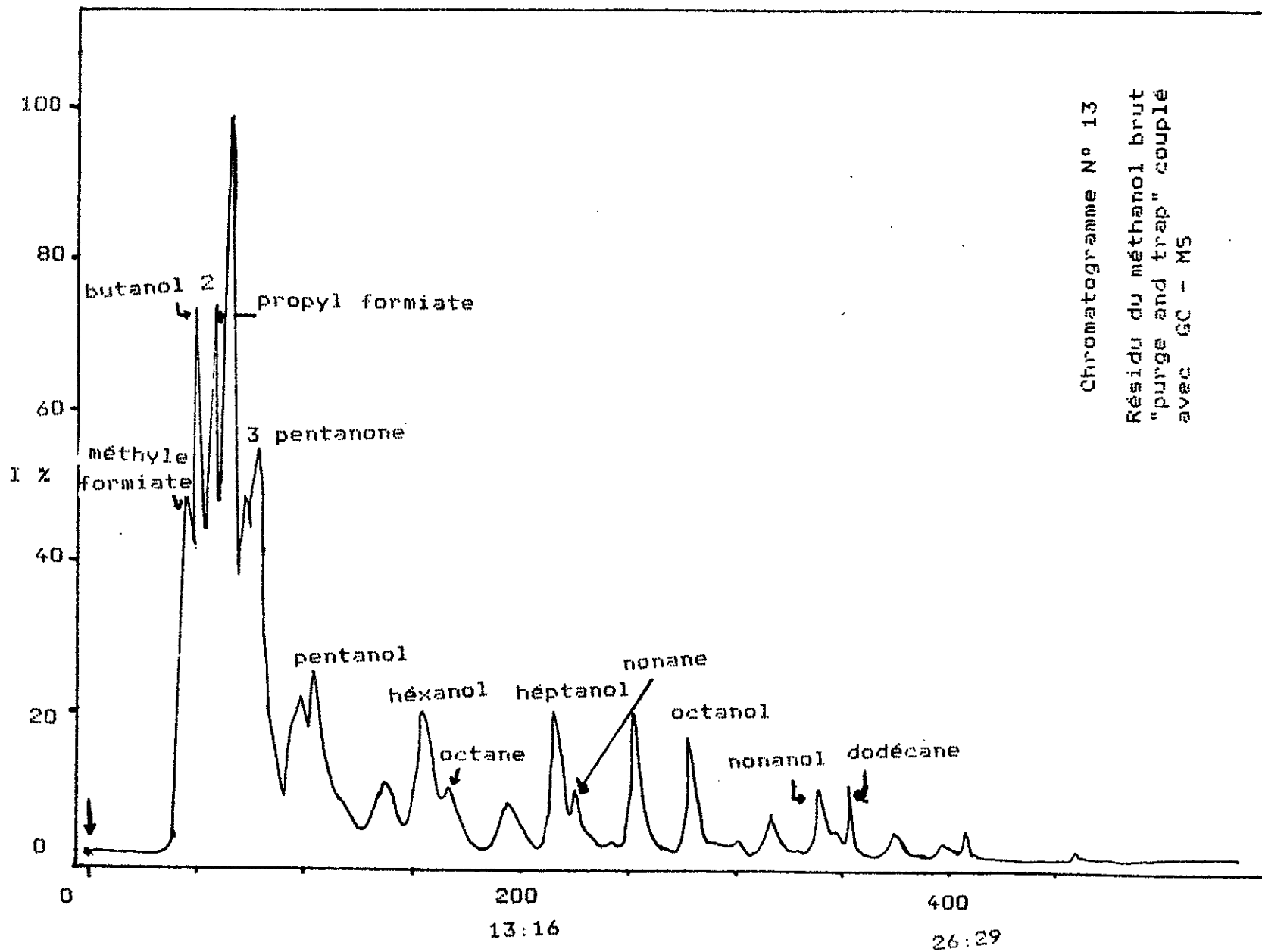
#### RESULTATS oooooooo

Le chromatogramme en courant ionique total , normalisé par rapport au pic de plus forte intensité , donné par le spectre de masse couplé à un ordinateur présente vingt deux pics . (Voir chromatogramme N° 13) .

Les impuretés ont été identifiées en comparant , d'une part les spectres de masse et les valeurs m/e des solutés à ceux donnés dans la littérature [ 64,65 ], et d'autre part en comparant les indices de Kovats avec ceux rapportés dans la littérature pour la colonne Capillaire OV 101 [ 65 ] .

Il est à noter que la phase stationnaire CP SIL5 CB est une méthylsilicone ( 100 % méthyle ) [ 73 ] . Elle a la même polarité ( selon Mc Reynolds ) que la phase stationnaire OV 101 . L'ordre d'élu-tion des solutés sur ces deux phases est donc semblable .

TIC



Seules douze impuretés présentent des spectres de masse complets ( pic moléculaire compris ) , et ont pu être identifiés de façon sûre. A titre d'exemple, nous donnons le spectre de masse du n-nonanol (page 124) . ( Voir Tableau VI 1 ) .

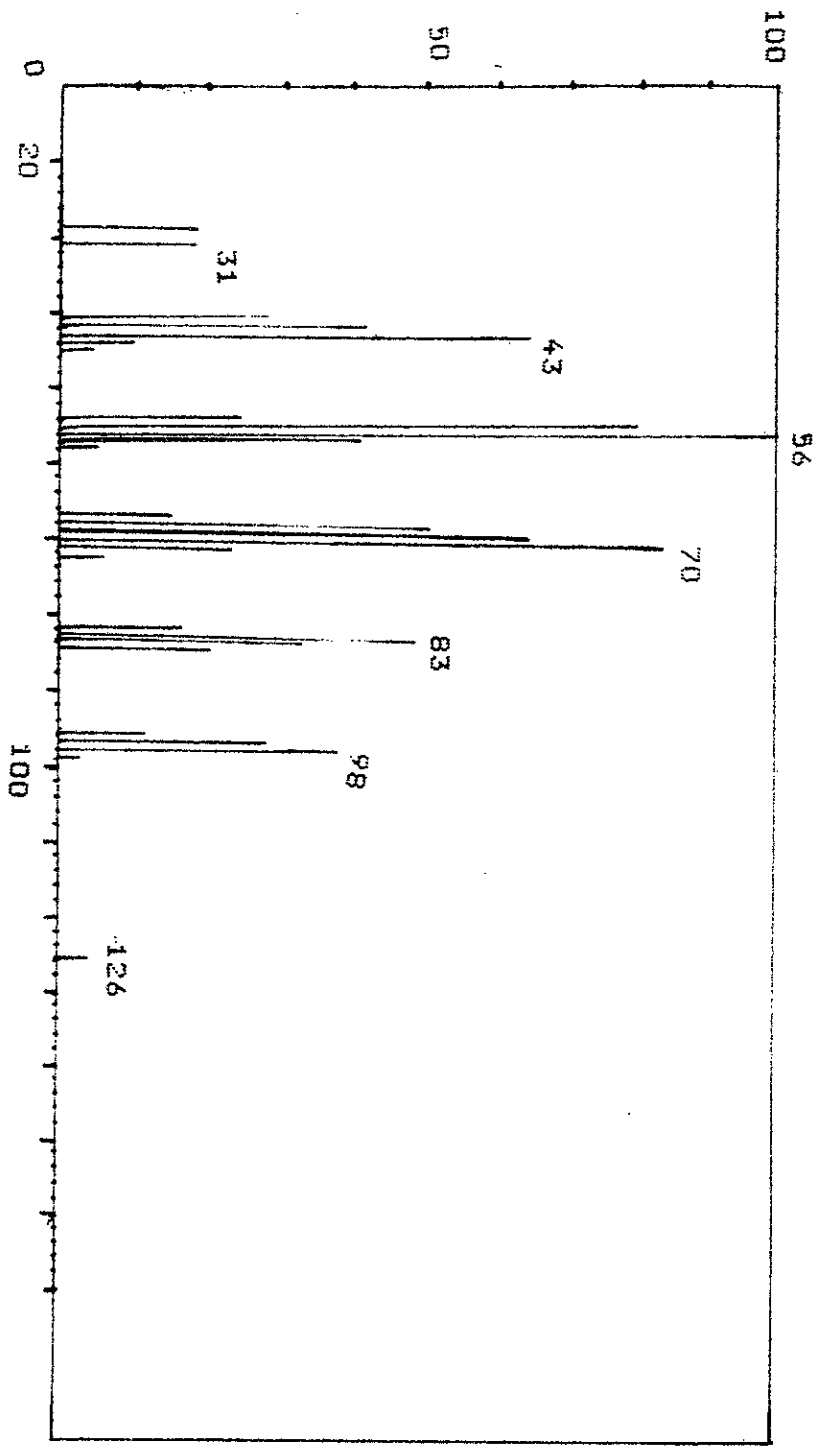
TABLEAU VI 1

Impuretés identifiées dans le résidu du méthanol brut par couplage GC - MS après préconcentration par la méthode dite du " purge and trap " .

Impuretés	tr (min)	Indi ce Kova ts	Impuretés	tr (min)	Indi ce Kova ts
Z1 : Méthyle formiate	3,21	--	Z12: Non identifié	11,73	--
Z2 : Butanol-2	3,81	586	Z13: Non identifié	13,06	--
Z3 : Propyl formiate	4,01	606	Z14 : Héptanol-1	14,51	957
Z4 : Non identifié	4,53	--	Z15 : n-Nonane	15,18	900
Z5 : 3-pentanone	5,40	681	Z16: Non identifié	16,96	--
Z6 : Non identifié	6,58	--	Z17 : Octanol-1	19,68	1061
Z7 : Non identifié	6,85	--	Z18: Non identifié	21,15	--
Z8 : Pentanol-1	7,18	756	Z19 : Nonanol-1	22,71	1161
Z9 : Non identifié	9,31	--	Z20 : n-Dodécane	23,65	1200
Z10 : Héxanol-1	10,48	858	Z21: Non identifié	25,03	--
Z11 : n-Octane	11,28	800	Z22: Non identifié	27,28	--

Nous constatons une inversion d'ordre d'éluion de deux solutés sur la colonne capillaire CP SIL 5CB par rapport à la phase stationnaire OV 101 : l'héxanol est élué avant le n-octane et l'héptanol est élué avant le n-nonane sur la phase stationnaire CP SIL 5CB.

Spectre de masse du  
n nonanol CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>OH



Ceci résulte du fait que cette dernière soit moins polaire que l'OV 101 .

## CONCLUSION

La méthode de préconcentration par le "purge and trap" couplée à la spectrométrie de masse s'est révélée être un outil analytique puissant dans le cas précis du méthanol brut par suite de la forte concentration en eau (20 %) contenue dans ce dernier .

Par cette méthode , le résidu du méthanol brut évaporé a montré la présence d'impuretés organiques telles que:propyl formiate, 3 pentanone,n-héptanol,n-octanol et n-nonanol alors que ces dernières n'avaient pas été mises en évidence par le couplage GC - MS seul .

PARTIE EXPERIMENTALE  
=====

1 ° ) ANALYSE DES DIFFERENTS ECHANTILLONS DU METHANOL  
oooooooo ooo ooooooooooooo ooooooooooooo oo ooooooooo  
PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE VAPEUR  
ooo oooooooooooooooo oo oooooo oooooo

a ) Sur colonne Capillaire Carbowax 20 M .

Le chromatographe Hewlett Packard N° 18762A équipé d'un détecteur à ionisation de flamme est utilisé .

Les conditions opératoires sont :

Température du four : 80° C ; débit optimal du gaz vecteur

Hélium : 0,7 ml/min ; Volume injecté : 0,2 microlitre ;

Atténuation \* range: 1\*1 ; Débit de la fuite : 30 ml/min ;

Température de détecteur et de l'injecteur : 200° C ;

Vitesse de déroulement du papier : 0,25 inch/min .

b ) Sur colonne Capillaire SE 30 .

Les conditions opératoires sont :

Longueur de la colonne : 39,7 m ; Diamètre interne : 0,44 mm

Débit optimal du gaz vecteur déterminé par la courbe de Van

Deempter : 1,1 ml/min ; Débit de la fuite : 30 ml/min ;

Température de l'injecteur : 220° C ; Température du détec-

teur : 250° C ; Température initiale de la colonne : 60° C ;

Programmation : 4° C/min ; Température finale : 250° C ;

Atténuation\*range : 10\*64 ; Volume injecté : 0,2 microlitre

Vitesse de déroulement du papier : 10 mm/min .

2 ° ) ANALYSE DES DIFFERENTS ECHANTILLONS DU METHANOL PAR  
 CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE COUPLEE A LA  
 SPECTROMETRIE DE MASSE

Analyse GC -MS :

Un chromatographe en phase gazeuse Perkin Elmer Sigma 3B ,  
 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme est couplé à un spé-  
 ctromètre de masse VG 70 - 70F à basse résolution .

Les conditions chromatographiques sont :

Une colonne Capillaire imprégnée de phase stationnaire  
 CPWAX 51 , (équivalente à une Cabowax 20 M ) ; Longueur de la  
 colonne : 50 m ; Température initiale 60° C pendant 12 min ,  
 puis programmation à raison de 4° C/min ; Température

finale : 150° C pendant 30 min .  
 60° C ---- / 12 min  
 /----150° C / 30 min  
 / 4° C/min

Température de l'injecteur et du détecteur : 250° C ;

Pression du gaz vecteur (Hélium) : 25 psi ; Volume injecté :  
 1 microlitre ; Débit de la fuite : 50 ml/min .

Les conditions opératoires du spectre de masse sont :

Température de la source : 200° C ; Le courant d'émission :  
 100 micro-ampère ; Énergie d'ionisation (Impact électronique):  
 70 eV .



3 ° ) ANALYSE DES ECHANTILLONS DE METHANOL  
○○○○○○ ○○○ ○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○  
SUR COLONNE REMPLIE ( D-SORBITOL )  
○○○ ○○○○○○ ○○○○○○ ○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○

Préparation de la colonne chromatographique :

-----

33 g de D-Sorbitol sont dissous dans 300 ml de méthanol "pour analyse" commercialisé par la société FLUKA .

67 g de chromosorb P "acid washed" 80-100 mesh sont ajoutés à la solution de D-Sorbitol .

Le mélange est chauffé dans un bain marie maintenu sous agitation . Quand la majeure partie du méthanol est évaporée, on termine l'élimination du méthanol restant à l'aide d'un évaporateur rotatif thermostaté à 50° C durant 4 heures .

La phase stationnaire étant séchée , la colonne normale est remplie sous vide, puis conditionnée sous "azote" durant une journée à 130° C .

Les conditions opératoires sont :

Un chromatographe PYE UNICAN série 304 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme est utilisé .

Longueur de la colonne : 1,5 m ; Diamètre interne : 3 mm

Masse de garnissage : 12,4 g ; Température isotherme de la

colonne : 100 ° C ; Température de l'injecteur et du détec-

teur : 150° C ; Débit du gaz vecteur azote : 10,2 ml/min ;

Vitesse de déroulement du papier : 10 mm/min ; Atténuation\*

range : 10\*8 ; Volume injecté : 1 microlitre ; Les temps

de rétention et les surfaces relatives des pics sont donnés

par un intégrateur Hewlett Packard N° 3390A .

4° ) ANALYSE DE LA FRACTION " RESIDU DU METHANOL BRUT "  
PAR COUPLAGE GC-MS APRES PRECONCENTRATION PAR  
LA METHODE DITE DU " PURGE AND TRAP "

Conditions opératoires :

Un appareil " purge and trap sampler " Hewlett Packard modèle 7675A est relié à un chromatographe en phase gazeuse Hewlett Packard 5710A . Ce dernier étant couplé à un spectromètre de masse VG 305F à basse résolution .

1° ) Conditions opératoires dans la partie  
" purge and trap sampler "

L'opération du purge and trap est effectuée en 4 étapes :

La première étape ou " prépurge " : Le Tenax GC est refroidi à la température ambiante durant 3 minutes .

La deuxième étape ou " purge and trap " : L'échantillon traverse l'adsorbant sous un débit d'hélium de 27 ml/min . Les solutés sont piégés entre les particules de l'adsorbant ( durée 8 min ) .

La troisième étape ou " désorption thermique " : Les composés piégés sont thermiquement désorbés , puis transférés vers la colonne GC . La température de désorption est de 200°C (durée : 20 min) .

La quatrième étape ou " ventilation " : La température de désorption est augmentée de 50°C afin de nettoyer l'adsorbant Tenax GC .  
Volume de l'échantillon injecté : 6 ml .

2 ° ) Conditions opératoires dans la partie  
chromatographie en phase gazeuse

La colonne Capillaire est imprégnée de phase stationnaire CP SIL5 CB . Longueur de la colonne : 50 m ; Température du four : isotherme à 50° C pendant 4 min puis programmation de température à raison de 4°C/min jusqu'à 170°C ; enfin isotherme durant 32 min. Température de l'injecteur et du détecteur : 250° C ; Pression d'entrée du gaz vecteur: 1,8 bar ; Le mode de l'injection "split": 1/90 .

3° ) Conditions opératoires du spectromètre de masse

Température de la source : 200°C ; Courant d'émission : 100 micro-ampère ; Énergie d'ionisation (Impact électronique) : 70 eV .

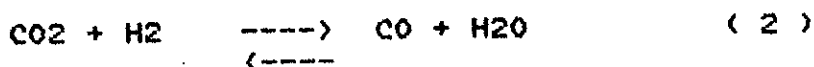
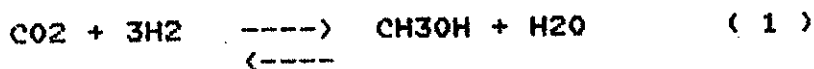
CHAPITRE V

ANALYSES DE L'EAU DANS LE METHANOL  
ET DE LA FRACTION DES ALCOOLS LOURDS

ANALYSE DE L'EAU DANS LE METHANOL D'ARZEW  
 oooooo oo ooooo oooo oo oooooo oooooo

L'eau est l'impureté dont la teneur est la plus importante dans le méthanol .

Elle est produite lors des deux réactions suivantes :



Le dioxyde de carbone étant formé à la suite de la réaction d'oxydation du méthane ( fabrication du gaz de synthèse  $\text{CO} + \text{CO}_2$  )

En général le pourcentage pondéral en eau dans le méthanol brut est de l'ordre de 20 % . (Voir Chapitre I).

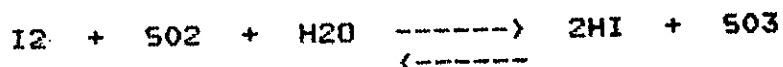
Les échantillons analysés sont : le méthanol brut, le méthanol raffiné à vieux catalyseur, le méthanol raffiné à catalyseur récent et le méthanol Merck "pour analyse" qui sert de témoin ( le pourcentage pondéral en eau indiqué sur le flacon de stockage étant % max = 0,05 % ) .

Le dosage de l'eau dans les différents échantillons de méthanol a été effectué par deux méthodes différentes : méthode de KARL FISCHER et par chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur à conductivité thermique TCD ( méthode des ajouts et extrapolation [ 71 ] ) .

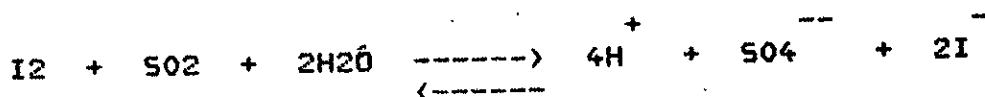
1 ° ) METHODE DE KARL FISCHER  
 ○○○○○○○ ○○ ○○○○ ○○○○○○

Le principe de cette méthode s'appuie sur la réaction quantitative et pratiquement instantanée de l'eau avec le réactif de KARL FISCHER qui est une solution commerciale, composée d'iode, d'anhydride sulfureux, d'alcool méthylique et de pyridine.

En présence d'eau, l'anhydride sulfureux est oxydé par l'iode en anhydride et en acide sulfuriques.

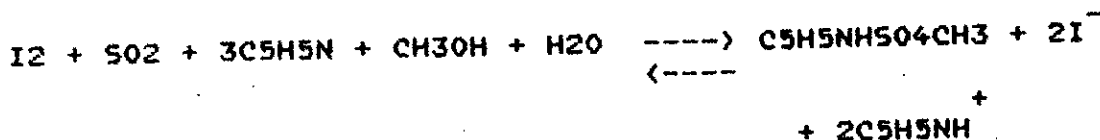


ou



Afin de déplacer l'équilibre vers la droite, on ajoute de la pyridine qui neutralise l'acide libéré. On utilise comme solvant le méthanol qui remplace l'eau mole à mole.

La réaction véritable est :



Pour ce dosage ,on aura recours à la méthode " dead - stop " pour déterminer le point de fin de réaction . Cette détermination a lieu en appliquant une tension continue constante sur une électrode double de platine plongée dans la solution à titrer et en mesurant la variation de l'intensité du courant pendant le dosage ( Ampérométrie ) .

Les résultats de cette méthode sont compilés dans le Tableau V 1 .

TABLEAU V 1

Echantillons	Méthanol Merck pour analyse	Méthanol raffiné à vieux catalyseur	Méthanol raffiné à catalyseur récent	Méthanol brut
% massique de l'eau dans l'échantillon	0,046	0,066	0,090	23,350

2 ° ) METHODE DES AJOUTS ET EXTRAPOLATION  
 ooooooo ooo oooooo oo ooooooooooooo

( Chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur à conductivité thermique et sur un support solide porapack Q 80 - 100 mesh [ 71,72 ] )

L'eau est éluée avant le méthanol.Ces deux produits ont pour temps de rétention respectivement 0,98 min et 2,32 min.(Voir Chromatogramme N° 14).

Description de la méthode :

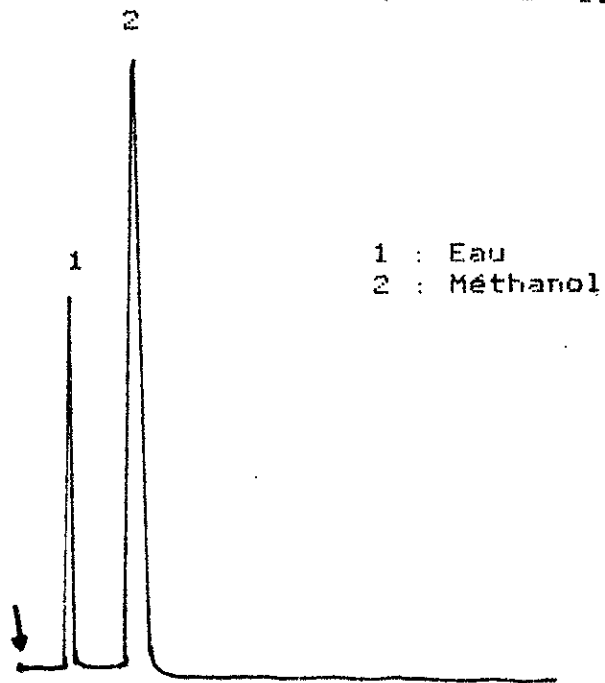
Des quantités d'eau connues (Pi) exprimées en pourcentage pondéral sont ajoutées au méthanol dont la concentration en eau est à déterminer .

Chromatogramme N° 14

Méthanol brut  
Support Porapak Q

Détecteur à conductivité  
thermique

Température 110° C





On trace la courbe  $h = f(P_i)$  où  $h$  est la hauteur du pic de l'eau et  $P_i$  le pourcentage massique de l'eau ajoutée. Le graphe obtenu est une droite du type  $y = ax + b$ . L'extrapolation de la droite pour  $h = 0$  (intersection avec l'axe des abscisses) donne la concentration initiale en eau dans l'échantillon de méthanol.

Exemple de calcul du pourcentage d'eau (massique) ajouté :

$P_i$  ajouté = 0,05 % .

La solution doit être formée de 99,95 g de méthanol et de 0,05 g d'eau. La densité du méthanol étant égale à 0,792 .

99,95 g de méthanol occupent un volume de 126,199 cm<sup>3</sup>  
0,05 g d'eau occupent un volume de 0,05 cm<sup>3</sup> d'eau (50 microlitres).  
Donc, à 126 ml + 199 microlitres de méthanol on ajoute 50 microlitres d'eau pour préparer une solution à 0,05 % en eau .

Il est à noter que les volumes exprimés en ml sont mesurés à l'aide d'une éprouvette de 100 ml et ceux exprimés en microlitre sont mesurés à l'aide d'une seringue Hamilton de 5000 microlitres.

Pour évaluer la reproductibilité de la réponse du catharomètre les analyses sont répétées 3 fois et la moyenne des mesures est utilisée pour le tracé du graphe  $h$  (mm) =  $f(P_i)$  .

Les résultats obtenus lors de l'analyse des 3 méthanol : Merck, raffiné à vieux catalyseur et raffiné à catalyseur récent sont reportés dans le Tableau V 2. Ceux du méthanol brut sont compilés dans le Tableau V 3 .

TABLEAU V 2

% en eau massique	Hauteur du pic de l'eau mm		
	Méthanol Merck	Méthanol raffiné à vieux catalyseur	Méthanol raffiné à catalyseur récent
0,05	3,5	5	6,5
0,1	5,5	7,5	8,5
0,2	8,5	11	13,5
0,3	13	15,5	17
0,4	16,5	18,5	22,5
0,5	20	20	25,5

TABLEAU V 3

% en eau massique	10	15	20	25	30
Hauteur du pic de l'eau (mm)	49	55,5	64	69,5	77

L'extrapolation des tracés des droites obtenues permet de déterminer graphiquement, pour la valeur  $h = 0$ , la teneur initiale en eau dans chaque échantillon : méthanol Merck , méthanol raffiné à vieux catalyseur, méthanol raffiné à catalyseur récent et méthanol brut. (Voir Figures V 1 et V 2). Le Tableau V 4 regroupe ces résultats

TABLEAU V 4

Echantillons	Méthanol Merck pour analyse	Méthanol raffiné à vieux ca talyseur	Méthanol raffiné à catalyseur récent	Méthanol brut
% massique de l'eau	0,05	0,078	0,1	24

hauteur du pic  
h (mm)

Figure V 1

Analyse de l'eau dans les différents  
échantillons de méthanol

- \* Méthanol Merck
- Méthanol raffiné à catalyseur récent
- + Méthanol raffiné à vieux catalyseur

Support Porapak Q

Détecteur à conductivité  
thermique

Température 110° C

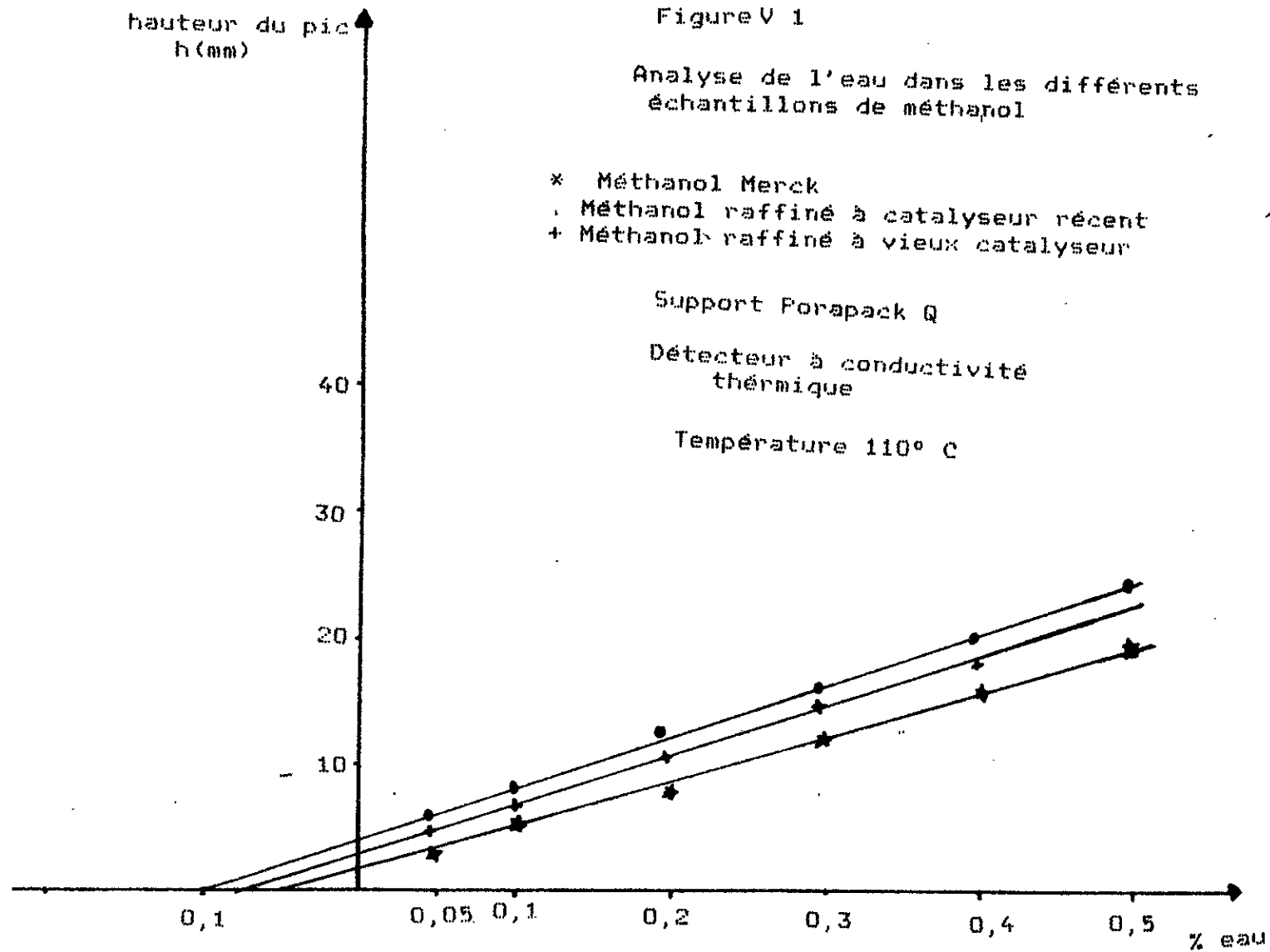
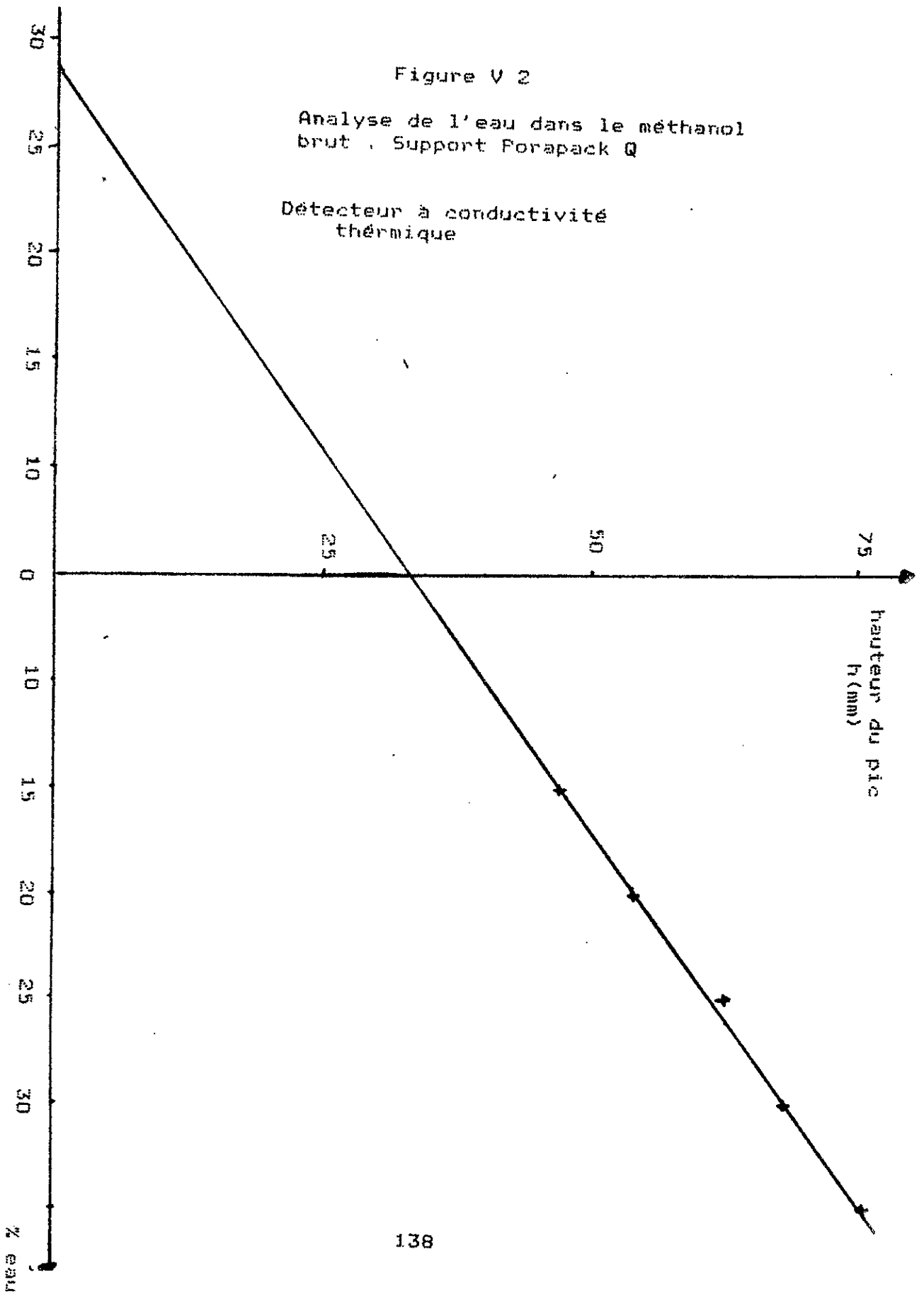


Figure V 2

Analyse de l'eau dans le méthanol  
brut . Support Porapak Q

Détecteur à conductivité  
thermique



Il est à noter que , le pourcentage en eau dans le méthanol raffiné à catalyseur récent est légèrement plus élevée que celui trouvé dans le méthanol à vieux catalyseur .

Conclusion :  
-----

Nous constatons que :

1 ) Les résultats donnés par les deux méthodes ( la méthode de Karl Fischer et la méthode des ajouts et extrapolation ) sont concordants . Ceux déterminés par la méthode des ajouts et extrapolation sont d'un ordre plus élevé dans les 4 échantillons ; ceci s'explique par les erreurs dues à la manipulation des concentrations en très faibles proportions ( ajouts de l'eau de l'ordre du microlitre ) .

2 ) Le vieillissement du catalyseur n'a pas d'effet sur le pourcentage d'eau dans le méthanol raffiné, car l'eau n'est pas un produit secondaire, mais un produit de la réaction de base dans la synthèse du méthanol et de la réaction de conversion du dioxyde de carbone en monoxyde de carbone ( 1 ) et ( 2 ) , le gaz CO<sub>2</sub> étant obtenu lors de la préparation du gaz de synthèse de méthanol (CO + CO<sub>2</sub>) à partir du reformage du gaz naturel. (Voir Chapitre I).

Donc, plus la proportion de CO<sub>2</sub> augmente dans le gaz de synthèse , plus le pourcentage d'eau augmente, alors que le vieillissement du catalyseur favorise la formation de réactions secondaires déjà énoncées dans le Chapitre I .

C'est le procédé de raffinage du méthanol ( distillation sur deux colonnes ) qui confère au produit final un pourcentage en eau inférieur ou égal à 0,1 % .

3 ) La teneur en eau dans le méthanol algérien est plus élevée que dans le méthanol Merck .

ANALYSE DES " ALCOOLS LOURDS " EN CHROMATOGRAPHIE  
.....  
EN PHASE GAZEUSE  
.....

La fraction " alcools lourds " est la première fraction liquide éliminée lors du raffinage du méthanol algérien . Elle est extraite à partir du septième plateau de la deuxième colonne de distillation . Elle comprend un maximum d'impuretés : alcools supérieurs au méthanol et l'eau .

Dosage de l'eau :

Le dosage de l'eau dans cette fraction a été effectué par la méthode de Karl Fischer .

Un volume (moyenne de trois dosages) égal à 20,95 ml du réactif de Karl Fischer dont le titre est de 4,79 mg d'eau/ml , a été nécessaire pour le dosage de 0,5 ml de la fraction des alcools lourds .

Comme la densité d'eau est = 1

0,5 ml d'alcools lourds	contiennent		-3	
	----->	4,79*20,95*10		ml d'eau
donc 100 ml	----->		x	

$$x = \frac{100 \times 4,79 \times 20,95 \times 10^{-3}}{0,5} = 20 \% \text{ V/V} .$$

Le pourcentage volumique en eau dans la fraction des alcools lourds est de 20 % ( V/V ) .

#### IDENTIFICATION DES ALCOOOLS oooooooooooooo ooo oooooooooo

L'analyse des alcools lourds a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse sur une colonne capillaire imprégnée de Carbowax 20 M en isotherme à 60° C et pour un débit optimal de la colonne de 0,7 ml/min .

#### Résultats : -----

Le chromatogramme des alcools lourds présente 4 pics. Le pic le plus important est celui du méthanol, les trois autres pics Y'1 Y'2 , Y'3 sont relativement importants . Ces 4 alcools ont pour temps de rétention respectivement 8,29 min (méthanol) ; 9,32 min ; 9,46 min ; 10,31 min . (Voir chromatogramme N° 15) .

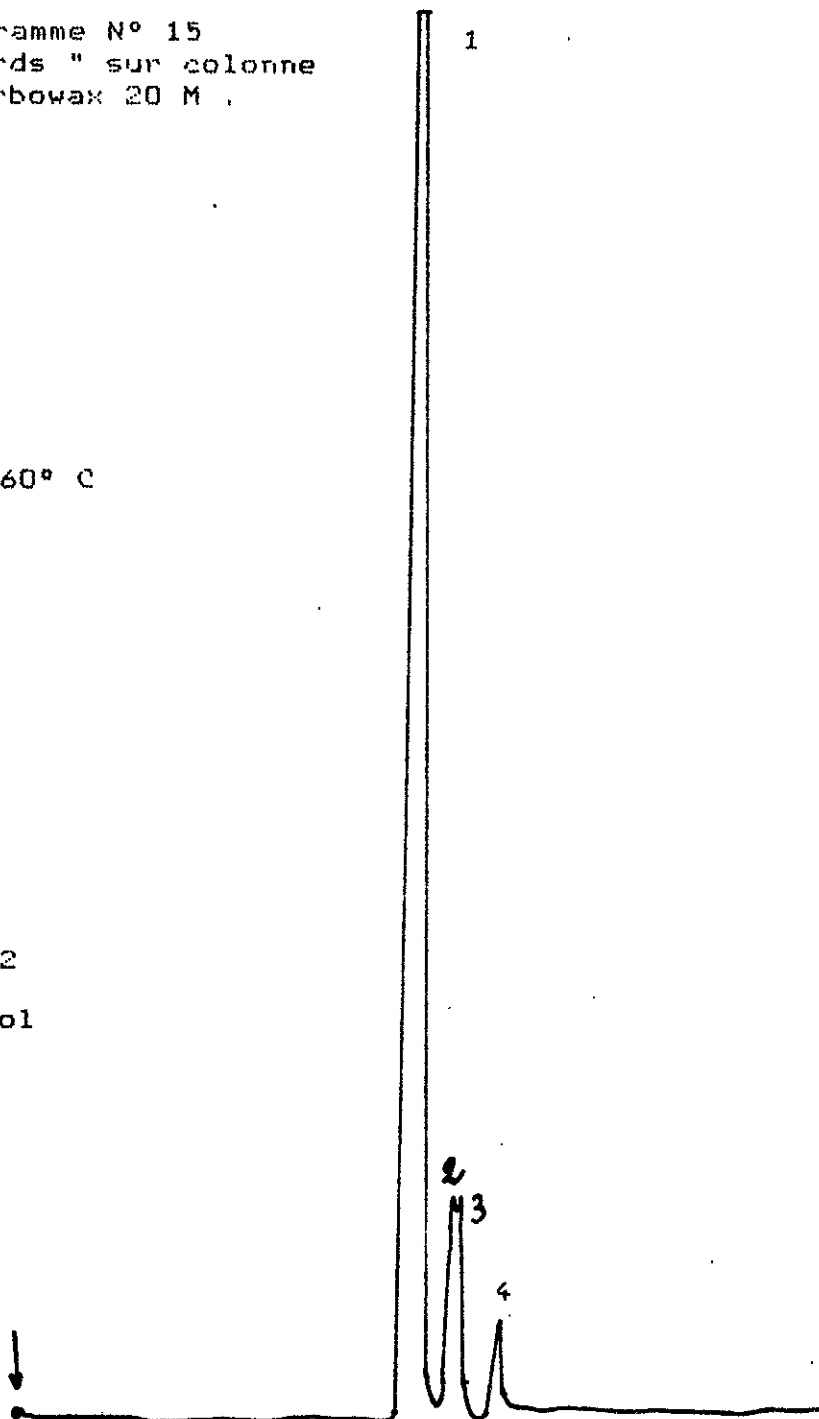
L'ordre d'éluion des solutés sur la phase stationnaire Carbowax 20 M , ayant été déjà établi ( Voir Tableau IV 6 Chapitre IV ) , nous injectons uniquement les solutés qui sont élués après le méthanol et qui sont compris dans l'intervalle d'éluion des impuretés .

Soupçonnant le butanol - 2 , le n-propanol et l'isobutanol comme impuretés , un mélange synthétique constitué de 92 ml de méthanol , de 3 ml d'isobutanol , de 2 ml de butanol-2 et de 3 ml de n-propanol est préparé . Une séparation identique à celle de l'échantillon des alcools lourds est obtenue . (Voir chromatogramme N° 16) .

Chromatogramme N° 15  
" Alcools lourds " sur colonne  
capillaire Carbowax 20 M .

Température 60° C

- 1 : Méthanol
- 2 : Butanol-2
- 3 : Propanol
- 4 : Isobutanol

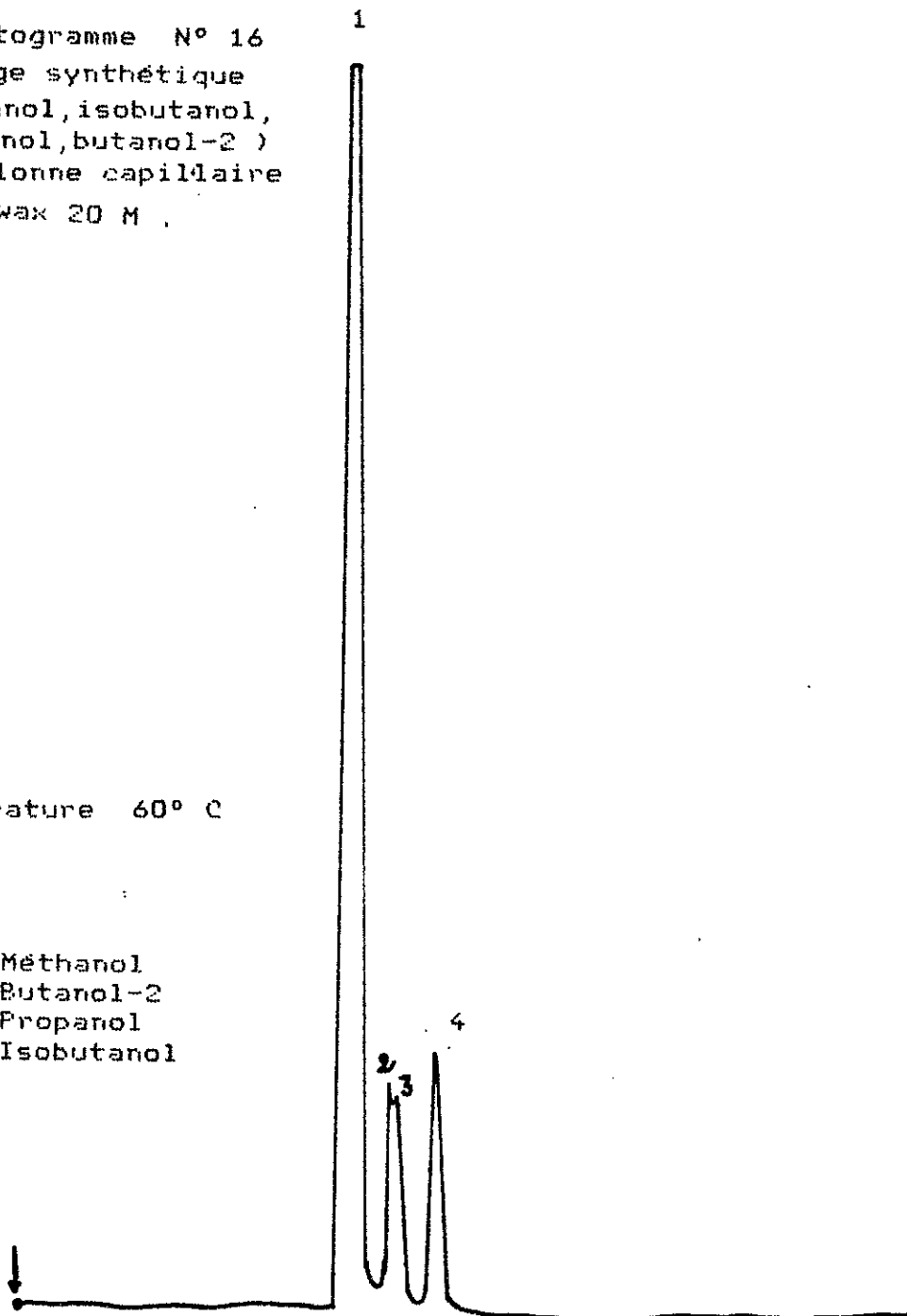




Chromatogramme N° 16  
Mélange synthétique  
( méthanol, isobutanol,  
propanol, butanol-2 )  
sur colonne capillaire  
Carbowax 20 M .

Température 60° C

- 1 : Méthanol
- 2 : Butanol-2
- 3 : Propanol
- 4 : Isobutanol



Les impuretés ont été identifiées sur cette colonne par des temps de rétention nets relatifs à celui de l'acétone qui a été ajouté en faible quantités pour ces calculs. (Voir Tableau V 5) .

TABLEAU V 5

Alcools lourds				Mélange synthétique			
Produits	tr (min)	* t'r (min)	K	Produits	tr (min)	t'r (min)	K
Acétone	8,03	0,43	1	Acétone	8,00	0,40	1
Méthanol	8,29	0,69	1,6	Méthanol	8,24	0,64	1,6
Y'1	9,32	1,72	4,0	Butanol-2	9,27	1,67	4,1
Y'2	9,46	1,86	4,3	Propanol	9,38	1,78	4,4
Y'3	10,31	2,71	6,3	Isobutanol	10,21	2,61	6,5

$K = t'r \text{ rel} / t'r \text{ acét.}$

\*  $t = t_{M \text{ CH}_4} = 7,60 \text{ min.}$

On remarque une hausse de 3 à 10 % des temps de rétention des pics dans l'échantillon des "alcools lourds". Ceci est dû à l'effet de l'eau qui, en fort pourcentage (20 % V/V), augmente la polarité d'une colonne moyennement polaire comme la Carbowax 20 M et qui retiendra donc davantage les solutés polaires [ 62 ] .

Pour confirmer les résultats ci-dessus, l'analyse a été également effectuée sur une colonne normale remplie de D-Sorbitol. Les conditions chromatographiques sont identiques à celles utilisées

lors de l'analyse des différents échantillons de méthanol sur cette même phase. Seuls la sensibilité du détecteur et le volume injecté de l'échantillon ont été réduits parce que la concentration des impuretés est beaucoup plus importante dans la fraction " alcools lourds " .

Le chromatogramme obtenu présente également dans ce cas 3 pics en plus du pic (important) du méthanol dont les temps de rétention sont 4,8 min ; 6,3 min et 7 min .

Les temps de rétention des solutés élués avant le méthanol , sur la phase D-Sorbitol ayant été déjà déterminés .(Voir Tableau IV 11) .

Les 3 impuretés ont été identifiées par la méthode des ajouts Elles correspondent respectivement au butanol-2 , l'isobutanol et le n-propanol .(Voir Tableau IV 11) .

On remarque dans ce cas , que les temps de rétention n'ont pas été affectés par l'effet de l'eau car la colonne utilisée n'est pas une colonne capillaire .(Voir chromatogramme N° 17) .

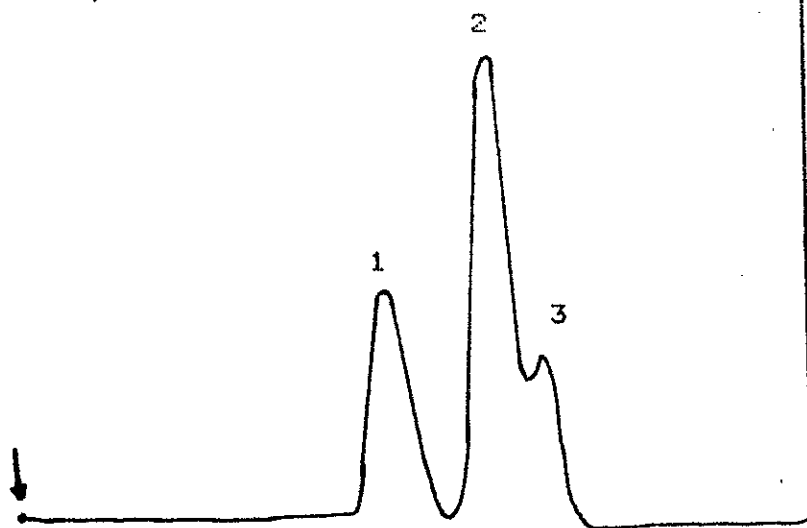
Chromatogramme N° 17

Fraction des alcools lourds  
phase stationnaire D-Sorbitol

Méthanol

- |                |              |
|----------------|--------------|
| 1 : Butanol 2  | tr = 4,8 min |
| 2 : Isobutanol | tr = 6,3 min |
| 3 : Propanol   | tr = 7 min   |

Température 100° C



PARTIE EXPERIMENTALE  
\*\*\*\*\*

1 ° ) ANALYSE DE L'EAU PAR LA METHODE  
\*\*\*\*\*  
DES AJOUTS ET EXTRAPOLATION  
\*\*\* \*\*\*\*\*

Un chromatographe en phase gazeuse Hewlett Packard N° 5705A équipé d'un détecteur à conductivité thermique est utilisé . Une colonne normale en acier inoxydable remplie d'un support solide Porapak Q (80-100 mesh) de longueur : 1,5 m ; Diamètre interne : 3 mm ; Température de la colonne : 110° C ; Température du détecteur : 150° C ; Température de l'injecteur : 200° C ; Courant du filament : 100 mA ; Débit d'Hélium : 30 ml/min ; Atténuation : 16  
Volume injecté : 0,1 microlitre .

Pour avoir des résultats reproductibles , la colonne a été conditionnée à 200° C pendant une journée sous un débit d'hélium de 30 ml/min .

2 ° ) ANALYSE DES ALCOOLS LOURDS EN C P V  
\*\*\*\*\*

1 ° ) Sur colonne Capillaire imprégnée de phase  
-----  
stationnaire Carbowax 20 M .  
-----

Conditions opératoires :

Chromatographe Hewlett Packard N° 5705A équipé d'un détecteur à ionisation de flamme .

Colonne en verre : Longueur : 32 m ; Diamètre : 0,44 mm ; Température isotherme à 60°C ; Débit du gaz vecteur Hélium : 0,7 ml/min ; Température de l'injecteur et du détecteur : 200° C ; Volume injecté : 0,2 microlitre ; Débit de la fuite : 25 ml/min ; Vitesse de déroulement du papier : 0,25 inch/min ; Atténuation \* range : 10 \* 16 .

2 ° ) Sur colonne normale remplie de phase stationnaire  
D-Sorbitol imprégnée par le support chromosorb P  
( 33 % D-Sorbitol , 67 % Chromosorb P )

Un chromatographe FVE UNICAM Série 304 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme est utilisé .

Colonne : Longueur : 1,5 m ; Diamètre interne : 3 mm ; Masse de garnissage : 12,4 g ; Température isotherme : 100° C ; Température de l'injecteur et du détecteur : 150° C ; Débit du gaz vecteur "Azote" : 10,2 ml/min ; Vitesse de déroulement du papier : 10 mm/min ; Atténuation\*range : 10 \* 64 ; Volume injecté : 0,4 microlitre .

**CONCLUSION**

## CONCLUSION

La synthèse du méthanol au complexe de méthanol et des résines synthétiques de la SONATRACH d'ARZEW s'inscrit comme une valorisation du gaz naturel algérien .

La production actuelle est d'environ 12,5 tonnes/heure. Bien que le laboratoire de contrôle de l'unité de production effectue les tests et les analyses de routine (reproductibles dans notre laboratoire), la commercialisation du méthanol raffiné s'est toujours heurtée à l'absence d'une analyse fine des impuretés à l'état de traces contenues dans ce solvant, facteur qui s'est toujours repercuté sur l'indexation de son prix .

Aussi , ce travail constitue une contribution à la valorisation de ce produit d'exportation .

Trois types de fractions intervenant dans le procédé de fabrication ont été étudiés: méthanol brut, méthanol raffiné et les alcools lourds, recueillis respectivement: à la sortie du réacteur de synthèse, du 7 ième plateau et du 55 ième plateau de la deuxième colonne de distillation .



Les analyses ont été conduites par chromatographie en phase gazeuse seule et/ou après couplage avec le spectromètre de masse .

Les impuretés organiques ont été préconcentrées d'une part , par distillation (à la pression atmosphérique ou sous vide à l'aide d'un évaporateur rotatif) et d'autre part , par la méthode dite du " purge and trap " .

Pour la partie chromatographique, l'utilisation des temps de rétention relatifs ainsi que les indices de Kovats ont permis une meilleure approche dans l'identification .

Les colonnes capillaires Carbowax 20 M ( phase stationnaire moyennement polaire ) et SE 30 ( apolaire ) se sont avérées mal adaptées pour l'analyse des solutés polaires à l'état de traces dans le méthanol tels que les alcools, l'acétone parce que ces derniers étaient masqués par le massif du méthanol proprement dit .

L'utilisation d'une colonne remplie , la phase stationnaire étant le D-Sorbitol imprégnée de chromosorb P, a permis de contourner ce problème ; ce qui confirme le choix de cette phase retenu dans le protocole opératoire chromatographique à ARZEW. D'ailleurs une meilleure séparation des alcools lourds a été également observée sur cette phase .

Ainsi , à l'aide des techniques de piégeage et d'analyse citées ci-dessus , vingt quatre produits au total ont été décelés dans le méthanol brut parmi lesquels neuf restent encore présent dans le méthanol raffiné .

Le Tableau VI indique les différentes techniques d'analyse qui ont permis l'identification de chaque impureté .

TABLEAU VI

Impuretés	Préconcentration par "purge and trap" couplé à la spectrométrie de masse	Chromatographie en phase gazeuse seule après préconcentration par distillation ou évaporation			Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse après préconcentration par distillation ou évaporation
		Colonne capillaire Carbowax 20 M	Colonne capillaire SE 30	Colonne normale D-Sorbitol	
Méthyle éther	----	----	----	----	*
Méthyle formiate	*	*	----	*	*
n Octane	*	----	----	----	*
Acétone	----	----	----	*	*
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	----	----	----	----	*
Ethanol	----	----	----	*	*
Iso-propanol	----	----	----	*	*
Propanol	----	----	----	----	*
Décane	----	----	----	----	*
Méthyle 3 butanol 2	----	----	----	----	*
Isobutanol	----	----	----	*	*
Butanol	----	*	----	----	*
Undécane	----	----	----	----	*

TABLEAU VI ( Suite )

Impuretés	Préconcentration par "purge and trap" couplé à la spectrométrie de masse	Chromatographie en phase gazeuse seule après préconcentration par distillation ou évaporation			Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse après préconcentration par distillation ou évaporation
		Colonne capillaire Carbowax 20 M	Colonne capillaire SE 30	Colonne normale D-Sorbitol	
Méthyle	----	----	-----	----	*
2 butanol					
Pentanol	*	----	-----	----	*
nTridécano	----	----	-----	----	*
n Héxanol	*	----	-----	----	*
n Tétra- décane	----	----	*	----	*
n Penta- décane	----	----	-----	----	*
Propyl formiate	*	----	-----	----	----
3 Penta- none	*	----	-----	----	----
Héptanol	*	----	-----	----	----
Octanol	*	----	-----	----	----
Nonanol	*	----	-----	----	----

A partir de l'étude comparative du méthanol raffiné à vieux catalyseur et du méthanol raffiné à catalyseur récent nous déduisons que :

1 ° ) Les sous produits dans les deux échantillons sont qualitativement identiques , mais quantitativement différents .

2 ° ) Plus la durée de vie du catalyseur augmente , plus le taux des impuretés augmente .

L'analyse de l'eau dans le méthanol raffiné par la méthode électrochimique " Karl Fischer " et par la chromatographie en phase gazeuse ( catharomètre ) a montré que :

1 ° ) Le pourcentage en eau dans le méthanol raffiné est inférieur ou égal à 0,1 % .

2 ° ) Le vieillissement du catalyseur n'a pas d'effet sur le pourcentage en eau dans le méthanol raffiné .

L'analyse des autres impuretés minérales fera l'objet d'un prochain travail .

L'analyse des alcools lourds en chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire Carbowax 20 M et sur colonne normale D-Sorbitol , ainsi que l'analyse de l'eau par la méthode de " Karl Fischer " ont montré que les constituants essentiels de cette fraction sont : le méthanol , l'eau , le butanol-2 , le propanol et l'isobutanol .

L'analyse quantitative des impuretés, relativement importantes dans le méthanol, a été effectuée pour les solutés suivants: Acétone isopropanol et ethanol

L'analyse qualitative et quantitative des impuretés organiques contenues dans les méthanols " pour analyse " commercialisés par les sociétés MERCK et FLUKA nous a permis de conclure que le méthanol synthétisé à ARZEW contient un nombre plus élevé d'impuretés ( neuf au total ) et en plus grandes quantités .

Toutefois en dehors des analyses de laboratoires qui nécessitent un méthanol " ultra pur " , le méthanol synthétisé à ARZEW, dont la pureté est de 99,85 % , est recommandé pour la synthèse .

**ANNEXE**



Cette opération dure deux heures environ .

\* - Les deux extrémités de la colonne sont scellées à la flamme puis la colonne est conditionnée dans le four du chromatogramme à 300 ° C pendant 7 heures .

\* - Les deux bouts de la colonne sont alors décellés et à l'aide d'un courant d'azote ( durée une demie heure ) on chasse HCl et l'eau restant dans la colonne .

La colonne est prête à être désactivée .

2 ° ) Désactivation de la colonne capillaire  
par les polyéthylènes glycols ( P.E.G )

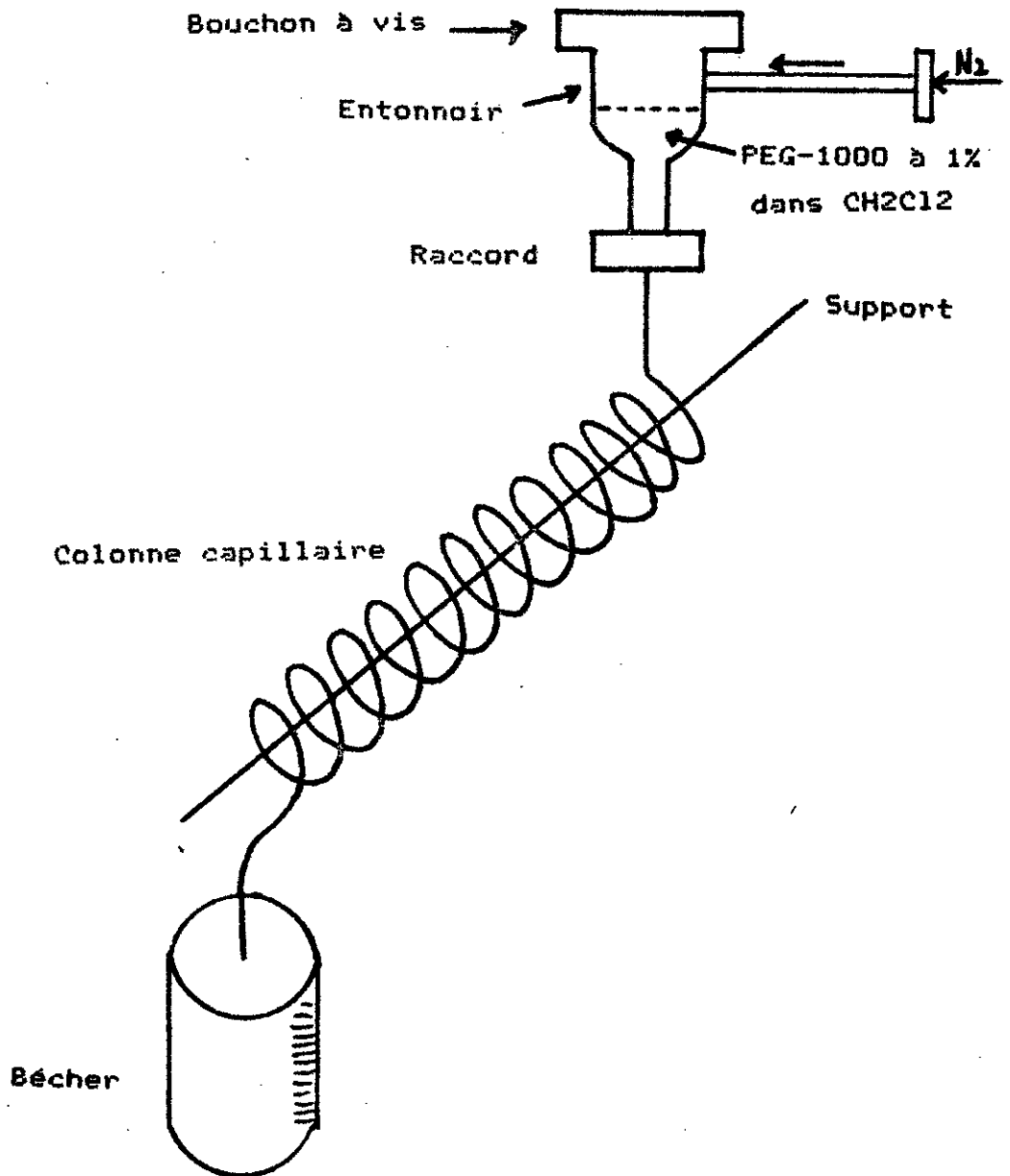
On prépare une solution de carbowax - 1000 à 1% dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

A l'aide du dispositif A , on fait passer un petit volume ( 10 cm<sup>3</sup> ) de cette solution dans la colonne par un faible courant d'azote ( une spire en 20 sec. ) . La poussée doit être lente pour que l'imprégnation soit efficace .

On laisse la colonne sécher sous ce même courant d'azote. Une extrémité de la colonne est alors branchée à l'injecteur durant 1 heure sous une faible pression d'azote (0,15 bar) et à une température de 280° C .

On retire la colonne et on la rince avec du chlorure de méthylène CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ( Volume = 20 ml ) à l'aide du dispositif A puis on la sèche sous courant d'azote .

# Dispositif A





### 3 ° ) Imprégnation du film de phase stationnaire

Le but de cette opération est la formation d'un film stationnaire sur la paroi interne du tube capillaire .

Le film doit être :

- \* - Fin .
- \* - Homogène : c'est à dire d'épaisseur constante tout le long de la colonne .
- \* - Stable dans le temps et à des températures élevées c'est à dire avec une bonne adhésion [ 61 ] .

#### a ) Méthode dynamique à l'index de mercure

On prépare une solution de carbowax 20 M à 12,5% dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . On met environ 1 cm<sup>3</sup> de la solution dans l'entonnoir ; quand toute la solution est aspirée dans la colonne , on ajoute 1 à 2 gouttes de mercure dans l'entonnoir . Cet index de mercure lamine le film de la solution . On obtient un film plus fin et plus visqueux, donc plus homogène et plus stable lorsque l'ensemble solution plus mercure aura été chassé du tube à vitesse constante par une faible pression d'azote ( 1 spire/min = 40 cm/min ) .

On augmente la pression d'azote afin de sécher la colonne . L'opération de séchage dure 4 à 5 heures .

On branche ensuite la colonne à l'injecteur pour son conditionnement sous gaz vecteur ( Hélium ) .

b ) Calcul des caractéristiques de la colonne

- Nombre de spires  $n = 80$
- Diamètre "d" des spires mesuré à l'aide d'un double décimètre aux deux extrémités, au milieu et à deux autres positions intermédiaires de la colonne

$$d_{\text{ moy }} = \frac{2 * 12,9 + 13 + 2 * 13,1}{5} = 13 \text{ cm} = 130 \text{ mm} .$$

$$d_{\text{ moyen de la spire }} d = 13 \text{ cm}$$

- La longueur de la colonne  $L_c$

$$L_c \text{ (m)} = \frac{\text{PI} * d \text{ (mm)}}{1000} * n$$

$$L_c \text{ (m)} = \frac{3,14 * 130}{1000} * 80 = 32,65 \text{ m}$$

$$L_c \text{ (m)} = 32,65 \text{ m}$$

- Diamètre interne de la colonne : Il est mesuré à l'aide de l'index de mercure , à partir de la longueur  $l$  et du poids  $P$  de ce dernier .

Le poids  $P$  permet d'obtenir le volume .

$$V \text{ (mm}^3\text{)} = \frac{P \text{ (mg)}}{13,56}$$

et comme

$$V \text{ (mm}^3\text{)} = l * s$$

l : longueur de l'index (mm)

s : section interne du tube (mm<sup>2</sup>)

$$V \text{ (mm}^3\text{)} = l * \text{PI} * r^2$$

$$d \text{ (mm)} = 2 * \sqrt{\frac{V \text{ (mm}^3\text{)}}{\text{PI} * l}}$$

On introduit le mercure à l'aide du dispositif A au moyen d'un courant d'azote .

Longueur de la colonne occupée par le "bouchon" de Hg=11,70cm

Le poids de Hg = 0,2568 g = 256,8 mg .

$$V \text{ (mm}^3\text{)} = \frac{256,8}{13,56} \text{ mg}$$

$$V = 18,938 \text{ mm}^3$$

d'ou

$$d \text{ (mm)} = 2 * \sqrt{\frac{18,938}{3,14 * 117}} = 2 * 0,227$$
$$= 0,45 \text{ mm}$$

$$\boxed{d \text{ interne (mm)} = 0,45 \text{ mm}}$$

Le rayon interne ( mm ) r = 0,22 mm .

# DETERMINATION DE LA H.E.P.T MINIMALE

oooooooooooo oo oo oooooooo oooooooo

Tracé de la courbe de Van Deemter  $h = f(\bar{u})$

où  $h$  = la hauteur équivalente à un plateau théorique

et  $\bar{u}$  = la vitesse du gaz vecteur (cm/s) =  $\frac{L_c \text{ (cm)}}{t_r \text{ (s)}}$

$t_r$  : Le temps de rétention non corrigé d'un gaz non retenu tel que le méthane

Le nombre de plateaux théoriques est donné par la relation suivante :

$$n = 16 * \left( \frac{d_r}{W} \right)^2 = 5,54 * \left( \frac{d_r}{l} \right)^2$$

où :

$d_r$  : distance de rétention non corrigée .

$W$  : largeur du pic à la base .

$l$  : largeur du pic à mi-hauteur .

La hauteur équivalente à un plateau théorique a pour valeur:

$$h \text{ (mm)} = \frac{L_c \text{ (mm)}}{n} = \frac{\text{longueur de la colonne (mm)}}{\text{nombre de plateaux théoriques}}$$

Pour ceci , on a pris un mélange d'alcane (décane , undécane et dodécane) ( C10 , C11 , C12 ) .

Les conditions opératoires sont les suivantes :

T° colonne : 90° C

T° injecteur : 150° C

T° détecteur : 150° C

Volume injecté : 0,2 ml

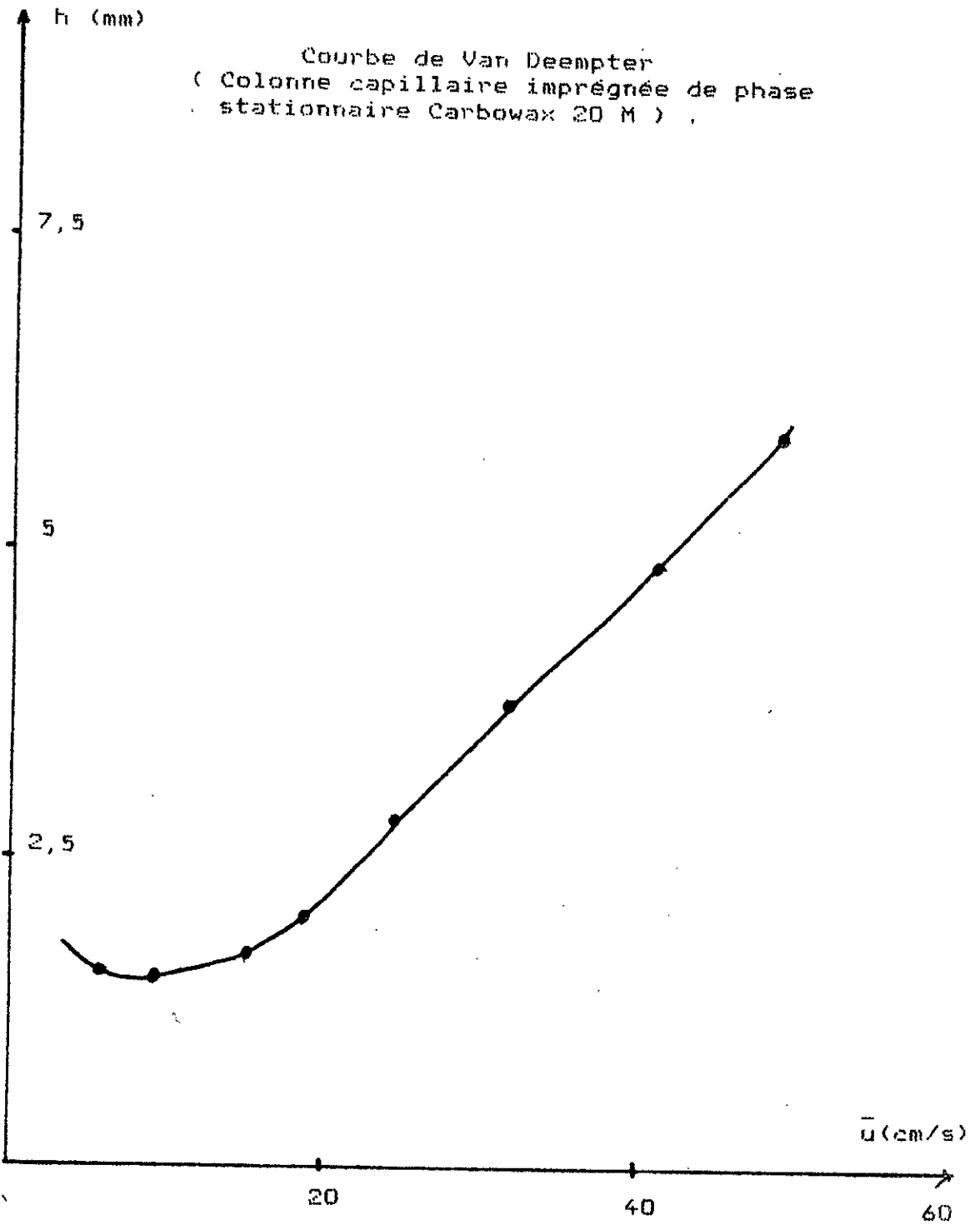
Le tracé de la courbe de Van Deemter est fait par rapport au undécane ( Figure Page 163 ) .

La hauteur équivalente à un plateau théorique minimale=1,2mm est obtenue pour  $\bar{u} = 7,2$  cm/s , ce qui correspond à un débit de gaz vecteur égal à 0,7 ml/min . Voir Tableau A1 .

TABLEAU A1

Tracé de la courbe : hauteur équivalente à un plateau  
théorique ( H.E.F.T) en fonction de la vitesse du gaz  
vecteur (  $\bar{u}$  ) .

Débit du gaz vecteur (ml/min)	tr (min)	Wh (min)	$\frac{tr}{Wh}$	$\frac{tr^2}{Wh}$	n	h (mm)	$\bar{u}$ (cm/s)
0,6	11,46	0,19	60,3	3638	20154	1,62	5,58
0,8	6,52	0,107	60,93	3713	20588	1,58	11,19
0,9	4,76	0,081	58,76	3453,3	19149	1,70	15,03
1,5	3,55	0,066	53,78	2893	16042	2,03	18,69
1,7	2,73	0,060	45,5	2070,25	11479	2,84	24,07
2,2	2,05	0,052	39,42	1554	8618	3,78	31,82
3,2	1,63	0,043	37,906	1436	7968	4,09	41,54
4,2	1,39	0,044	31,59	997,98	5534	5,89	49,47



- Pérméabilité

$$P \text{ (cm}^2\text{)} = \frac{r^2 \text{ (cm)}^2}{8} = \frac{(0,022 \text{ cm})^2}{8} = 6,05 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$$

$$= 605 \times 10^{-7} \text{ cm}^2$$

$$P \text{ (cm}^2\text{)} = 605 \times 10^{-7} \text{ cm}^2$$

- Facteur de capacité

$$K' = \frac{d'r}{d_a}$$

où

$d'r$  : distance de rétention réduite ( mesurée à partir du pic du méthane ) .

$d_a$  : distance de rétention du pic de l'air ou du méthane

Le facteur de capacité est déterminé par rapport à l'alcane n-C11 .

Temps de rétention moyen de trois injections de C11=9,20 min

Temps de rétention moyen de trois injections du méthane =

8,01 min .

$$K' = \frac{d'r \text{ moy}}{d_a} = \frac{tr(C11) \text{ moy} - Tr(M) \text{ moy}}{Tr(M) \text{ moy}} = \frac{1,19}{8,01}$$

$$= 0,148$$

$$K' = 0,148$$



- facteur de Trenzahl ( Tz )

$$Tz = \frac{D}{l_1 + l_2} - 1$$

où :

D : distance séparant les sommets des pics de n-C11 et n-C12  
l1 et l2 sont des largeurs à mi-hauteur correspondant respectivement aux alcanes n-C11 et n-C12 .

Temps de rétention moyen de n-C12 = 10,36 min

Largeur moyenne à mi-hauteur de C11 (l1) = 0,137 min

Largeur moyenne à mi-hauteur de C12 (l2) = 0,237 min

$$Tz = \frac{tr\ C12(moy) - tr\ C11(moy)}{l\ C11(moy) + l\ C12(moy)} - 1$$
$$= \frac{10,36 - 9,20}{0,137 + 0,237} - 1$$

$$Tz = 2,10$$

**BIBLIOGRAPHIE**

BIBLIOGRAPHIE  
oooooooooooo

- 1 - Mc Intosh, Inst. Chem. Eng. N.S.W Group Sydney Aust,  
3 ( 1978 ) 1 - 6 .
- 2 - L.Yankov et T. Tsekova , Y.D.K. 547.265 : 655.22.  
155-157 .
- 3 - G. Mohan , S.K. Ghosh , Fert. Plann. and Dev. ,  
16 ( 1979 ) 23-25 .
- 4 - E. T. Shelpev , T. A. Mindrina , Metody Anal. Kontrolya  
Kach Prod. Khim. Prom-Sti , 7 , ( 1979 ) 5-9 .
- 5 - W. D. Bowers , et M. L. Parsons , J. Chromatogr. , 206  
1981 ( 279-288 ) .
- 6 - F. W. Karasek , R. E. Clement , Anal. Chem. ;  
53 ( 1981 ) 1050A - 1058A .
- 7 - S. Strelzoff , Chem. Eng. Prog. Symp. Ser 66  
( 1970 ) 54-58 .
- 8 - A. J. Numez , J. Chromatogr. 300 ( 1984 ) ,  
127-162 .
- 9 - H. S. Hertz .W. E. May , S. D. Wise et S. N. Sheslev ,  
Anal. Chem. , 50 ( 1978 ) 428A .
- 10 - T. H. Risby , L. R. Field , F. J. Yang et S. P. Cram ,  
Anal. Chem. , 54 ( 1982 ) 410R .

- 11 - M. Ahnhoff et B. Josefsson , Anal. Chem. ,  
46 ( 1974 ) 658 .
- 12 - M. A. Scheiman , R. A. Saunders et F. E. Saufeld ,  
Biomed. Mass. Spectrom. , 4 ( 1974 ) 209 .
- 13 - A. Zlatkis et K. Kim, J. Chromatogr. , 126 ( 1976 ) 475 .
- 14 - W. Averill et J. E. Purcell , Chromatogr. , Newsl ,  
7 ( 1979 ) 13 .
- 15 - E. A. Day et D. A. Lillard , J. Dairy Sci. ,  
43 ( 1960 ) 585 .
- 16 - E. Kaminski , E. Wascwicz et R. Przybylski , Acta  
Aliment. Pol. , 7 ( 1981 ) 59 .
- 17 - M. Godefroot , P. Sandra et M. Verzele , J. Chromatogr. ,  
203 ( 1981 ) 325 .
- 18 - D. A. Forss , V. M. Jacobsen et E. H. Ramshaw ,  
J. Agr. Food Chem. , 15 ( 1967 ) 1104 .
- 19 - J. A. Singleton et H. E. Pattee , in G. Charalambous ,  
"Analysis of foods and beverages. Headspace Techniques".  
Academic Press. New-York , 1978. p. 359 .
- 20 - M. Rosli et B. Marek , Mitt. Geb. Lebensmittelunters.  
Hyg. , 88 ( 1977 ) 440 .
- 21 - B. M. Gawell , B. Larson et E. Ch. Sandberg , var Föda ,  
31 ( 1979 ) 155 .

- 22 - M. D. Erickson , Anal. letters , 14 ( A11 )  
1981 , 841-857 .
- 23 - J. Rocraade , et S. Blomberg. Chromatographia (17)  
387-393 .
- 24 - J. W. Swinnerton , et V. J. Linnenbom , J. Gas Chromatog.,  
5 , ( 1967 ) 570 .
- 25 - I. Viden , V. Kubelka et J. Mostecky , Z. Anal. Chem.,  
280 ( 1976 ) 369 .
- 26 - D. C. Kennedy , Environ. Sci. Technol. , 7 (1973 ) 138 .
- 27 - V. Niederschulte et Ballschmitter , Z. Anal. Chem. ,  
23 ( 1951 ) 1160 .
- 28 - V. G. Berezkin , M. N. Budantseva et E. Dows.  
J. Chromatogr. , 191 (1980 ) 309 .
- 29 - J. P. Ryan et J. S. Fritz , J. Chromatogr. Sci. ,  
18 ( 1978 ) 488 .
- 30 - R. G. Melcher et V. J. C. Coldecourt , Anal. Chem. ,  
52 ( 1980 ) 875 .
- 31 - Chrompack News Special 82-03 .
- 32 - H. Peterson , G. A. Eiceman , L. R. Field et R. E. Sievers,  
Anal. Chem. , 50 ( 1978 ) 2152 .
- 33 - B. J. Dowty , L. E. Green et J. L. Laseter , Anal. Chem. ,  
48 ( 1976 ) 946 .

- 34 - A. A. Michelson , O. Merosz et B. Lenyk , Anal. Chem. ,  
49 ( 1977 ) 816 .
- 35 - B. Versino , H. Knöppel , M. de Groot , A. Peil , J.  
Poelman. J. Chromatogr. , 142 ( 1977 ) 755 .
- 36 - R. Van Wijk , Chimia , 24 ( 1970 ) 254 .
- 37 - K. Sakodynskii , L. Panina et N. Klinskaya .  
Chromatographia , 7 ( 1974 ) 339 .
- 38 - M. Novotny , M. L. Lee et K. D. Bartle ,  
Chromatographia , 7 ( 1974 ) 333 .
- 39 - J. Brass , Int. Lab. , 10 ( 1980 ) 17 .
- 40 - R. E. Sievers , R. M. Barkley , G. A. Eiceman , R. H.  
Shapiro , H. F. Walton , K. J. Kolonko et L. R. Field ,  
J. Chromatogr. , 142 ( 1977 ) 745 .
- 41 - N. E. Spingarn , D. J. Horthington and T. Pressley ,  
J. Chromatogr. Sci. , 20 ( 1982 ) 286 .
- 42 - K. J. Krost , E. D. Pellizari , S. G. Walburn et S. A.  
Hubbard , Anal. Chem. , 54 ( 1982 ) 810 .
- 43 - S. G. Zeldes et A. D. Horton , Anal. Chem. ,  
50 ( 1978 ) 779 .
- 44 - R. A. Cole , J. Sci. Food Agr. , 31 ( 1980 ) 1242 .
- 45 - P. J. Dirinck , H. L. Depooter , G. A. Willaert et  
N. M. Schamp , J. Agr. Food Chem. , 29 ( 1981 ) 316 .

- 46 - L. C. Michael , M. D. Erickson , S. P. Parks et  
E. D. Pellizari , Anal. Chem. , 52 ( 1980 ) 1836 .
- 47 - K. Kaneko , T. Imai and O. Katayama , Nippon Shokumin  
Kogyo Gakkaishi , 27 ( 1980 ) 407 .
- 48 - J. Janak , F. Omuska and S. Duras , Chem. Prum. ,  
18 ( 1968 ) 33 .
- 49 - Y. A. Prikhod'ko , M. S. Kozlova and N. I Konyakova ,  
Zavod. Lab. , 35 ( 1969 ) 157 .
- 50 - B. Hampel and K. Maas , Chem. Ztg. Chem. Appl. ,  
95 ( 1971 ) 316 .
- 51 - M. Ishida , K. Suyama and S. Adachi , J. Chromatogr. ,  
189 ( 1980 ) 421 .
- 52 - Y. Yamamoto et K. Saito , J. Soc. Org. Syn. Chem. Japan ,  
17 ( 1959 ) 293 .
- 53 - Doelle , H. W. , J. Gas Chromatogr. , 5 ( 1967 ) 582 .
- 54 - Kolesnikova , L. P. , Gurevich V. T , et Starobine  
L. L. , Neft Khimiya 4(2) (1964),340 .
- 55 - Palo V. et Ilkova H. , J. Chromatogr. 53 ( 1970 ) 363 .
- 56 - Burnett R. L. , Anal. Chem. 41 ( 1969 ) 606 .
- 57 - Bombaugh K. J. et Thompson W. E. , Anal. Chem. ,  
36 ( 1963 ) 1452 .

- 58 - Smith E. D. , Johnson J. L. et Oathout J.M. ,  
Anal. Chem. , 36 ( 1964 ) , 1750 .
- 59 - W. O. Mc Reynolds , "Gas Chromatographic retention data"  
Preston Technical Abstracts Co. , Evanston , IH. , 1966 .
- 60 - Brian R. Blackwell , F. E. Murray et W. K. Oldham ,  
Svensk Papperstidning 16 ( 1979 ) 477-480 .
- 61 - J. Tranchant , " Manuel pratique de chromatographie en  
phase gazeuse " 1982 , p: 238-247 et 361-363 .
- 62 - K. Grob et A. Habich , J . H. R. C. and C. C.  
6 ( 1983 ) 34-35 .
- 63 - Commissariat à l'énergie atomique " Spéctrométrie de masse"  
Editions Eyrolles .
- 64 - S. Abramson , F.W. Mc Lafferty "Atlas of mass spectral data"
- 65 - W. Jennings , T. Shibamoto , " Qualitative analysis of  
flavors and fragrance volatils by glass capillary gas chro-  
matography " .
- 66 - H. Van Den Dool et P.D. Kratz , J. Chromatogr.  
11 ( 1963 ) 463-471 .
- 67 - H. Van Den Dool . Thèse de Doctorat " Standardisation of  
GLC of essentiels oils " Groningen Jun ( 1974 ) .



- 68 - M.S. Wainwright et J.K. Haken , J. Chromatogr.  
184 ( 1980 ) 1 .
- 69 - L. Rohrschneider , Chromatographia 2 , ( 1969 ) 437 .
- 70 - M.S. Wainwright , J. K. Haken et D. Srisukh ,  
J. Chromatogr. 188 ( 1980 ) 246 .
- 71 - S. T. Talreja , B. P. Choudhari , Indian. Chem. J.  
( 11 ) 1976 , 13,14 .
- 72 - G. D. Mitra et S. K. Ghosh. , The fertilizer ( Planning  
and development ) India 16 ( 1979 ) 157-159 .
- 73 - Catalogue Chromapack " The chromapack guide to  
chromatography " 1983 ,page 12 .
- 74 - I C I catalysts 57-3 "methane steam reforming "  
page 9 .