

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA  
TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE

7/80

»O«  
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

»O«  
DEPARTEMENT DE GENIE - CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

COMPARAISON DE COURBES DE DISTILLATION T.B.P.  
EXPERIMENTALES ET PAR CHROMATOGRAPHIE  
EN PHASE GASEUSE.

CONTRIBUTION A LA DETERMINATION DES PROPRIETES  
PHYSIQUES DE FRACTIONS PETROLIERES PAR C.P.G

Proposé par :

**Mr CHITOUR S.E.**

Professeur

Etudié par :

**Melle YAICI W.**

JUIN 1980



UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA  
TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE

—»O«—

**ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE**

—»O«—

**DEPARTEMENT DE GENIE - CHIMIQUE**

—»O«—

## PROJET DE FIN D'ETUDES

**COMPARAISON DE COURBES DE DISTILLATION T.B.P.  
EXPERIMENTALES ET PAR CHROMATOGRAPHIE  
EN PHASE GASEUSE.**

**CONTRIBUTION A LA DETERMINATION DES PROPRIETES  
PHYSIQUES DE FRACTIONS PETROLIERES PAR C.P.G**

Proposé par :

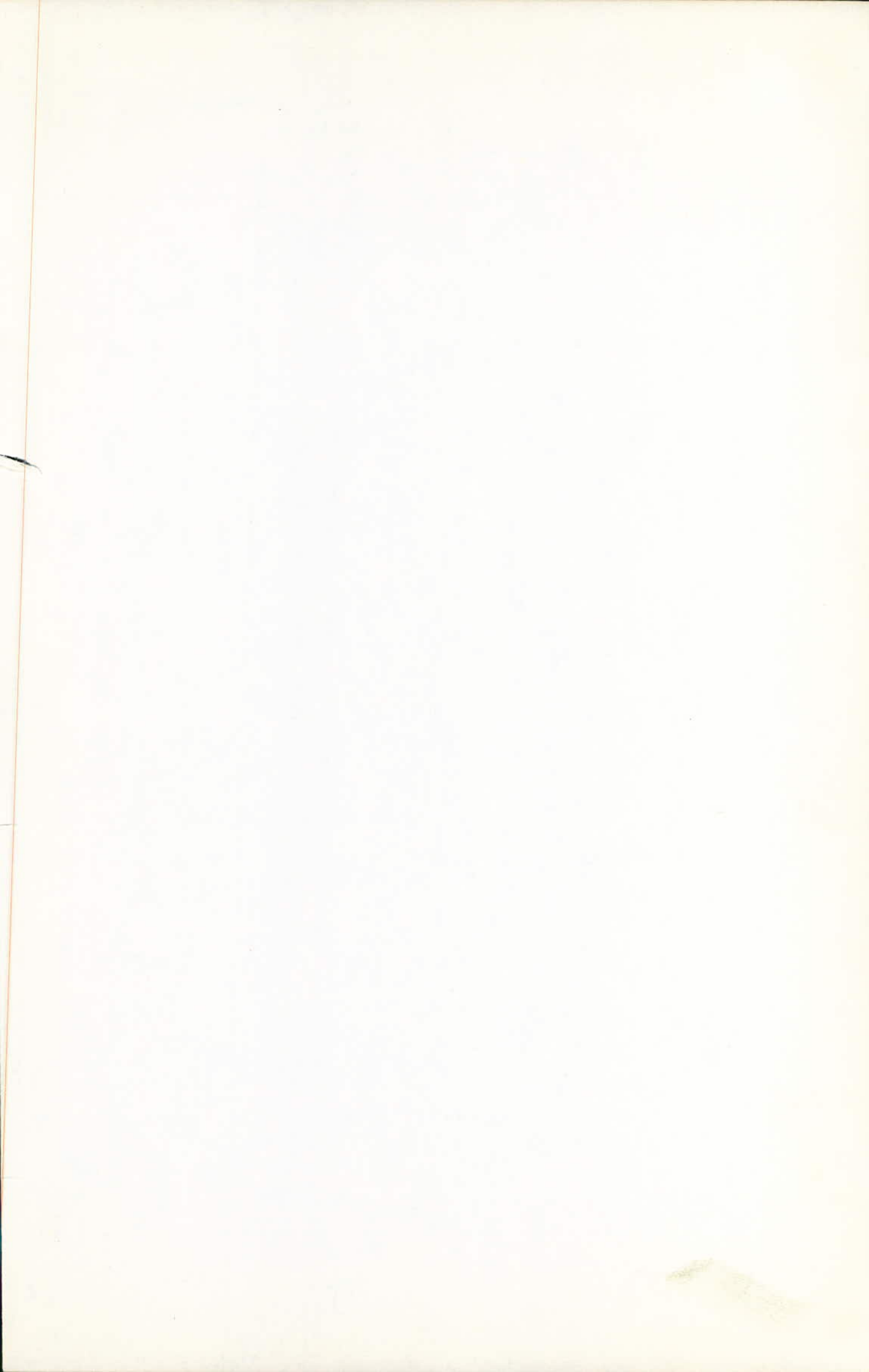
**Mr CHITOUR S.E.**

Professeur

Etudié par :

**Melle YAICI W.**

**JUIN 1980**





A mes parents  
mon grand-père  
et à tous ceux qui me sont chers.

- R E M E R C I E M E N T S -

Je ne sais comment remercier M<sup>r</sup> le professeur GUERMOUCHE pour tout l'intérêt qu'il a porté à mon travail. Je tiens à lui présenter l'expression de ma profonde reconnaissance pour son aide précieuse et permanente et ses fructueux conseils.

Je le remercie également pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger ce travail.

Je tiens aussi à présenter à M<sup>r</sup> le professeur CHITOUR ma profonde reconnaissance pour tous les conseils et l'aide qu'il m'a prodigués.

Je remercie MM ABDEDATM, BELLABES et RAHAL pour avoir accepté de faire partie du jury.

Enfin, que tous ceux qui m'ont aidée, trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

MEMBRES DU JURY

PRESIDENT:

Monsieur GUERMOUCHE    Professeur

EXAMINATEURS:

Monsieur ABDEDAIN	Professeur
Monsieur BELLABES	Maître de conférences
Monsieur RAHAL	Professeur
Monsieur CHITOUR	Professeur

# SOMMAIRE

## INTRODUCTION

## BIBLIOGRAPHIE RETROSPECTIVE

### Introduction

#### I Dégazage des bruts prélevés en monophasiques.

Analyse de la fraction gazeuse.

#### II Analyse du brut dégazé

##### II.1 Distillation analytique du brut liquide.

II.2 Séparation des hydrocarbures saturés et aromatiques dans les coupes de distillat par chromatographie liquide.

II.3 Analyse des différents constituants d'un brut à l'aide de la spectrométrie de masse, de la R.M.N., de la chromatographie gazeuse.

### Conclusion

## PARTIE THEORIQUE

I Rappel sur la distillation T.B.P. Simulation de la T.B.P par C.P.G et méthodes d'évaluation des fractions pétrolières.

I.1 La distillation T.B.P conventionnelle et simulation de la T.B.P par C.P.G.

I.1.1 La distillation T.B.P

I.1.2 Simulation de la T.B.P par C.P.G.

I.2 Méthodes d'évaluation des fractions pétrolières.

I.2.1 Masse moléculaire

I.2.2 Facteur de caractérisation Kuop

I.2.3 Méthodes n.d.M et n.d.PA.

I.2.4 Détermination de l'indice d'octane par C.P.G.

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

II.1 Principe

II.2 L'appareillage en C.P.G.

II.3 Paramètres intervenant dans une analyse chromatographique et leur influence.

II.3.1 Nature de la colonne

II.3.2 La phase stationnaire

II.3.3 La température de la colonne

II.3.4 La pression du gaz vecteur

II.4 Applications : Analyse qualitative et quantitative.

II.4.1 Analyse qualitative

• Méthode de l'étalon

• Méthode des indices de KOVATS

## PARTIE EXPERIMENTALE

### I Evaluation de la T.B.P

#### I.1 La T.B.P par distillation fractionnée

I.1.1 Caractéristiques du brut de Hassi-Méssaoud.

I.1.2 L'appareillage

I.1.3 Conditions opératoires

I.1.4 Résultats

#### I.1 Simulation de la T.B.P par C.P.G

I.2.1 Conditions opératoires

I.2.2 Mode opératoire

I.2.3 Comparaison des courbes T.B.P expérimentales et par

C.P.G.

### II. Etude des fractions pétrolières par C.P.G.

#### II.1 Analyse qualitative

-Exploitation des résultats

#### II.2 Analyse quantitative

-Exploitation des résultats

#### II.3 Comparaison des méthodes expérimentales et chromatographiques.

Conclusion

ANNEXE

BIBLIOGRAPHIE



INTRODUCTION

Le but de notre travail consiste en deux parties :

d'abord, essayer de retrouver par chromatographie en phase gazeuse, la courbe de distillation T.B.P et de ce faite, après une étude bibliographique, nous allons utiliser une colonne capillaire dans des conditions opératoires bien déterminées. Nous allons ensuite comparer les resultats obtenues par les deux méthodes et dégager les avantages et les inconvénients de chacune des méthodes .

Dans une deuxième partie, nous allons retrouver par chromatographie gazeuse toutes les propriétés physiques des fractions pétrolières issues d'une distillation du pétrole brut de Hassi-Messaoud.

Nous aurons notamment à calculer la température, la densité, l'indice de réfraction, la masse moléculaire, le rapport H/C, l'indice d'octane , le Kuop, et le pourcentage de carbones de chaque famille d'hydrocarbures .

L'analyse de ces fractions par chromatographie gazeuse a été d'abord faite qualitativement, ensuite quantitativement et l'une des originalités de notre travail sera de travailler avec une colonne capillaire.

# Bibliographie rétrospective



## INTRODUCTION :

Lors de la découverte d'un nouveau gisement de pétrole brut, on procède à une série d'analyses qui ont pour but d'évaluer la composition du produit et de fixer les rendements en certaines fractions. Ces renseignements permettront au raffineur de prévoir les unités à utiliser pour le traitement de ce nouveau brut ainsi que leurs capacités. Le laboratoire devra effectuer des analyses du brut complètes et détaillées, exemple la distillation des isomères en  $C_6, C_7, C_8$ . Nous renseignera sur l'état d'équilibre atteint par ces constituants par rapport à l'équilibre thermodynamique. (4)

On distingue deux méthodes d'analyse :

- La première que l'on peut appeler (( analyses globales)), sont les analyses classiques de mesure de la densité, viscosité, le pourcentages des fractions de distillat, leur densité et parfois la teneur en aromatiques et saturés de chaque fraction. Ces analyses offrent l'avantage d'être rapides et standardisées. Elles constituent un travail préliminaire indispensable mais ne permettent que des comparaisons assez grossières entre bruts et difficiles à interpréter.

- La seconde, que l'on peut appeler ((analyse d'individus)) ou dosage d'éléments, consiste à caractériser un brut par sa teneur en constituants individuels : hydrocarbures  $C_7, C_8, C_9$  ou par sa teneur en éléments mineurs (S.N) ou en trace (métaux).

Il semble donc utile de disposer d'un schéma d'analyse plus poussé que l'analyse globale et couvrant toujours l'ensemble du brut sans pour autant rejeter les données précises et détaillées concernant les constituants individuels.

C'est dans cet esprit que nous nous sommes efforcés de réunir des techniques analytiques diverses.

- Distillation

- Chromatographies liquide et en phase gazeuse tout on s'attardera le plus vu que c'est la technique qu'on a choisi pour l'étude de nos fractions pétrolières et pour le brut (simulation de la TBP par CPC).

- Spectrométrie de masse

- Résonance magnétique nucléaire (R.M.N).

Pour étudier l'ensemble du brut des constituants gazeux aux produits lourds.

On donnera dans les pages suivantes :

- Le Schéma d'ensemble de l'analyse des bruts (4) (fig. 1.).
- Une présentation rapide des techniques utilisées.

## I Dégazage des bruts prélevés en monophasique.

### Analyse de la fraction gazeuse :

#### I.1 Préparation des échantillons ;

Avant l'analyse, l'échantillon à haute pression est recomprimé à une pression supérieure de 50 à 100 kg/cm<sup>2</sup> à la pression de prélèvement. L'homogénéité s'obtient par une agitation permanente de 24 à 36 heures.

#### I.2 Détente de l'échantillon :

Après conditionnement, l'échantillon est détendu à la pression atmosphérique, à une température constante, inférieure à la température ambiante.

Entre cette détente et l'analyse les ampoules de gaz sont conservées à une température supérieure à la température de séparation (25 - 30 °C) pour éviter la condensation des hydrocarbures C<sub>4</sub> à C<sub>7</sub>. Les échantillons liquides sont conservés à une température inférieure à la température de séparation (- 7°C à - 10°C) pour éviter toute vaporisation et perte en produits légers (C<sub>3</sub> à C<sub>7</sub>).

#### I.3 Analyse des gaz :

On analyse par chromatographie en phase vapeur les gaz prélevés aux conditions atmosphériques, le gaz vecteur étant l'hélium.

On analyse les divers hydrocarbures sur une colonne de 8 m garnie de chromosorb P. lavé aux acides, imprégné de Silicone D.C 200 à 40%. La température de la colonne est de 100°C et est constante, la pression de l'hélium étant de 1 kg/cm<sup>2</sup>.

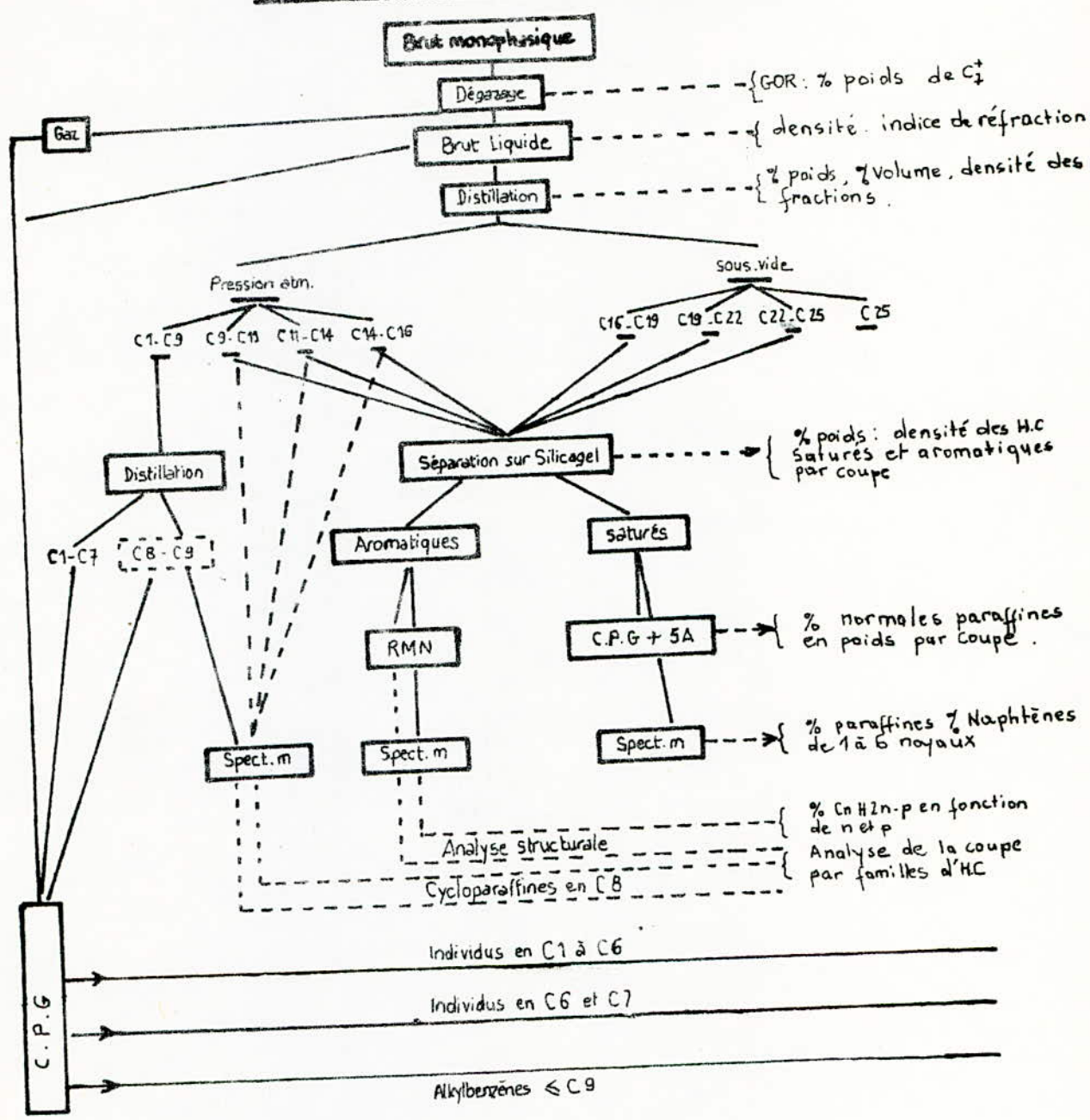
#### I.4 Analyse des liquides :

Se fait également par chromatographie gazeuse, le gaz vecteur est de l'hélium.

L'analyse des divers hydrocarbures jusqu'au C<sub>6</sub> et du CO<sub>2</sub> se fait sur une colonne de 12 m garnie de chromosorb P. lavé aux acides, imprégné de Silicone D.C 200 à 40% .



### SCHEMA ANALYTIQUE D'UN BRUT



- FIG. 1. -

La température de la colonne est de 120 °C, pression du gaz vecteur 1,5 kg/Cm<sup>2</sup>. Lorsque les hydrocarbures sont dosés jusqu'au C<sub>6</sub>, on peut obtenir les C<sub>7</sub><sup>+</sup> par différence.

I.5 Interprétation des résultats :

-- L'analyse chromatographique d'un gaz nous donne directement la composition molaire du gaz car les aires des pics étant proportionnelles au nombre de moles de chaque constituant.

-- L'analyse chromatographique du brut permet de déterminer les pourcentages moléculaires relatifs des hydrocarbures du C<sub>1</sub> au C<sub>6</sub>, d'où les pourcentages massiques relatifs de ces corps.

II Analyse du brut dézé :

II.1 Distillation analytique du brut liquide:

On fractionne le brut liquide en coupes étroites (2 à 3 carbones) comme l'indique le tableau suivant :

Programme de distillation des pétroles bruts

Numéro de fractions	Intervalle de nombre de carbone	Intervalle de distillation
0	C <sub>1</sub> - C <sub>6</sub>	60
1	C <sub>6</sub> - C <sub>9</sub>	60 - 120
1 - 5	C <sub>9</sub> - C <sub>11</sub>	160 - 210
2	C <sub>12</sub> - C <sub>14</sub>	210 - 255
3	C <sub>15</sub> - C <sub>16</sub>	255 - 290
4	C <sub>17</sub> - C <sub>19</sub>	290 - 335
5	C <sub>20</sub> - C <sub>22</sub>	335 - 365
6	C <sub>23</sub> - C <sub>25</sub>	365 - 410
Résidu	> C <sub>25</sub>	> 410



On effectue ces distillations sur une colonne dont le nombre de plateaux théoriques est de l'ordre de 30. La charge distillée est de 3ℓ, le taux de reflux de 50 la distillation est effectuée à la pression atmosphérique jusqu'à 210°C (coupe C<sub>1</sub> . C<sub>11</sub>). Au dessus de 300°C, pour éviter les réactions de craquage, le brut est distillé à pression réduite.

- 40 mm de H<sub>9</sub> pour les coupes de C<sub>11</sub> à C<sub>19</sub>.
- 6 mm de H<sub>9</sub> pour les coupes de C<sub>19</sub> à C<sub>25</sub>.

Les résultats sont donnés sous forme de tableau donnant les pourcentages en poids et en volume de chaque coupe de distillat, avec leur densité et leur indice de réfraction (4). D'après les valeurs de densité, l'indice de réfraction et de point d'aniline, des méthodes empiriques classiques nous permettent de calculer les pourcentages de carbones paraffiniques, naphténiques et aromatiques (2), la masse moléculaire, le K<sub>top</sub> ainsi que d'autres propriétés des coupes pétrolières, lesquelles peuvent être retrouvées par CPG.

Prenons par exemple, le calcul du nombre d'octane (NO) qui est une propriété importante.

La nécessité des systèmes permettant une détermination rapide de l'indice d'octane d'un produit est née de problèmes industriels précis: vérification de la conformité de produits avant livraison, calcul de mélanges, élaboration en ligne d'une information sur la qualité d'un réglage d'unité. La détermination du NO est effectuée sur moteur, de façon précise, mais avec des contraintes de transport, de temps et de fréquence d'analyse. Or, dans certaines applications, le facteur ((temps)) peut se trouver plus important que le facteur ((précision)). Ceci explique que de nombreux chercheurs aient été conduits à expérimenter des méthodes rapides donnant une valeur approximative de l'indice d'octane. Des tentatives de corrélation entre l'indice d'octane et une constante diélectrique, ou avec des informations spectrales (21) ont été faites avec des succès divers. Mais la majorité des travaux portent sur un essai de corrélation entre l'indice d'octane et la composition chimique du produit obtenu par analyse chromatographique. (20) .

Une méthode, se basant sur la détermination classique du NO est utiliser pour retrouver le NO, et cela en se basant sur l'analyse chromatographique.

Par définition, le nombre d'octane pour un mélange de n - heptane et d'iso-octane est donnée par :

$$NO = a_1 x_1 + a_2 x_2 \quad (1)$$

où  $x_1$  et  $x_2$  sont les fractions volumiques de n-heptane et d'iso-octane dans le mélange.

$a_1$  est égal 0 , NO du n-heptane pur

$a_2$  est égal 100 , NO du iso-octane pur

Une généralisation de l'équation (1) pour un mélange de p composés est donnée par :

$$NO = \sum_{n=1}^p a_r V_r$$

où  $V_r$  est la fraction volumique du  $r^{i\text{eme}}$  composé dans le mélange.

et  $a_r$  est le coefficient d'octane du  $r^{i\text{eme}}$  composé. On définit  $a_r$  comme étant le nombre d'octane effectif du composé r.

La composition chimique de l'essence est déterminée par chromatographie gaz - liquide, en programmation de température, utilisant une colonne capillaire. Pour l'exemple, les auteurs : R. PVALDH, J.M SHARKEY et P.C ANDERSON (22), donnent les conditions opératoires suivantes :

Phase stationnaire	:	Squalane
Colonne capillaire	:	0,25 mm de diamètre intérieur
longueur de la colonne	:	30 mètres
Programmation de température :		
initiale	:	30 °C
finale	:	126 °C
à	:	3 °C
Détecteur	:	à ionisation de flamme (Hydrogène)
Injection	:	1-2 $\mu$ l
Débit de l'hydrogène	:	25 ml/mn
Débit du gaz vecteur (He)	:	1 ml / mn.

Le chromatogramme obtenu donne 31 groupes, dont on mesure leurs densités relatives en situant ces groupes. Les pourcentages poids sont aussi obtenus par analyse chromatographique. Les coefficients  $a_r$  sont donnés dans des tables. Dans le premier modèle proposé, on suppose que le groupe contient qu'un composé pur.



D'autres modèles sont proposés, en tenant compte d'un terme correctif. Cependant, les résultats obtenus par ces modèles, ne sont pas aussi exacts que ceux obtenus par la méthode du moteur. Lors d'un considère un large intervalle pour les grades, les résultats diffèrent de  $\pm 2$ , et de  $\pm 1$ , quand l'intervalle est petit. (22)

Des relations ont été faites. D'autres modèles sont développés, tenant compte de certains paramètres.

Le principe de l'une des méthodes : on se donne un modèle de l'indice d'octane sous la forme :  $NO = f(a_j, x_j, j)$ , dans lequel les  $x_j$  sont les concentrations des différents constituants du produit dont on cherche le NO, et les  $a_j$ , un certain nombre de paramètres. Ces derniers sont déterminés par exploitation d'une quantité suffisante d'expériences préliminaires. Ultérieurement, il suffira donc de connaître les  $x_j$  pour obtenir le NO, avec cependant une certaine erreur systématique.

Surtout, les résultats significatifs ne peuvent être obtenus que si la méthodologie utilisée est suffisamment cohérente : description du plan d'expériences en fonction du matériel qui sera utilisé a posteriori, détermination précise des limites d'application du système, rajeunissement systématique des paramètres calculés. L'ensemble d'une telle étude comportera donc trois phases :

- Acquisition des données nécessaires, dans leurs conditions normales d'exploitation.
- Détermination des paramètres du modèle permettant d'obtenir l'indice d'octane en fonction des résultats de l'analyse chromatographique (phase d'identification).
- Utilisation du modèle obtenu en tant que prédiction (phase opérationnelle).

Diverses propositions visent à réduire la dimension du modèle par regroupement de paramètres (regroupements chimique, chromatographique, mathématique).

Intérêt et limites de la méthode :

La méthode de calcul de l'indice d'octane d'un produit à partir de son analyse chromatographique donne des résultats satisfaisants en ce qui concerne les analyses en mode clear (sans adjonction de produit au mélange), que ce soit pour les reformats, essences légères au coupes latérales. En mode éthyle, (avec adjonction de plomb tétraéthyle,  $Pb(C_2H_5)_4$ , qui a pour but de dissiner les propriétés detonantes, donc d'augmenter l'indice d'octane du produit.),



la méthode prend assez mal compte de l'étagération pour les essences légères. L'utilisation industrielle de la méthode se fait sur une unité pétrochimique, est décrite par la figure (3).

Cette méthode de mesure de l'indice d'octane à partir de l'analyse chromatographique est susceptible de rendre des services, en éliminant la contrainte d'utilisation d'un moteur CFR. Il faut souligner, toutefois, que le modèle mathématique linéaire n'est valable que pour une classe de produits relativement homogène. (20).

## II.2 Séparation des hydrocarbures saturés et aromatiques dans les coupes de distillat par chromatographie liquide :

Plusieurs auteurs ont travaillé dans ce domaine, et nous présentons à titre d'exemple :

### II.2.1 Chromatographie en phase liquide des fractions $C_9-C_{11}$ ; $C_{12}-C_{14}$

#### $C_{15} - C_{16}$ .

Les conditions opératoires utilisés dans ce travail, sont indiquées dans le tableau suivant (4) :

Colonne de Verre	30 mm ( ou 20 mm ) hauteur : 1 m hauteur utilisée 55 à 60 cm.
Adsorbant	Silicagel Davisson passage 200 ou 100 - 200 mesh , 250 g (ou 300 g) activé durant 4 h à l'étuve , T° : 140 °C
Coupe pétrolière	25 à 30 g
Eluants	pentane 300 cm <sup>3</sup> pour le mouillage de la colonne (ou 200 cm <sup>3</sup> ) Pentane 300 cm <sup>3</sup> pour l'élution des saturés. Benzène 300 cm <sup>3</sup> pour l'élution des aromatiques. Alcool éthylique absolu 300 cm <sup>3</sup> pour l'élution des produits oxydés ou soufrés

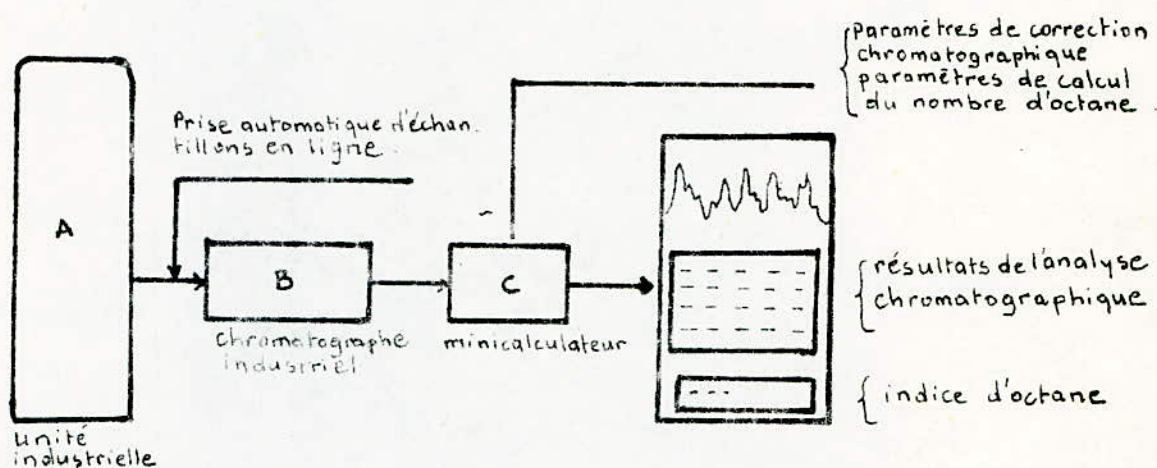


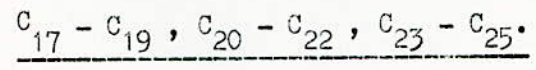
SCHÉMA D'UTILISATION INDUSTRIELLE DE LA MÉTHODE  
EN LIGNE SUR UNITE PÉTROCHIMIQUE [20]

- Fig.2 -

Nous ne donnerons pas le mode opératoire. La qualité de la Séparation est Vérifiée :

- a - Par U.V pour la fraction saturée
- b - Par Spéctrométrie de masse pour la fraction aromatique.

II.2.2 Chromatographie en phase liquide des fractions :



Dans ce cas, l'adsorbant et les colonnes utilisés : sont les mêmes que ceux du paragraphe précédent.

Nous obtenons les pourcentages en poids des hydrocarbures saturés et aromatiques qui composent chaque coupe, ainsi que leurs densités (4.)

II.3 Analyse des différents constituants d'un brut à l'aide de la spéctrométrie de masse, de la R.M.N , de la chromatographie en phase gazeuse :

II.3.1 Analyse par Spéctrométrie de masse :

Dans de nombreux domaine d'application (craquage catalytique, lubrifiants ...), la distribution des masses moléculaires et la répartition par famille constituent un ensemble d'information intéressant pour un accroissement du rendement ou de la qualité des produits.

Parmi les techniques analytiques utilisables, la Spéctrométrie de masse est très puissante pour l'étude de coupes pétrolières et de plus, elle présente l'avantage d'être automatisable assez facilement.

La détermination de la distribution des masses moléculaires est étudiée sur la répartition des pics parents après correction isotopique de familles types qui constituent des "traceurs" de la distribution de la coupe pétrolière et qui permettent de suivre l'évolution de celle-ci. (23)

II.3.2 Analyse par R M N :

La Résonance Magnétique Nucléaire (R M N) par transformée de Fourier est un outil analytique extrêmement puissant tant qualitatif que quantitatif. Actuellement, chaque laboratoire de ((cherche ou d'analyses utilise ce genre de techniques pour des déterminations de structures ou pour des dosages.



Cette technique s'est développée d'une manière extrêmement rapide depuis l'utilisation de la transformée de Fourier, qui permet l'enregistrement de spectres de  $^{13}\text{C}$  en abondance naturelle. De plus, la méthode est non destructive.

Depuis quelques années, le champ d'applications de cette spectroscopie s'est élargi au domaine des hydrocarbures pour l'analyse soit de bruts, soit de coupes pétrolières ou de produits de raffinage. Par exemple, l'enregistrement d'un spectre  $^{13}\text{C}$  d'un brut permet d'obtenir très rapidement le rapport aliphatique sur aromatique de ce brut rapport qui est un paramètre déterminant pour le traitement ultérieur en raffinerie. D'un autre côté, cette même Spectroscopie du  $^{13}\text{C}$  permet une analyse tout aussi rapide de tous les produits d'une chaîne de raffinage, des fractions lourdes aux fractions légères.

Cette détermination est appliquée à des fractions de coupe pétrolière de points d'ébullition croissants et à des huiles minérales.

Une telle détermination n'est cependant pas complète et une méthode d'analyse par ligne de base du Spectre de masse basse résolution permet d'atteindre plusieurs familles de composés dans une même série homologue par l'étude des recouvrements.

Cette méthode a été appliquée sur différentes fractions de coupes pétrolières de points d'ébullition croissants.

L'exploitation automatique de Spectres basse résolution fournit les distributions de masse moléculaires et l'analyse par famille, point de départ nécessaire à un suivi automatique de fabrication ou de contrôle de qualité des produits [25].

### II.3.3 Analyse par chromatographie en phase gazeuse ( C P G ) :

Une nouvelle forme de chromatographie est apparue quand on a remplacé la phase mobile liquide par un gaz c'est-à-dire la chromatographie en phase gazeuse. Elle constitue de nos jours l'une des méthodes les plus puissantes et les plus fines pour séparer et identifier les corps gazeux. Elle permet aussi de déterminer les proportions de ces corps dans le mélange et même d'approcher certaines de leurs propriétés thermodynamiques. Cette méthode a été prévue théoriquement dès 1941 par MARTIN et SYNGE, mais n'a été réalisée expérimentalement qu'en 1952 par JAMES et MARTIN.

L'analyse par CPG a un champ théorique sans limite, les restrictions d'emploi proviennent uniquement de la résistance des matériaux utilisés pour la construction de l'appareil, soit à la corrosion, soit à la température.

En pratique, c'est une méthode rapide, simple et relativement peu coûteuse d'analyse de solution et de gaz, avec une précision et une commodité d'emploi en général bien supérieures à celles des méthodes chimiques.

Peut-on dire qu'elle puisse remplacer totalement la Spectrométrie (de masse, infrarouge ou ultraviolette) ? Probablement pas, car certains de ces facteurs sont soumis à plus d'atouts que les procédés spectrométriques, mais elle est d'un emploi plus simple, et en tout cas, ces méthodes se complètent admirablement quand on a la chance de posséder chacune d'entre elles (1)

#### II.3.3.1 Applications de la C P G sur diverses colonnes capillaires à l'analyse de fractions pétrolières :

La connaissance de la composition d'un pétrole brut est indispensable pour déterminer les conditions optimales de raffinage ainsi que les meilleurs coupes de distillation. On effectue une analyse par C P G de fractions distillant entre 50 et 200 °C. La séparation est obtenue sur des colonnes capillaires d'une longueur de 100 m. Le choix du type de colonnes le mieux adapté, est conditionné par les propriétés fondamentales de celles-ci :

- Leur efficacité, c'est-à-dire leur aptitude à délivrer des pics fins.
- Leur pouvoir de séparation, c'est-à-dire leur aptitude à faire sortir les espèces chimiques voisines à des distances de rétention aussi différentes que possible.
- Leur perméabilité, liée à la grandeur des temps de rétention et, par conséquent, à la durée des analyses.

L'idéal serait une colonne ayant à la fois une grande efficacité à cause du nombre de constituants des pétroles un pouvoir de séparation élevé à cause du peu de différence des propriétés physico-chimiques de ceux-ci et une grande perméabilité pour avoir des analyses rapides. Bien que ces conditions soient contradictoires, les colonnes capillaires ou de Golay, les satisfaisant beaucoup mieux que les colonnes à remplissage.



Elles atteignent couramment cent litres et correspondent à plusieurs dizaines de milliers de plateaux théoriques. Elles s'imposent donc dans l'analyse des mélanges pétroliers malgré quelques inconvénients ou exigences particulières :

- Prix nettement supérieur à celui des colonnes à remplissage.
- Fragilité
- Nécessité d'injecter de faibles quantités afin de rester au-dessus de la saturation de la colonne. Cette faible quantité implique un diviseur d'entrée et un détecteur très sensible.

B. MATHIERT a étudié la séparation de fractions pétrolières. La méthode est la suivante :

L'identification est obtenue en utilisant les indices de KOVATS. Sur une colonne capillaire de Squalane l'analyse est obtenue en isotherme, à trois températures différentes. La variation des indices avec la température permet d'obtenir une identification presque complète. La comparaison des séparations obtenues avec deux colonnes de polarité différente : DC 550 et Squalane donne une identification complète. La colonne DC 550 a la propriété de retenir légèrement les aromatiques et faiblement les cyclanes par rapport à la colonne de Squalane. Si l'on s'intéresse uniquement à l'identification et au dosage des aromatiques, on utilise une colonne de CARBOWAX 1540. Cette méthode générale s'applique à un grand nombre d'échantillons contenant des hydrocarbures allant du normal pentane au normal nonane (6).

### II.3.2 Dosage par individus des allylbenzènes $\ll C_9$ .

J. ROUCHE, J. URICH, utilisent pour ce genre de séparation un chromatographe avec détecteur à ionisation de flamme, le gaz vecteur étant l'azote.

Les caractéristiques de la colonne sont :

Diamètre : 1/8 inch

Longueur : 2,50 m

Support : Brique  $C_{22}$  (0,18 - 0,20 mm)

Taux d'imprégnation : 15% du poids.

La phase stationnaire : 1,2,3 tricyanoéthoxypropane.

La phase utilisée est assez volatile et son emploi est limité à des températures inférieures à 100°C, c'est pourquoi il est préférable de l'utiliser à 85°C, en isotherme.

L'étalonnage est fait par un mélange de référence pesé (Benzène, Toluène saturés). On obtient la réponse en  $\text{mm}^2/\text{mg}$  pour chacun des aromatiques à doser. On dose en poids le benzène, le toluène, l'ensemble (éthylbenzène, para et métaxylène), l'ensemble iso-normal propylbenzène, l'ortho-xylène, le triméthylbenzène (4).

#### II.2.3 Autres séparations :

Il est évident que la détermination d'autres séparations a été faite.

Des méthodes ont donc été développées pour la détermination d'autres familles de composés que celles déjà citées.

Nous allons donner très brièvement quelques autres applications de la C P G.

#### \* Détermination des aromatiques dans l'intervalle de température

80 - 180 °C

D.J. BRIDGMAN et collaborateurs utilisent une colonne capillaire revêtue avec des esters qui forment des complexes pi avec les aromatiques. Une modification de ces esters par addition de solvants convenables est nécessaire si on veut obtenir une sélectivité optimum pour la résolution de ces mélanges complexes qui contiennent plusieurs hydrocarbures isomères. Il est possible de séparer 21 aromatiques en 45 minutes environ.

#### Applications :

. Séparation de 6 composés aromatique mixtes dans une colonne de 100 fts, revêtue de Donyl E 94, à température ambiante. Le gaz vecteur est de l'Argon, avec 15 psi. On obtient en 35 mn de mn de séparation, les composés suivants par ordre de elution.

BZ, Toluène, Et BZ, paraxylène, Metaxylène, ortho-xylène.

. Séparation de 22 composés dans une colonne de 200 fts, la phase stationnaire est le squalane, sa température est de 78° C, le gaz vecteur est l'argon, à 20 psi de pression. (12)

#### \* Séparation des isomères aromatiques

Des méthodes sont développées pour la détermination des isomères des hydrocarbures aromatiques jusqu'au C<sub>8</sub>.

P. MATOUSEK, utilise pour ce genre de séparations une colonne capillaire ayant comme phase stationnaire, la Bentone 34.



Un mélange d'éthylbenzène et des isomères des xylènes peuvent être séparés en moins de 5 mm; et un mélange d'éthylbenzène, les xylènes, ethyltoluènes, triméthylbenzènes et les n-paraffines  $C_5$  jusqu'au  $C_9$  peuvent être séparés en 5 mm dans une colonne de 3 x 0,8 mm, ayant comme phase la Bentone 34 + dinonylphthalate dans Chromosorb W (11).

D'autres colonnes sont aussi utilisées pour ce genre de séparation (3).

D'autres déterminations : par exemple des alcanes et cycloalcanes jusqu'au  $C_8$  (9), (8), (7), (10), est une technique mise au point aujourd'hui. Les difficultés proviennent surtout du choix de la phase stationnaire (5).

Mc Taggart, Harding et leurs collaborateurs (15), ont utilisés les conditions opératoires suivantes :

Colonne	: 0,8 x 3 mm de diamètre intérieur
phase stationnaire	: Silicone gum OV - 1
Support solide	: Chromosorb W 80 - 100 mesh
Injecteur (°C)	: 380
Détecteur (°C)	: 380, F I D.
T° de la colonne (°C)	
initiale	: - 30
finale	: 350
Programmation de T° °C/min	: 8
Gaz vecteur	: hélium
Injection	: 0,4 $\mu$ l.

Tandis que J.L. POWEL et ses collaborateurs ont utilisés les conditions opératoires qui sont les suivantes (16):

Colonne capillaire	: 10 mètres
Phase stationnaire	: OV 101
Température de la colonne (°C)	
initiale	: 10
finale	: 350
Programmation de T°	: 20 °C/min
Injecteur (°C)	: 450
Détecteur F.I.D (°C)	: 400
Gaz vecteur	: Hélium
Injection	: 0,2 $\mu$ l.

### II.3.3.4 Simulation de la TBP par CPG :

La chromatographie, par sa propriété de séparer les constituants d'un mélange peut être utilisée pour distiller un produit. C'est ce qui a été fait pour le pétrole brut. Des travaux concernant la simulation de la TBP par CPG ont donné des résultats convaincants.

Des méthodes sont décrites donnant les conditions opératoires (14) ; (15) , (16) , (17) , dont on citera plus loin.

On peut utiliser soit un étalon interne, soit plusieurs. La première méthode, consiste, en un premier temps, à obtenir le chromatogramme du pétrole brut dans des conditions bien déterminées. Dans un deuxième temps on ajoute une quantité en poids bien définie ( 5% dans [15] ) d'une paraffine normale, ce qui donne en un point du chromatogramme une exaltation du pic, voir fig. 3.

Soit  $A_1$  , l'aire du groupe de pic avant le groupe de pic de l'étalon  $A_2$  celui de l'étalon et  $A_3$  l'aire après l'aire  $A_2$  vaut  $(A_1 + A_3)/2$ . Donc l'aire de l'étalon interne vaut  $(A_{1S} + A_2) - (A_1 + A_3)/2$  , avec  $A_{1S}$  l'aire du groupe de pic avec l'étalon interne. Connaissant cette dernière aire et le pourcentage en poids total élué dans la colonne en chaque point du chromatogramme et de déduire sa température correspondante, ce qui nous permet de tracer la courbe TBP. [15] .

#### Conclusion :

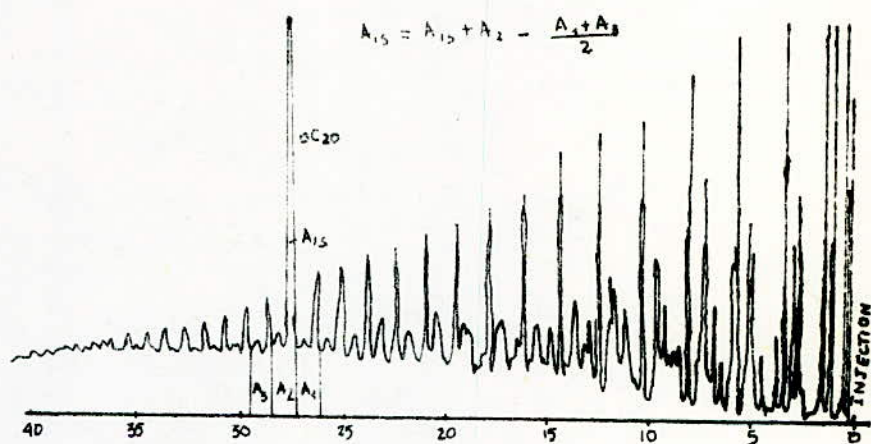
Comme on le voit, l'analyse de l'ensemble du brut n'est pas une chose facile à réaliser vu la complexité de celui-ci.

- Les hydrocarbures Saturés sont analysés par palier de 2 à 3 carbones, c'est un inconvénient car la préparation de ces coupés par distillation se fait d'une façon peu reproductible, donc il est difficile de comparer entre elles les répartitions des diverses familles de saturés dans l'ensemble du brut.

- La fraction supérieure à  $C_{25}$  n'est connue que par ses caractéristiques globales : teneur en hydrocarbures saturés et aromatiques, en résines et asphaltènes. Cette fraction peut représenter jusqu'à 30 % en poids du brut liquide.

- Par contre la répartition relative des divers types d'hydrocarbures aromatiques est connue avec précision ainsi que celle des constituants légers.

L'effort analytique actuel à pour but de palier aux deux inconvénients cités précédemment.



Chromatogramme d'un pétrole brut du K  
avec une n-paraffine

Fig. 3



PARTIE  
THEORIQUE

I Rappel sur la distillation T.B.P . Simulation de la distillation T.B.P par C P G et méthodes d'évaluation des fractions pétrolières :

I.1 La distillation T.B.P conventionnelle et Simulation de la T.B.P par C P G :

I.1.1 La distillation T.B.P ( True boiling point ) :

La distillation T.B.P est une opération qui consiste en la séparation des divers hydrocarbures constituant le pétrole brut, en fonction de leur température d'ébullition.

Pour cela, on utilise une colonne de distillation en discontinu. Cette colonne à garnissage est équivalente à environ dix plateaux théoriques et fonctionne avec un taux de reflux de l'ordre de 5 . L'ensemble de l'installation est constitué d'un bouilleur équipé d'un chauffage électrique et d'une prise de température, une colonne à garnissage munie d'un système de réchauffage pour compenser les pertes thermiques, un condenseur et un système de reflux en tête avec prise de température. On recueille le distillat à l'état liquide ou gazeux . La haute sélectivité de l'appareil permet d'obtenir en tête les constituants purs du pétrole brut ayant la même température d'ébullition et de les recueillir successivement dans les éprouvettes de recette.

Quand le mélange est constitué d'un nombre limité de constituants, la courbe T.B.P est représentée par une succession de paliers horizontaux. La longueur de chaque palier est proportionnelle à la concentration du corps pur.

Dans le cas du pétrole brut ( mélange complexe ) , la courbe T.B.P est continue, car le nombre de constituants est grand (2) .

I.1.2 Simulation de la T.B.P par C P G

Voir bibliographie retrospective p . 18

I . 2 Méthodes d'évaluation des fractions pétrolières :

Une façon d'évaluer la composition des fractions pétrolière peut se faire à l'aide de relations empiriques donnant la masse moléculaire, le Kuop, le nombre d'oc-rane, ainsi que la composition des fractions obtenues lors de la distillation .

Notre but est de déterminer par expérience l'indice de réfraction, la densité, la température d'ébullition des coupes pétrolières et de déduire par des relations, la masse moléculaire, le Kuop, les pourcentages en carbonnes paraffiniques naphthéniques et aromatiques des coupes pétrolières.

Ces résultats peuvent être vérifiés par d'autres méthodes . On a choisi la chromatographie en phase gazeuse ( C P G ), qui est une méthode physique d'analyse bien utilisée .

Elle va nous permettre de faire l'analyse qualitative et quantitative des coupes pétrolières et de là essayer de retrouver certains résultats obtenus par la méthode expérimentale .

I.2.1 Masse moléculaire ( MM )

On va faire un rappel sur le calcul de la masse moléculaire. Deux méthodes sont souvent utilisées .le diagramme du facteur de caractérisation permet de vérifier les résultats obtenus par calcul .

- Formule de ROBERT :

C'est une relation entre l'indice de réfraction  $n_D^{20}$  , la densité  $d_4^{20}$  et le point d'aniline P.A .

$$M = 1705,45 \quad n_D^{20} + 792,93 \quad d_4^{20} + 4,553 \text{ P.A} - 3287 .$$

- Formule de HERSCH :

Relation entre la température d'ébullition et l'indice de refraction :

$$\log_{10} M = 0,001978 T (\text{°C}) + 1,9394 + \log_{10}(2,1500 - n_D^{20}) .$$

I.2.2 Facteur de caractérisation Kuop :

La valeur H/C caractérise un hydrocarbure au même titre que la densité.Les molécules paraffiniques ont un rapport H/C plus élevé que les aromatiques . Cette classification est nécessaire pour connaître les quantités d'air nécessaires à la combustion de ces hydrocarbures.Une relation entre la specific gravity et la température d'ébullition donne des courbes se superposant sur celles des différentes familles d'hydrocarbures :

$$\text{Kuop} = \frac{\sqrt[3]{T (\text{°R})}}{\text{Sp . Gr . } 60/60}$$



Pour les liquides , on peut confondre la specific gravity 60/60 avec la densité à 15 ou 20°C .

La nature chimique est déterminée par la valeur du Kuop .

- K = 13 Hydrocarbures paraffiniques normaux et ISO .
- K = 12 Hydrocarbures mixtes, le cycle et la chaîne sont équivalents
- K = 11 Hydrocarbures naphthéniques ou aromatiques légèrement substitués
- K = 10 Hydrocarbures aromatiques purs . (3)

### I.2.3 Méthodes n . d . M et n . d . PA

Ces méthodes nécessitent la connaissance de trois caractéristiques : densité  $d$  , indice de réfraction  $n_d$  , poids moléculaire  $M$  ou point d'aniline P.A . Elles permettent de calculer directement à l'aide de formules empiriques ( voir tableau en annexe ) , les pourcentages d'atomes de carbone paraffiniques  $C_p$  , naphthéniques  $C_N$  et aromatiques  $C_A$  .

La méthode n . d ; M donne une précision de  $\pm 1,5 \%$  pour les pourcentages en carbone si le poids moléculaire est supérieur à 200 , le pourcentage en carbones paraffiniques supérieur à 25 % (2)

### I. 2. 4 Détermination de l'indice d'octane ( NO ) par chromatographie gazeuse :

Voir bibliographie rétrospective p . 7 à 10



## II La chromatographie en phase gazeuse ( C P G )

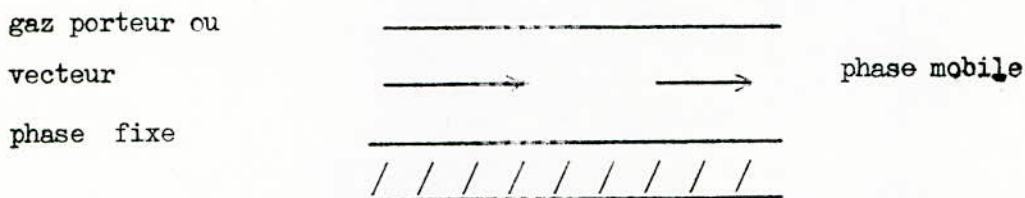
La chromatographie est une méthode physique de séparation des corps d'un mélange comme on l'a déjà vu.

Les échanges de matière ont lieu entre deux phases distinctes dont l'une est stationnaire et à grande surface, l'autre est mobile et fluide .

Quand la phase stationnaire est solide, le phénomène responsable de la séparation est l'adsorption et quand elle est liquide, c'est le coefficient de partage.

### II . 1 Principe

On schématise une colonne chromatographique comme un simple tube à demi-rempli d'un produit appelé phase fixe et parcouru par un gaz vecteur représentant la phase mobile



La phase fixe peut-être un adsorbant ou bien un support revêtu de la phase stationnaire.

Si l'on introduit en tête de la colonne un soluté quelconque en phase vapeur, il sera poussé par le gaz porteur et en chaque point, il s'établira un équilibre entre la fraction de soluté retenue par la phase fixe et celle qui subsiste dans la phase mobile. On définit alors la répartition du soluté entre les deux phases par le coefficient de partage K . ( 1 )

$$K = \frac{\text{Poids de soluté par unité de volume de phase fixe}}{\text{Poids de soluté par unité de volume de phase mobile}}$$

### II . 2 L'appareillage en C.P.G.

Un appareil de chromatographie peut se présenter selon le schéma de la figure (4)

Il comporte trois parties essentielles :

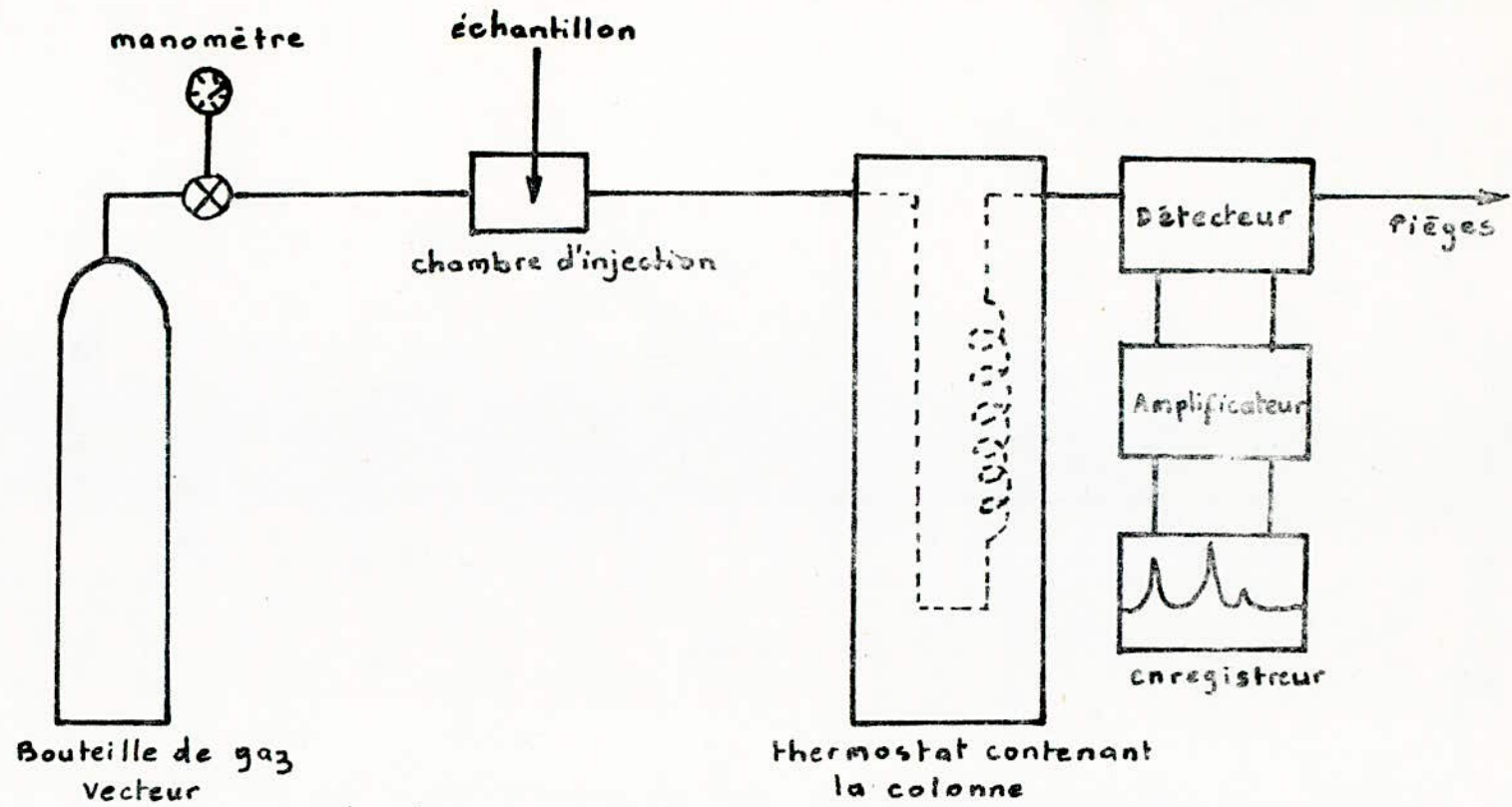


SCHÉMA D'UN CHROMATOGRAPHE EN PHASE  
GASEUSE

Fig. 4.

- Une chambre d'injection
- Une colonne de séparation montée dans un four
- Un détecteur .

L' ensemble étant raccordé à une réserve de gaz vecteur et à un dispositif de régulation et de mesure de la pression.

- Le gaz vecteur : azote, hélium, hydrogène, argon; est choisi selon le système de détecteur utilisé ou par la sensibilité souhaitée .

- La chambre d'injection : elle sert à vaporiser les solutés. Elle est constituée par un petit tube métallique, chauffé électriquement et muni d'un opercule en caoutchouc, au travers duquel on injecte les mélanges à analyser à l'aide d'une seringue. Les solutés très rapidement vaporisés sont entraînés par le gaz vecteur sur la colonne chromatographique.

- La colonne : Constitue la partie essentielle du chromatographe car c'est d'elle que dépend le succès des séparations.

On distingue : les colonnes à remplissage, elles contiennent la phase stationnaire déposée sur un support inerte de faible granulométrie. Le choix du support et de la phase stationnaire est donné par les conditions opératoires de l'analyse et par la nature des solutés à séparer.

Un autre type de colonne : les colonnes capillaires, ces dernières contiennent la phase stationnaire déposée en un mince film sur les parois internes du tube.

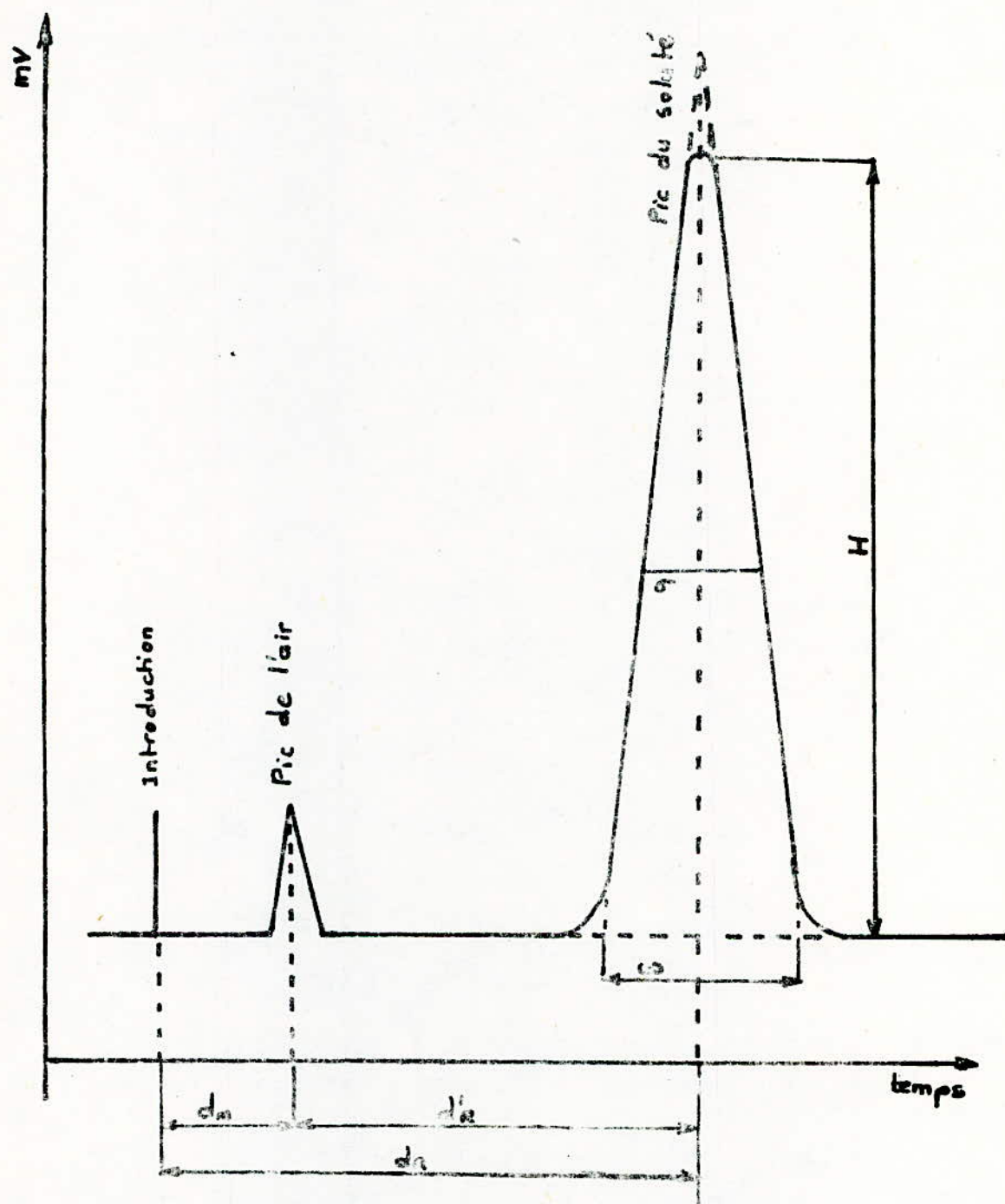
- Le détecteur : Après séparation sur la colonne des différents solutés, la séparation de leur concentration est enregistrée en continu par un détecteur. L'enregistrement ainsi obtenu est appelé un chromatogramme. Il existe plusieurs types de détecteurs différents tant par leur principe de fonctionnement que par leur usage. Deux types de détecteurs sont le plus souvent utilisés : le détecteur à conductibilité thermique ou catharomètre et le détecteur à ionisation de flamme ou F.I.D.

Un bon détecteur doit posséder en général les qualités suivantes :  
Fidélité, justesse, sensibilité, linéarité .

Lorsqu'un mélange traverse une colonne, la séparation des divers constituants de ce mélange se traduit par des pics.

Chaque pic est caractérisé par (voir fig 5 )





CHROMATOGRAMME - TYPE

Fig. 5

- $t_R$  : temps de rétention du soluté dans la colonne
- $t_R^0$  : temps de rétention corrigé du soluté
- $d_R$  : distance de rétention
- $h$  : hauteur du pic
- $\sigma$  : demi-largeur du pic entre les points d'inflexion de celui-ci avec ses tangentes d'inflexion .
- $\omega(w)$  : largeur du pic à la base .

## II . 3 Paramètres intervenant dans une analyse chromatographique et leur influence:

Plusieurs paramètres peuvent intervenir dans une analyse chromatographique.

### II . 3. 1 Nature de la colonne :

La longueur de la colonne est en relation directe avec l'efficacité de séparation et le temps de rétention. La longueur a pour effet d'allonger la rétention des pics. Le diamètre influe sur la forme des pics et leur séparation .

### II . 3. 2 La phase stationnaire :

Elle influe sur la rétention et la séparation. Une colonne trop imprégnée donnera des temps de rétention plus longs.

### II. 3.3 La température de la colonne :

Une augmentation de la température a pour effet de diminuer le temps de rétention , mais défavorise la séparation.

### II. 3 .4 La pression du gaz vecteur :

Elle produit le même effet que la température.

## II . 4 Applications : Analyse qualitative et quantitative

La chromatographie en phase gazeuse permet de faire une analyse qualitative et quantitative d'où son grand intérêt .

### II . 4. 1 Analyse qualitative :

Le problème de l'analyse qualitative est le problème fondamental de la chromatographie gazeuse. Chaque pic sort à un temps de rétention bien défini, donc permet la caractérisation de chaque produit :

Deux méthodes permettent d'identifier un hydrocarbure donnant un pic :

- Méthode de l'étatation interne :

Consiste à injecter un hydrocarbure de référence que l'on soupçonne dans le chromatogramme.

- Méthode des indices de KOVATS :

Permet d'identifier les pics chromatographiques en tenant compte de l'élution du produit correspondant entre deux alcanes normaux pris comme références :

Ce système est basé sur la propriété fondamentale suivante : le logarithme décimal de la distance de rétention réduite  $d_R'$  des paraffines normales est une fonction linéaire du nombre  $Z$  d'atomes de carbone.

$$\log d_R' = a Z + b \text{ à température constante } Z \geq 5 .$$

Par définition :

- L'indice de Kovats  $I$  d'un alcane normal est égal à  $100 Z$  quelles que soient la phase liquide et la température

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

$$I = 100 Z + 100 \frac{\log (d_R')_i - \log (d_R')_Z}{\log (d_R')_{Z+1} - \log (d_R')_Z}$$

Ces indices présentent un certain nombre de propriétés :

les indices de Kovats des alcanes normaux sont par définition indépendants de la température de la colonne et de la nature de la phase liquide. L'indice de Kovats d'un composé quelconque dépend de la température et de la nature de la phase parce-que la pente  $a$  de la droite :

$$\log d_R' = a Z + b \text{ varie avec les deux facteurs.}$$

A température constante, les indices de Kovats varient avec la nature de la phase ( 6 ) .

La méthode consiste à porter le logarithme décimal de la distance de rétention réduite en fonction de  $I$  d'une part et  $I$  en fonction des températures d'ébullition d'autre part. On mesure la distance  $(d_R')_i$  d'une substance inconnue, on calcule le  $\log (d_R')_i$  et de là on déduit  $I$  de la première courbe.



Connaissant I, on tire la température d'ébullition qu'on appelle de Kovats, de la deuxième courbe, d'où le nom de cette substance.

Dans notre cas, on utilise les deux méthodes d'identification.

#### II. 4. 2 Analyse quantitative :

Basée sur le calcul de l'aire des pics. Dans notre cas, la mesure de l'aire se fait par un calculateur intégrateur qui nous donne l'aire de chaque pic et son pourcentage.

Ce calcul est basé sur deux hypothèses non évidentes:

- La concentration de chaque constituant dans le mélange est donnée en pourcentage poids .

- Tous les hydrocarbures " répondent " de la même façon quand ils passent dans le détecteur .

#### II. 5 La chromatographie à température programmée .

Jusqu'à présent, la seule chromatographie étudiée impliquait une thermostatisation de la colonne. L'analyse se fait donc à une température déterminée, convenablement choisie, pour que les divers solutés soient bien séparés à la sortie de la colonne.

Quand un mélange à analyser comprend des constituants de points d'ébullition très différents, la méthode utilisant la programmation de température est conseillée.

#### Avantages et difficultés de la chromatographie à température programmée:

- L'efficacité de la colonne est plus élevée, car l'élévation de température se produit même pendant le temps de sortie des substances sous forme de pics, ce qui a tendance à réduire les trainées de ceux-ci .

- La réduction des trainées améliore le pouvoir séparateur de ces mêmes colonnes. Les pics lointains deviennent alors plus pointus et facilement mesurables.

- L'introduction du facteur de montée en température en fonction du temps permet de jouer sur la température initiale du système et sur la vitesse d'élévation de la température .

L'introduction de ce même facteur est la source d'un certain nombre de difficultés, surtout d'ordre technique:

- Il faut que la montée en température suive une loi de progression bien définie, et, de préférence, linéaire .

- La montée en température a pour conséquences des modifications dans les propriétés de certains éléments du chromatographe, dans la viscosité du gaz vecteur, la réponse du détecteur, etc ; tout ceci se traduit par une dérive de la ligne de base du chromatographe.

- La théorie de la séparation devient beaucoup plus complexe et le traitement mathématique très difficile. Il est difficile de prédire les temps de rétention en fonction de la loi appliquée de montée en température, pour une colonne donnée ( 1 ) .

**PARTIE  
EXPERIMENTALE**



## I Evaluation de la T.B.P

### I.1 L. T.B.P par distillation fractionnée :

#### I.1.1 Caractéristiques du brut de Hassi-Messaoud :

Avant d'effectuer la distillation T.B.P, on a mesuré certaines grandeurs physiques facilement accessibles:

$$n_D^{20} = 1,4402$$

$$d_4^{20} = 0,7994$$

$$P.A = 62 \text{ } ^\circ\text{C}$$

#### I.1.2 L'appareillage :

L'appareillage utilisé pour la distillation T.B.P est du type PODBIELNIAK . Il comprend :

- L'unité de distillation
- Le Système de vide
- Les appareils de mesure et de contrôle (voir partie annexe).

On mesure les températures à l'aide d'un thermocouple Fer-Constantan. La courbe d'étalonnage est donnée en partie annexe.

#### I.1.3 Conditions opératoires :

- |  |               |
|--|---------------|
| . Volume de la charge                      | : 3 litres    |
| . Perte de charge                          | : 20 mm de Hg |
| . Taux de reflux                           | : 5           |
| . Temps de mise en équilibre de l'appareil | : 4 heures    |

On a chauffé progressivement de 45 volts jusqu'à 130 volts. Nous avons recueilli 50 fractions de 4 °C d'intervalle de température. Quand la température du bouilleur a atteint 315 °C, on a arrêté la distillation pour éviter le craquage à pression atmosphérique.

#### I.1.4 Résultats

Pour chaque fraction, on a procédé aux mesures de densité, et indice de réfraction.

TABLEAU I

N° de la fraction	% Volumique (cumulé)	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	T (°C)
1	0,100	1,36500	0,6450	54
2	0,330	1,36650	0,6570	58
3	0,650	1,36825	0,6593	62
4	0,916	1,37100	0,6628	66
5	1,783	1,37500	0,6687	70
6	3,350	1,38300	0,6883	74
7	4,150	1,39250	0,7090	78
8	5,250	1,39300	0,7096	82
9	5,650	1,39325	0,7098	86
10	5,850	1,39400	0,7099	90
11	8,783	1,39500	0,7105	94
12	9,783	1,39500	0,7133	98
13	12,750	1,40000	0,7225	102
14	13,310	1,40300	0,7321	106
15	15,866	1,40320	0,7325	110

TABLEAU I (suite).

N° de la fraction	% volumique (cumulé)	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	T(°C)
16	16,330	1,40350	0,7328	114
17	16,900	1,40450	0,7330	118
18	17,860	1,40500	0,7332	122
19	19,750	1,40500	0,7340	126
20	21,550	1,40550	0,7355	130
21	22,980	1,40600	0,7361	134
22	23,680	1,40650	0,7363	138
23	25,790	1,41000	0,7432	142
24	27,510	1,41450	0,7505	146
25	29,440	1,41800	0,7553	150
26	31,490	1,41950	0,7588	154
27	32,440	1,42025	0,7600	158
28	34,560	1,42125	0,7619	162
29	36,890	1,42350	0,7622	166
30	38,690	1,42450	0,7680	170

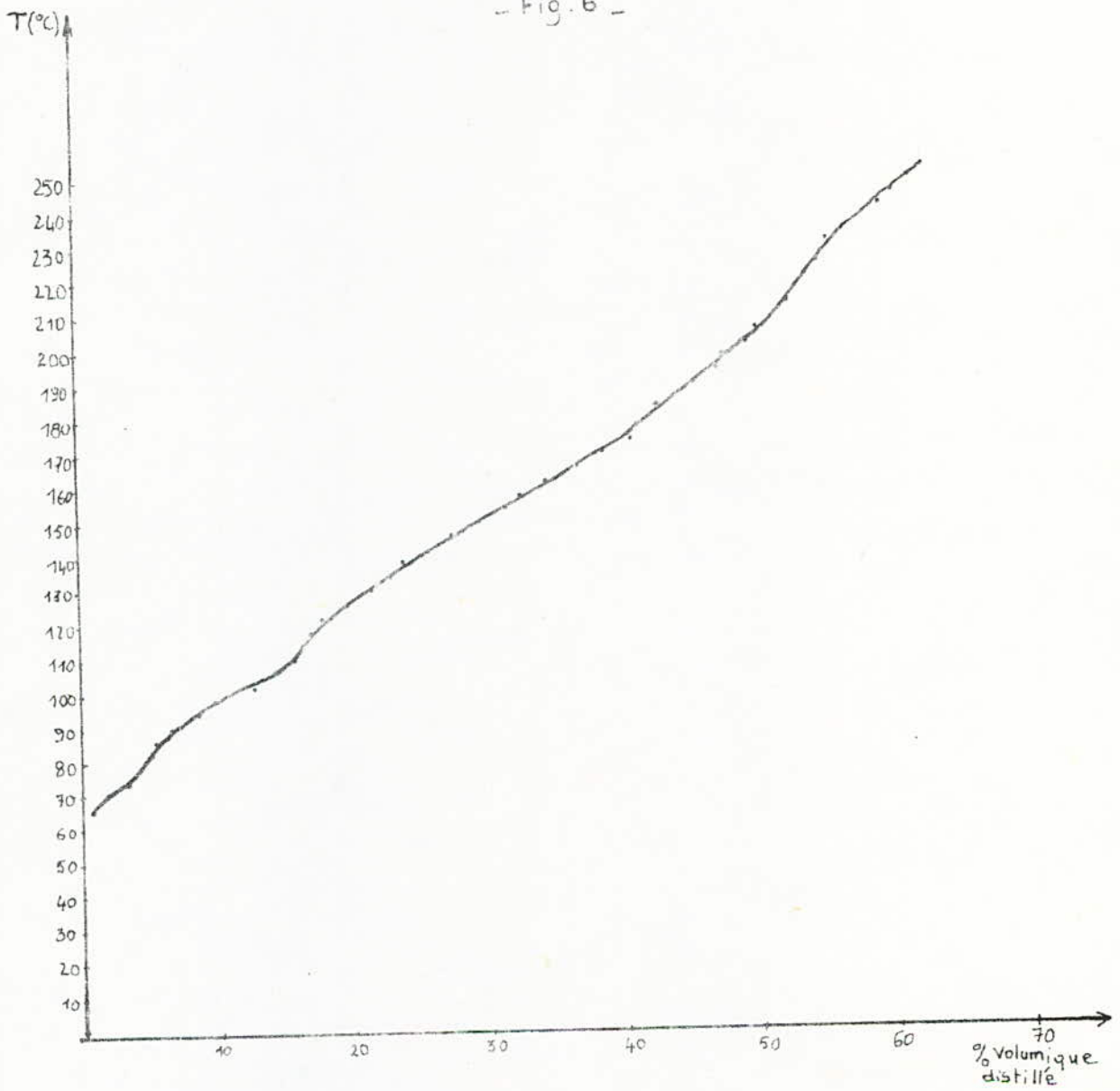


TABLEAU I (suite).

N° de la fraction	% volumique (cumulé)	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	T (°C)
31	40,790	1,42900	0,7762	174
32	41,250	1,43000	0,7791	178
33	42,790	1,43350	0,7821	182
34	43,975	1,43400	0,7838	186
35	45,475	1,43450	0,7847	190
36	47,250	1,43500	0,7848	194
37	47,660	1,43600	0,7851	198
38	49,330	1,43625	0,7882	202
39	50,230	1,43700	0,7896	206
40	51,430	1,43800	0,7919	210
41	52,560	1,44050	0,8007	214
42	53,180	1,44300	0,8009	218
43	53,820	1,44350	0,8020	222
44	54,600	1,44400	0,8031	226
45	55,400	1,44400	0,8033	232
46	56,530	1,44450	0,8072	234
47	57,630	1,44750	0,8155	238
48	59,280	1,44800	0,8174	242
49	60,310	1,45200	0,8249	246
50	61,450	1,46000	0,8347	250

COURBE T.B.P DU BRUT DE  
HASSI - MESSAOUD

- Fig. 6 -



Le bilan volumique nous donne une perte de produit de 257 ml ce qui représente environ 8,55 % de la charge initiale. Ce sont des fuites au niveau du ballon et dûes au début de l'expérience lors de la mise en équilibre.

Les résultats sont donnés dans le tableau I et la courbe T.B.P :  
 $T (°C) = f (\% \text{ volumique distillé de Pétrole brut})$  est donnée à la fig. 6

$f(\% \text{ volumique de pétrole brut distillé})$

## I.2 Simulation de la T.B.P par C.P.G

### I.2.1 Conditions opératoires :

Nous donnons les conditions opératoires dans le tableau II, suivant :

TABLEAU II

Echantillon	: Pétrole brut de Ha-mi-messaoud
Volume injecté	: 0,4 $\mu$ l
Colonne	: Capillaire SE 5
Longueur	: 20 m
Diamètre intérieur	: 0,3 mm
Chromatographe	: VARIAN , modèle 3700
Détecteur	: F.I.D
Gaz vecteur	: N <sub>2</sub> ; Débit 2ml/min; Pression 18 p5i
Température de la colonne (°C)	
initiale	: 30
finale	: 280
Programme de température	: 10 °C /min
En isotherme	: 10 minutes
Débit de H <sub>2</sub>	: 30 ml / min
Débit d'air	: 300 ml/min
Enregistreur	: VARIAN , modèle 5176 Recorder
Intégrateur	: VARIAN C D S 111
Vitesse de déroulement	: 1 cm/min ; 0,5 cm/min.



### I.2.2 Mode opératoire :

Dans un premier temps, nous avons injecté le pétrole brut seul dans les conditions citées précédemment. Nous avons obtenu le chromatogramme : fig.7.

Puis, nous avons injecté les n-alcane  $C_8 - C_{20}$  (nombres pairs). Cela nous a permis d'identifier certains pics.

Dans un deuxième temps, on a effectué l'analyse quantitative du brut, en faisant deux hypothèses à prendre en considération, car elles ne sont pas toujours vérifiées :

- La concentration de chaque constituant dans la fraction est donnée en pourcentage poids de pétrole brut distillé.

- Tous les hydrocarbures "répondent" de la même façon quand ils passent dans le détecteur.

Le chromatogramme obtenu a donné des groupes de pics. On a mesuré le temps du début et de la fin de chaque groupe, en commençant à  $t = 0$ . Cela nous a permis d'établir un programme (voir tableau III). Il nous a donné l'aire de chaque groupe et son pourcentage. Les résultats de cette intégration sont donnés dans le tableau IV.

### I.2.3 Résultats et comparaison avec les courbes T.B.P expérimentales

- Dans un premier temps, nous avons tracé la courbe T.B.P en ne tenant compte que des résultats obtenus d'après l'intégration, (courbe 1, fig 8). Nous l'avons comparée aux courbes T.B.P expérimentale (2), (3) ; on a constaté un décalage non négligeable.

- Pour cela, on a injecté une série d'alcane  $C_8 - C_{20}$  tout d'abord seuls dans les conditions précédentes. On a tracé la courbe temps de rétention = f (température) des n-alcane dans les conditions de programmation, et en fonction de leur température normale d'ébullition. Ceci, nous a permis pour un temps de rétention donné de trouver la température corrigée, voir fig.9, et les tableaux IV et V.

On obtient un léger décalage par rapport aux courbes T.B.P expérimentales.

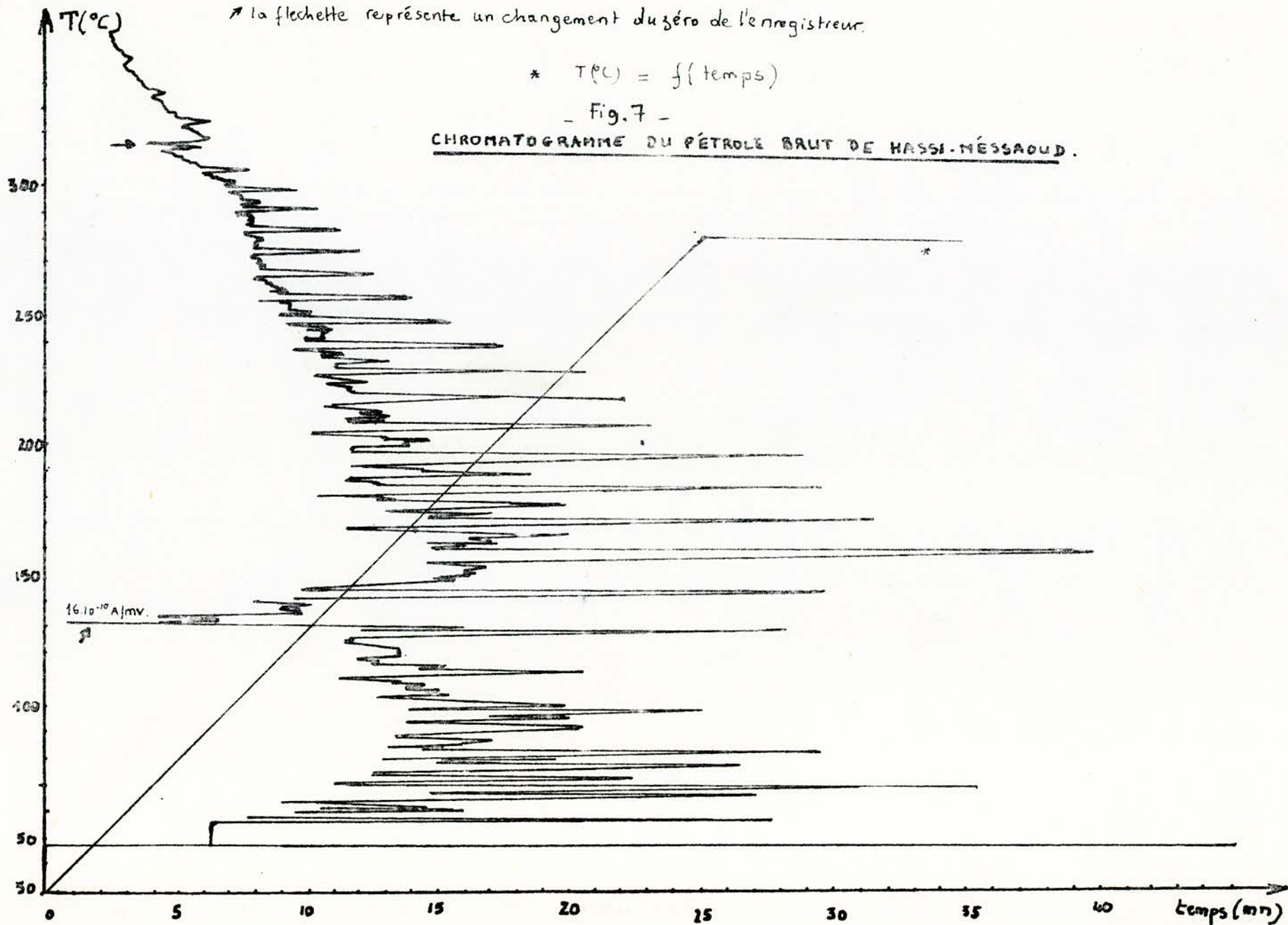
- Dans un deuxième temps, pour nous assurer que l'injection des n-alcane en mélange dans le pétrole brut donne la même réponse que s'ils étaient seuls, on a injecté la même série d'alcane dans le pétrole brut dans les mêmes conditions que précédemment.

→ la flechette représente un changement du zéro de l'enregistreur.

\*  $T(^{\circ}\text{C}) = f(\text{temps})$

- Fig. 7 -

CHROMATOGRAMME DU PÉTROLE BRUT DE HASSI-MÉSSAOUD.





On a obtenu une légère différence par rapport aux premiers résultats ( voir tableau IV) , mais en moyenne, la courbe globale coïncide avec la première courbe (voir fig.9).

La courbe (2) obtenue par C.P.G (fig.8) , ne peut être comparée par rapport aux courbes expérimentales (4) et (5) que dans l'intervalle 0 - 50 % en poids de pétrole brut distillé. La courbe T.B.P obtenue par C.P.G est complète (jusqu'à plus de 99 % en poids de brut distillé).

Les courbes (4) et (5) sont obtenues à partir des tableaux VIII et IX.

On a refait l'expérience, avec une programmation de température de 5 °C/mn , mais les résultats ne sont pas meilleurs que les précédents. Les résultats sont rassemblés dans les tableaux VI , VII , fig.10. La courbe obtenue est donnée à la fig 8 courbe 3.

#### - Exploitation des résultats :

La courbe T.B.P à 10°C/mn corrigée se rapproche de la courbe T.B.P expérimentale, néanmoins, nous constatons deux domaines : Un domaine où la T.B.P par C.P.G est inférieure à la T.B.P expérimentale et le domaine inverse. Les deux courbes se confondent aux environs de 150°C. L'analogie n'est pas tout à fait totale, car on ne peut pas comparer la C.P.G et la distillation T.B.P comme opération de distillation. Dans la C.P.G expérimentale, seule la température règle la séparation des coupes entre elles, dans la C.P.G, il ya aussi l'effet du gaz vecteur.

On sait que la viscosité d'un gaz augmente avec la température. Pour vaincre l'inertie, il faut de plus en plus une température élevée, ce qui explique qu'à 150°C, la température de la T.B.P par C.P.G est supérieure à celle de la T.B.P expérimentale pour un même pourcentage poids distillé, et a basse température, c'est le phénomène inverse qu'on observe. D'où l'utilité alors de travailler peut-être à plus faible débit possible, mais permettant quand même une bonne finesse des pics.

Jackson, Judges et Powell (16) ont travaillé à 20 °C/mn, ceci explique le meilleur accord obtenu avec les T.B.P expérimentales.

La nature du gaz vecteur, sa variation de viscosité avec la température, le débit du gaz vecteur la vitesse de programmation, sont autant de paramètres complexes intervenant tous ensembles.

Cette T.B.P par C.P.G nous a permis cependant de se faire une idée sur la nature de ce pétrole brut. On constate aussi bien par C.P.G que par T.B.P expérimentales que le pourcentage poids distillé permet de définir les coupes, par exemple: pour une coupe de 200°C, le % poids distillé est de 40 à 44, peut donc être utilisé comme essence.



Cette méthode est séduisante, car elle permet aubout de 30 minutes d'avoir une T.B.P aussi exploitable que la T.B.P expérimentale, qui, elle, demande 7 à 8 h avec le temps d'équilibre.

TABLEAU III

Programme donnant le temps de rétention des groupes de pics et leur pourcentage poids.

Programmation de température : 10 °C/min.

## SECTION 1

1	ID #	0 #
2	S / N	2N
3	IPW	8S
4	TAN%	3. 20%
5	ARLJ	50A
6	STOP	35. 00M

## SECTION 2

LINE	TIME	EUT	VALUE
1	.00	1GR	2.05
2	2.05	1GR	3.20
3	3.20	1GR	4.90
4	4.90	1GR	6.35
5	6.35	1GR	7.90
6	7.90	1GR	9.40
7	9.40	1GR	10.70
8	10.70	1GR	12.10
9	12.10	1GR	13.30
10	13.30	1GR	14.55
11	14.55	1GR	15.75
12	15.75	1GR	16.80
13	16.80	1GR	17.90
14	18.95	1GR	19.90
15	19.90	1GR	20.80
16	20.80	1GR	21.70
17	21.70	1GR	22.60
18	22.60	1GR	23.40
19	23.40	1GR	24.20
20	24.20	1GR	24.95
21	24.95	1GR	25.75
22	25.75	1GR	26.60
23	26.60	1GR	27.50
24	27.50	1GR	28.60
25	28.60	1GR	30.95
26	30.95	1GR	35.15

TABLEAU IV

Résultats de l'intégration des groupes de pics programmation de T° :

10 °C/mn

PK	TIME	INJ.	
		FILE 1 ID <del>≠</del>	0 1
		AREA	AREA %
1 G	1. 05	1962416	6. 93
2 G	2. 50	4397943	15. 53
3 G	4. 05	3908302	13. 80
4 G	5. 63	2604194	9. 20
5 G	7. 13	1045610	3. 69
6 G	8. 65	1200828	4. 24
7 G	10. 05	1693778	5. 98
8 G	11. 40	1938308	6. 85
9 G	12. 70	1916456	6. 77
10 G	13. 93	1350712	4. 77
11 G	15. 15	1539244	5. 44
12 G	16. 28	1145348	4. 04
13 G	17. 35	1015568	3. 59
14 P	17. 92	150672	. 53
15 P	18. 30	474168	1. 67
16 P	18. 67	253236	. 89
17 G	19. 43	558228	1. 97
18 G	20. 35	478640	1. 69
19 G	21. 25	259228	. 92
20 G	22. 15	163436	. 58
21 G	23. 00	120072	. 42
22 G	23. 80	75292	. 27
23 G	24. 58	51356	. 18
24 G	25. 35	13536	. 05
TOTAL		28316571	100. 00



TABLEAU IV

Injection des n. alcanes seuls et en mélange  
dans le pétrole brut.

Programmation de température : 10°C / mn.  
initiale : 30 °C  
finale : 280 °C

$t_R(\text{solvant}) = 70 \text{ s.}$

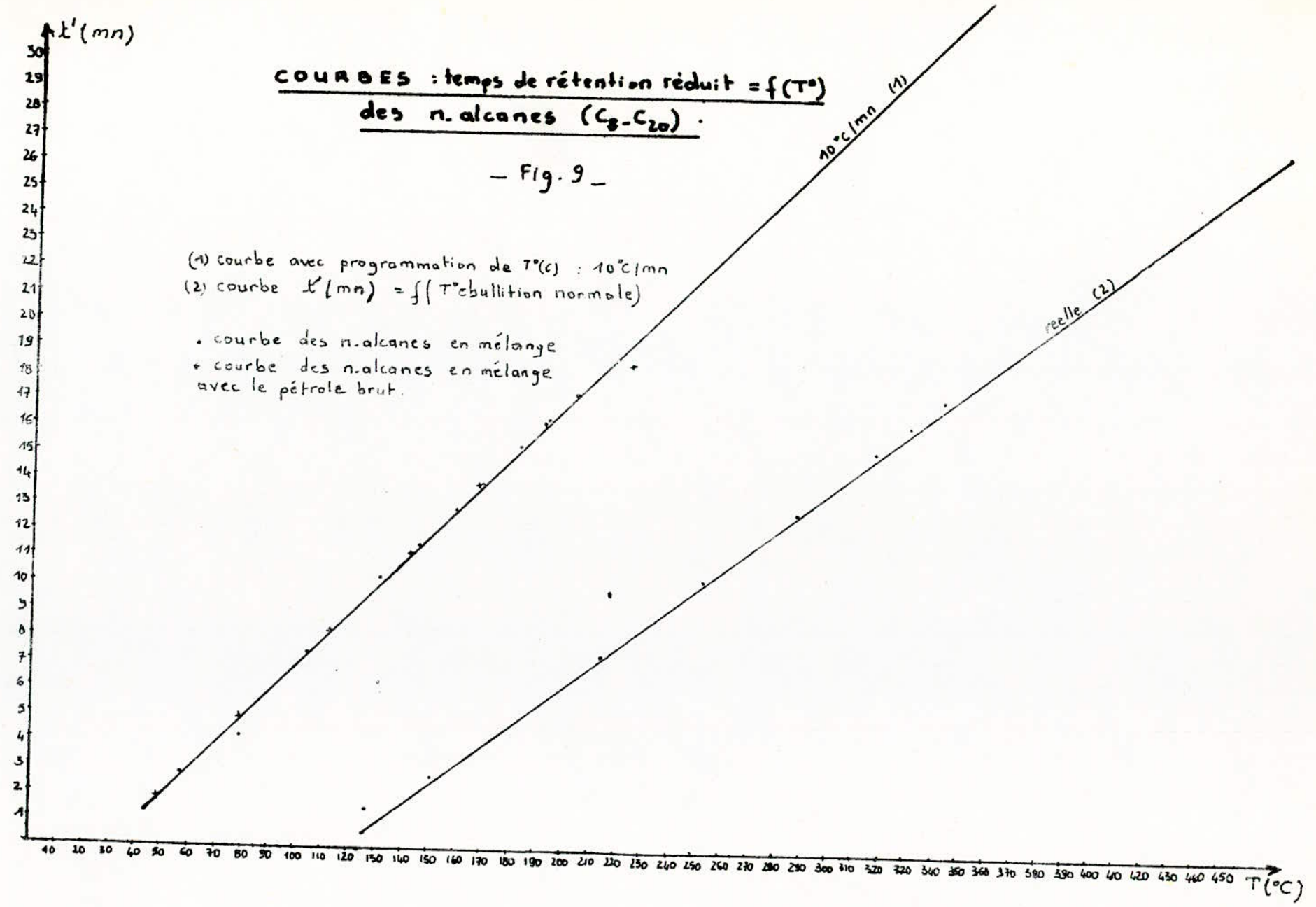
Composé	$t_R(\text{mn})$ n. alcanes	T(°C) n. alcanes	$t_R(\text{mn})$ n. alcanes + PB	T(°C) n. alcanes + PB	Tebull.(°C)
C <sub>8</sub>	1,475	44,75	1,80	48,0	125,675
C <sub>9</sub>	2,750	57,50	2,75	57,5	150,818
C <sub>10</sub>	4,200	72,00	4,90	79,0	174,154
C <sub>12</sub>	7,400	104,00	8,20	112,0	214,500
C <sub>14</sub>	10,250	132,50	11,20	142,0	252,500
C <sub>15</sub>	11,550	145,50	-	-	270,500
C <sub>16</sub>	12,900	159,00	13,75	167,0	287,500
C <sub>18</sub>	15,300	183,00	16,20	192,0	317,000
C <sub>19</sub>	16,350	193,50	-	-	330,000
C <sub>20</sub>	17,350	203,50	18,40	214,0	343,300

COURBES : temps de rétention réduit = f(T°)  
des n. alcanes (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) .

- Fig. 9 -

- (1) courbe avec programmation de T°(c) : 10°C/mn
- (2) courbe  $k'(mn) = f(T°\text{ébullition normale})$

- courbe des n. alcanes en mélange
- courbe des n. alcanes en mélange avec le pétrole brut.



T A B L E A U V

S I M U L A T I O N D E L A T . B . P P A R C . P . G

Programmation de température : 10°C/mn  
 initiale : 30°C  
 finale : 280°C  
 10 minutes en isotherme .

$t$ (mn)	T(°C) lue	T(°C) Corrigée	% Poids distillé
1,03	40,3	120	6,93
2,63	56,3	145	22,46
4,05	70,5	165	36,26
5,03	86,3	188	45,46
7,13	101,3	208	49,15
8,65	116,5	230	53,39
10,05	130,5	250	59,37
11,40	144,0	270	66,22
12,70	157,0	287	72,99
13,93	169,3	305	77,76
15,15	181,5	323	83,20
16,28	192,8	338	87,20
17,35	203,8	353	90,83
18,24	212,4	363	91,36
18,61	216,1	366	93,03
18,93	219,3	371	93,92
19,43	224,3	378	95,89
20,35	233,5	385	97,58
21,25	242,5	402	98,50
22,15	251,5	413	99,08
23,00	260,0	426	99,50
23,80	268,0	436	99,77
24,58	275,8	448	99,95
25,35	280,0	457	100,00



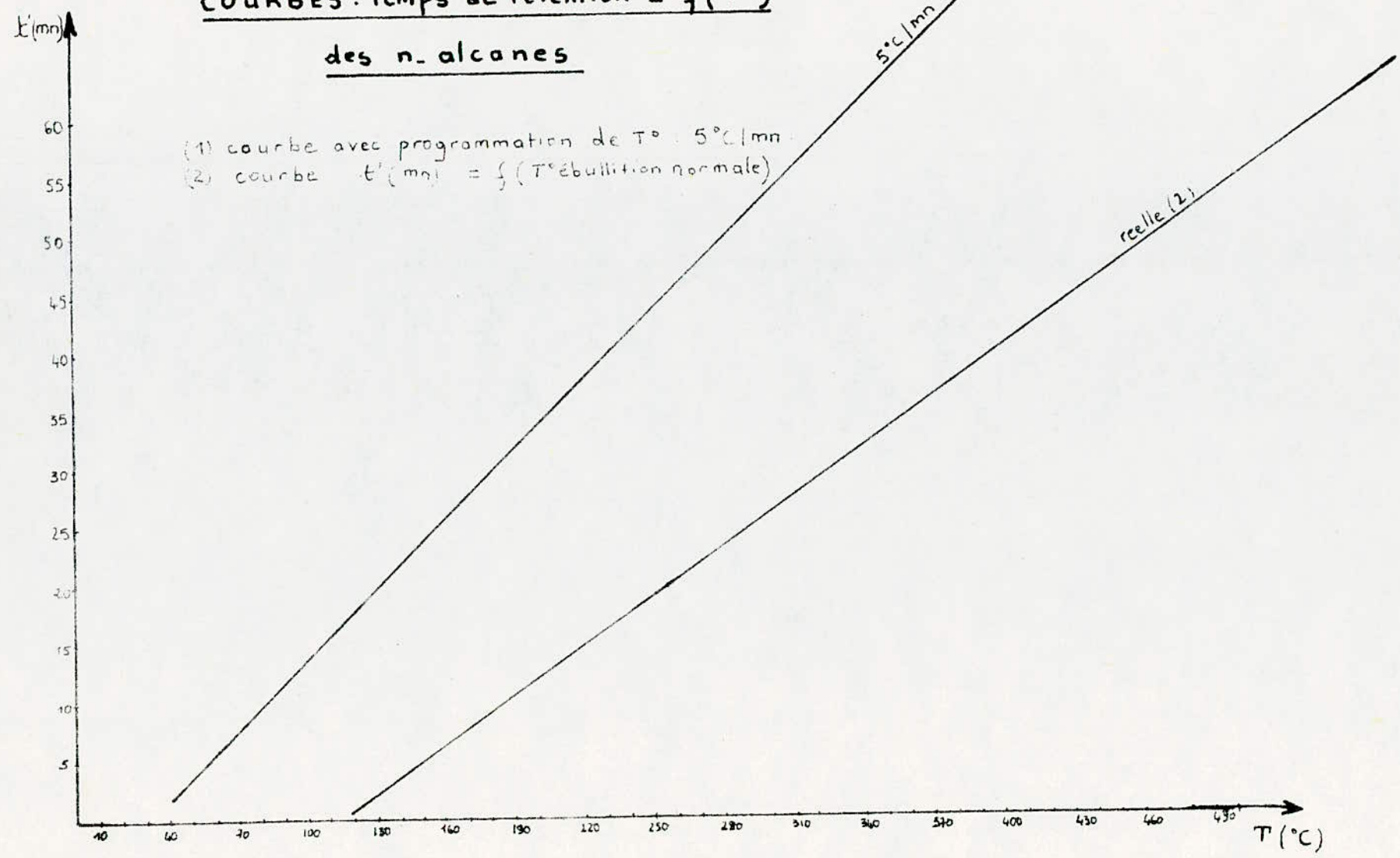
## TABEAU VI

### Injection des n-alcanes

Programmation de température : 5 °C / mn  
 initiale : 30 °C  
 finale : 280 °C .

composé	$t'_R$ (mn)	T(°C) des n-alcanes	T <sub>ébul.</sub> (°C)
C <sub>8</sub>	2,0	40,00	125,675
C <sub>10</sub>	6,5	64,50	150,818
C <sub>12</sub>	13,0	95,00	214,500
C <sub>14</sub>	18,95	124,75	252,500
C <sub>16</sub>	23,80	149,00	287,500
C <sub>18</sub>	28,80	174,00	317,000
C <sub>20</sub>	32,90	192,50	343,300

COURBES: temps de rétention = f(T°)  
des n. alcanes



- Fig 10 -

TABLEAU VII

SIMULATION DE LA T.B.P PAR C.P.G

Programmation de température : 5 °C / mn  
 initiale : 30°C ; finale : 280 °C  
 10 mn en isotherme.

t(mn)	T(°C) lue	T(°C) corrigée	% Poids distillé
0,68	33,40	120	0,64
1,83	39,15	128	1,75
3,25	46,25	139	12,61
5,55	57,75	155	26,37
8,10	70,50	172	37,45
11,05	85,25	192	48,08
14,20	101,00	214	55,18
17,00	115,00	235	60,80
19,70	128,50	253	67,34
22,25	141,25	272	72,12
24,60	153,00	288	76,31
26,88	164,40	305	80,46
29,13	175,65	320	83,84
32,25	191,25	342	89,00
35,20	206,00	364	90,79
36,98	214,90	376	92,40
38,70	223,50	389	93,60
40,40	232,00	401	94,68
42,08	240,40	423	95,73
43,70	248,50	425	96,49
45,23	256,15	436	97,13
46,70	263,50	447	97,81
48,18	270,90	458	98,42
49,60	278,00	467	98,92
51,00	285,00	478	99,49
52,58	292,90	487	99,52
54,23	301,15	500	99,95
55,50	307,50	509	99,95
56,95	314,75	519	99,98
59,05	325,25	534	100,00



TABLEAU VII

T.B.P expérimentale

( courbe 4, fig. 8 )

N° de la fraction	% Poids distillé	T (°C)
1	0,08	54
2	0,27	58
3	0,53	62
4	0,75	66
5	1,48	70
6	2,83	74
7	3,54	78
8	4,26	82
9	4,87	86
10	5,93	90
11	7,65	94
12	8,55	98
13	11,23	102
14	11,75	106
15	14,10	110
16	14,54	114
17	15,06	118
18	15,95	122
19	17,65	126
20	19,31	130
21	20,63	134
22	21,27	138
23	23,23	142
24	24,84	146
25	26,67	150

N° de la fraction	% Poids distillé	T (°C)
26	28,62	154
27	29,52	158
28	31,54	162
29	33,76	166
30	35,49	170
31	37,53	174
32	37,85	178
33	39,48	182
34	40,65	186
35	42,11	190
36	43,85	194
37	44,26	198
38	45,90	202
39	46,80	206
40	47,98	210
41	49,11	214
42	49,74	218
43	50,37	222
44	51,15	226
45	51,96	232
46	52,70	234
47	53,82	238
48	55,50	242
49	56,57	246
50	57,75	250

TABLEAU IX

T.B.P expérimentale

(courbe 5, fig 8.)

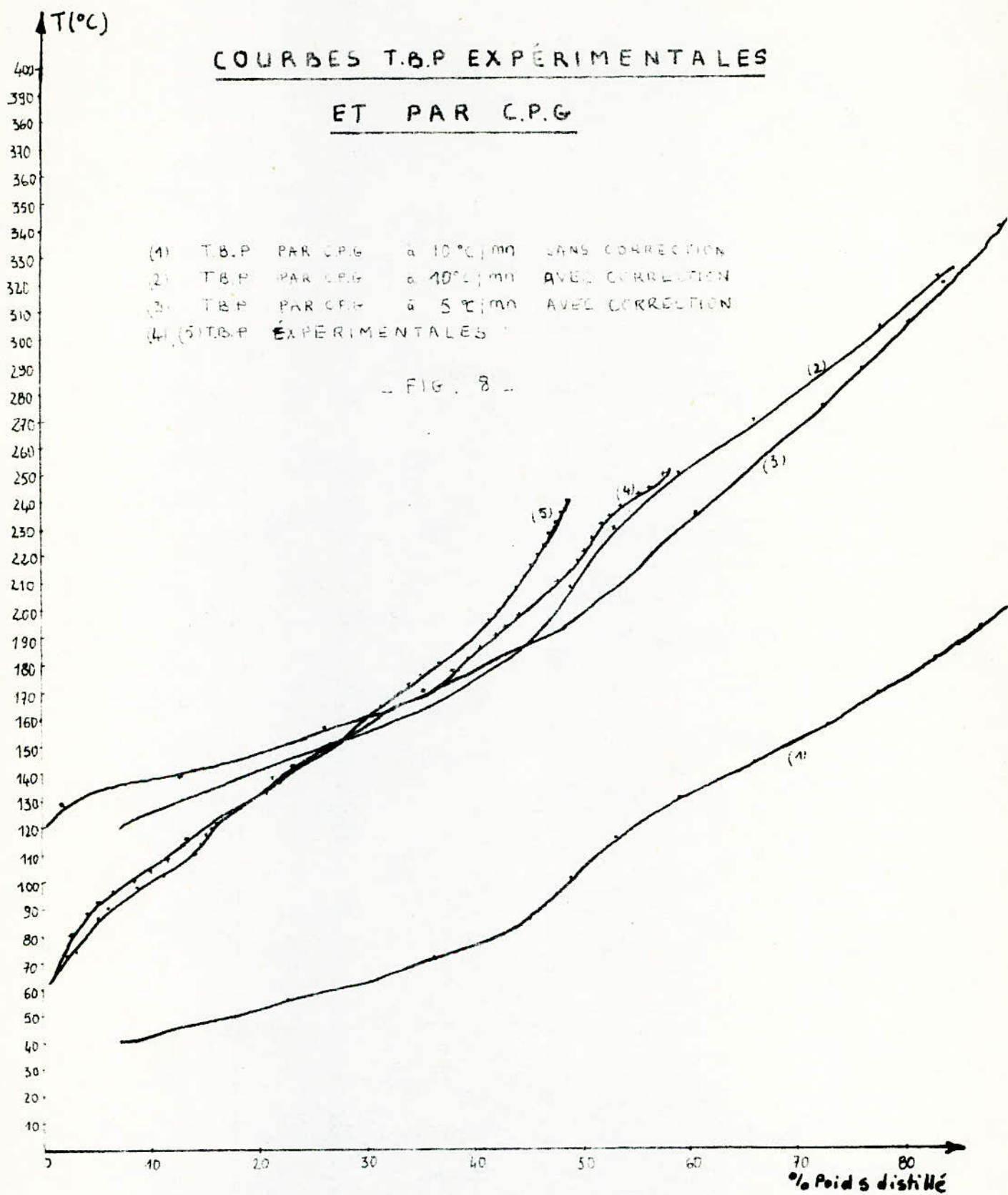
N° de la fraction	% Poids distillé	T (°C)
1	0,08	43
2	0,15	52
3	0,24	56
4	0,38	60
5	0,75	64
6	1,48	68
7	1,90	72
8	2,33	76
9	2,48	80
10	3,26	84
11	4,07	88
12	5,13	92
13	6,41	96
14	8,56	100
15	10,71	104
16	11,57	108
17	12,46	112
18	13,33	116
19	15,52	120
20	16,15	124
21	18,70	128
22	20,75	132
23	21,97	136
24	23,20	140
25	24,84	144

N° de la fraction	% Poids distillé	T (°C)
26	26,14	148
27	27,47	152
28	28,96	156
29	29,99	160
30	31,57	164
31	32,75	168
32	33,89	172
33	35,28	176
34	36,84	180
35	38,46	184
36	39,72	188
37	40,62	192
38	41,51	196
39	42,34	200
40	43,23	204
41	43,99	208
42	44,75	212
43	45,30	216
44	46,01	220
45	46,55	224
46	47,14	228
47	47,66	232
48	48,19	236
49	48,74	240
50	-	-

COURBES T.B.P. EXPÉRIMENTALES  
ET PAR C.P.G.

- (1) T.B.P. PAR C.P.G. à 10°C/mm SANS CORRECTION  
 (2) T.B.P. PAR C.P.G. à 10°C/mm AVEC CORRECTION  
 (3) T.B.P. PAR C.P.G. à 5°C/mm AVEC CORRECTION  
 (4) (5) T.B.P. EXPÉRIMENTALES

- FIG. 8 -





## II Etude des fractions pétrolières par C.P.G

Le but de cette étude est de retrouver les propriétés avec une colonne capillaire par chromatographie en phase gazeuse.

Nous allons voir que la colonne capillaire donne de meilleurs séparations (comparaison des chromatogrammes des fractions 12 par les deux colonnes).

### II.1 Analyse qualitative :

#### - Réalisations des conditions optimum pour chaque coupe :

Nous avons cherché les meilleures conditions de travail pour chaque fraction pétrolière. Les conditions optimales dépendant des paramètres déjà cités:

- La phase stationnaire
- Le débit du gaz vecteur
- La température de la colonne
- La quantité injectée.

Pour l'analyse des dix fractions pétrolières, les conditions opératoires sont les suivants :

Echantillons	: Fractions pétrolières 11 à 20
Volume injecté	: 0,1 $\mu$ l.
Colonne	: 80 m x 0,25 mm capillaire en squalane.
Chromatographe	: Varian modèle 3700
Détecteur	: F I D
Gaz vecteur	: N <sub>2</sub> ; Débit : 2 ml/mn ; pression: 19 PSI.
Température de la colonne	: 70 °C
Température de l'injecteur	: 200 °C
Température du détecteur	: 250 °C
Débit de H <sub>2</sub>	: 30 ml/mn ; pression : 2,8 bars
Débit d'air	: 300 ml/mn ; pression : 3,2 bars
Sensibilité	: de l'ordre de 10 <sup>-10</sup> A/mV
Enregistreur	: Varian modèle 9176
Intégrateur	: Varian CDS 411
Vitesse de déroulement de papier.	: 1 cm/mn.

Nous donnons en partie annexe le remplissage de la colonne capillaire.

Nous avons utilisé pour l'identification, la méthode des indices de Kovats et la méthode de l'étalon interne.

FRACTION 12

colonne : OV 101 18% sur chromosorb PAWDMCS 100-120 mesh.

T° colonne : 100 °C

T° injecteur : 240 °C

T° détecteur : 300 °C

Débit de N<sub>2</sub> : 20 ml/mn . F.I.D.

Débit d'air : 300 ml/mn . 3,2 bars

Débit de H<sub>2</sub> : 30 ml/mn . 2,8 bars

volume injecté : 1 µl.

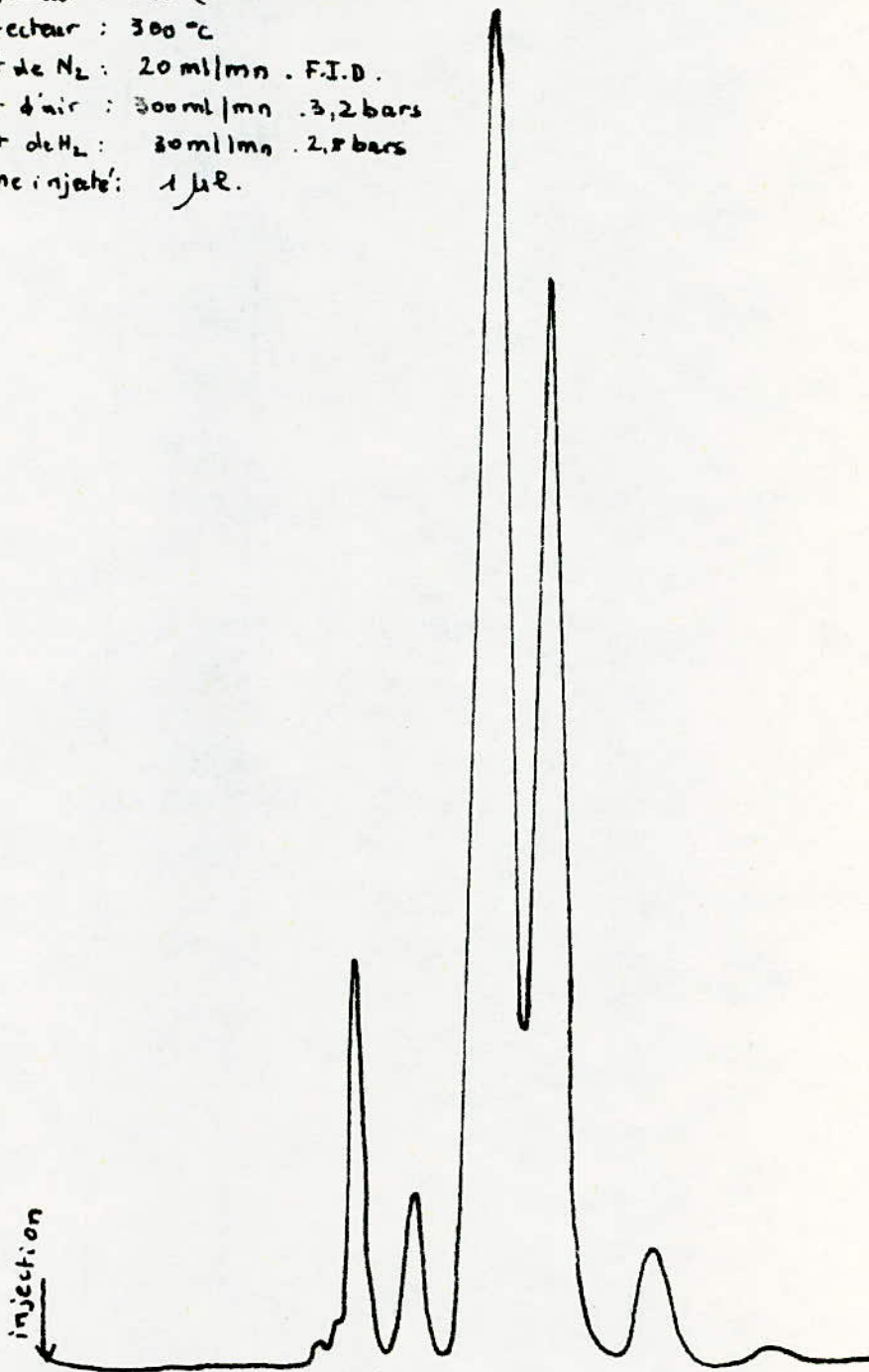


Figure 14.

colonne : capillaire. squalane. 80m.  
T° colonne : 70°C  
T° injecteur : 200°C  
T° détecteur : 260°C  
débit de N<sub>2</sub> : 2 ml/min  
volume injecté : 0,1 µl.

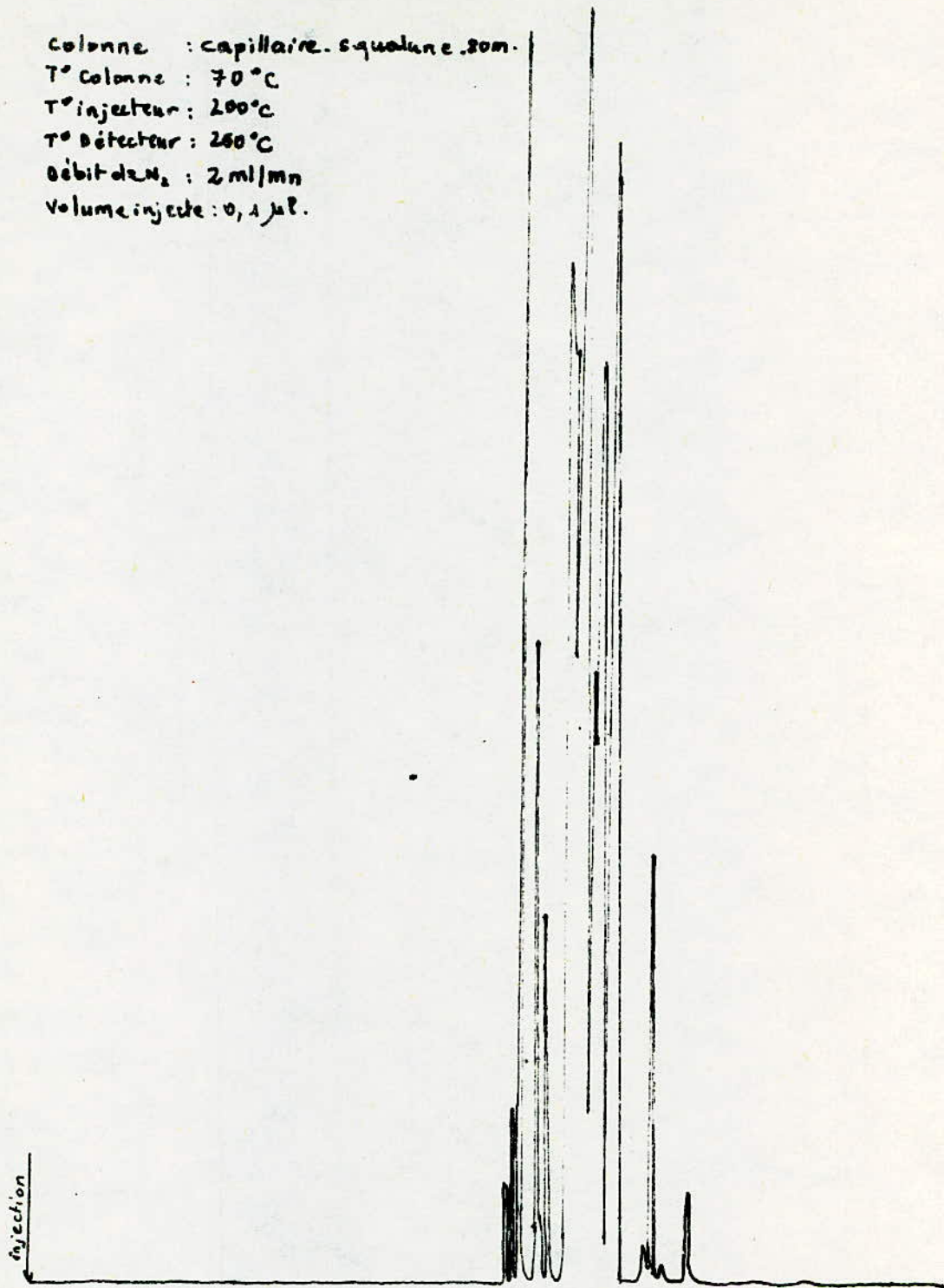


Figure 15,



Pour chaque pic, le temps de rétention  $t'_R$  est donné par :  $t'_R = t_R - t_G$  avec  $t_G$  : temps de rétention de l'air, avec dans notre cas :  $t_G = 6\text{mn}$ .

Nous obtenons la même distance de rétention pour un même pic quelque soit la fraction.

Les résultats sont donnés dans les tableaux 14,15,16,17 et 18.

Pour l'identification des produits, on a utilisé la méthode des indices de Kovats.

Il nous est apparu souhaitable d'utiliser les indices de Kovats pour les naphténiques et les aromatiques en traçant les courbes :

$\log d'_R = f(T^\circ)$ , qui sont des droites, dans le but de nous assurer si un hydrocarbure ayant une température de Kovats qui ne correspond pas à une température d'un hydrocarbure paraffinique pouvait se retrouver comme hydrocarbure naphténique ou aromatique. De ce fait, pour simplifier les calculs et trouver facilement cette température de Kovats, nous avons établi des équations pour ces différentes droites qui nous permettent de trouver les différentes températures de Kovats pour les différentes familles d'hydrocarbures. De ce fait, le choix est plus vaste. Il est à souligner que ces équations sont valables pour une colonne de squalane à  $70^\circ\text{C}$ , avec, comme gaz vecteur l'azote.

Ces équations sont les suivantes :

- Pour les n-alcanes :

$$\log d'_R = 0,338 (N_p - 5) + 0,76$$

$$N_p = 0,0341 (t_p - 36) + 5. \quad 36 \leq t \leq 125^\circ\text{C}$$

- Pour les isoparaffines :

$$\log d'_R = 0,375 (N_{ip} - 6) + 0,96 \quad 6 \leq N \leq 8$$

$$N_{ip} = 0,035 (t_{ip} - 58) + 6 \quad 58 \leq t \leq 120^\circ\text{C}$$

- Pour les naphtènes :

$$\log d'_R = 0,300 (N_n - 5) + 0,9 \quad 5 \leq N \leq 8$$

$$N_n = 0,036 (t_n - 49) + 5 \quad 49 \leq t \leq 130^\circ\text{C}$$

- Pour les aromatiques :

$$\log d'_R = 0,350 (N_a - 5) + 0,9 \quad 5 \leq N \leq 9$$

$$N_a = 0,035 (t_a - 80) + 6 \quad 50 \leq t \leq 170^\circ\text{C}$$

Si on trace directement le  $\log d'_R = f(T^\circ)$  ces couples de droites peuvent donner une seule pour chaque famille.

- Pour les isoparaffines :

$$\log d'_R = 0,012 (t_{i_p} - 58) + 0,96 \quad 56 \leq t \leq 120 \text{ } ^\circ\text{C}$$

- Pour les naphènes

$$\log d'_R = 0,011 (t_n - 49) + 0,91 \quad 49 \leq t \leq 136,5$$

- Pour les aromatiques :

$$\log d'_R = 0,011 (t_a - 80) + 1,26 \quad 80 \leq t \leq 164,5$$

Exemple pour  $\log d'_R = 1,3$ , nous avons quatre différentes températures:

$$t_p = 85 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$t_{i_p} = 87 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$t_n = 86 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$t_a = 86 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Cet écart de  $2^\circ\text{C}$  permet de choisir un hydrocarbure de l'une ou l'autre des familles voir tableau 10,11,12,13 et fig 11,12,13,16,17,18.

Cette analyse qualitative a été confirmée dans le cas où le pic soupçonné existe sous forme d'étalons et nous avons identifié globalement 45 hydrocarbures dont 10 par la méthode de l'étalon. Il faut remarquer que seul l'injection d'un étalon permet de confirmer ou d'infirmer la présence d'un hydrocarbure.

## II.2 Analyse quantitative :

Dans le but d'essayer de trouver par C.P.G., les propriétés expérimentales, nous avons fait l'analyse quantitative des fractions pétrolières.

On a fait deux suppositions :

- Tous les pics donnent tous la même réponse au détecteur, ce qui n'est tout à fait fondamentalement correcte, car un aromatique peut réagir différemment d'un naphène ou d'une paraffine.

- La méthode de résolution de l'intégrateur n'escamote pas des pics intéressants d'une part et que les principaux pics contribuant d'une façon notable à la propriété globale sont bien ceux du chromatogramme.

- Nous avons utilisé un intégrateur varian COS 111 et nous avons obtenu les pourcentages poids suivants, voir tableau 19. Nous constatons que les pics les plus importants sont obtenus soit avec certitude, soit avec la méthode de Kovats, dans ce cas, il se produira un écart entre les propriétés expérimentales et par C.P.G comme nous le verrons.

Comme nous l'avons dit en introduction, le but recherché est de comparer les propriétés expérimentales aux propriétés calculées. Ces propriétés sont la densité ( $d_4^{20}$ ), l'indice de refraction  $n_D^{20}$ ,  $T_{max}$ , la masse moléculaire et l'indice d'octane.



Il faut rappeler tout d'abord le sens de variation de certaines propriétés physiques. D'une façon générale la densité et la température croissent dans le sens paraffines, naphènes et aromatiques par contre, la masse moléculaire décroît ainsi que le rapport R/C. L'indice de réfraction est important pour les aromatiques, il est plus faible pour les paraffines et les naphènes et enfin l'indice d'octane est très bon les aromatiques et les isoparaffines, il est moins bon pour les naphéniques et il est très mauvais pour les normales paraffines.

Le fait de ne pas connaître tous les hydrocarbures avec certitude (manque d'étalons standard) nous a conduit dans la mesure du possible, et en respectant un écart de 1°C maximum avec la température expérimentale de choisir un hydrocarbure (ne possédant pas d'étalon de confirmation), parmi les familles citées, qui d'une part est d'une proportion importante et d'autre par permettrait de faire accorder les valeurs expérimentales avec la C.P.G. Les résultats sont donnés dans les tableaux 20 à 29.

### II.3 Comparaison des méthodes expérimentales et chromatographique :

Nous présentons dans le tableau 30 la correspondance des valeurs expérimentales et des valeurs calculées à partir de la C.P.G. D'une façon générale, l'accord est bon. L'écart n'exède pas 5% et on remarque bien le sens de croissance de ces grandeurs.

Il faut cependant noter qu'il est difficile de connaître avec certitude l'appartenance d'un hydrocarbure ramifié à une famille ou à une autre. C'est le cas d'un aromatique avec une chaîne aliphatique assez longue (l'effet aromatique est voilé par la paraffine) et tout se passe comme si l'hydrocarbure réagissait comme une paraffine, de ce fait, la comparaison des valeurs des pourcentages de chaque famille calculés, ne présente pas la même concordance qu'avec les valeurs des propriétés physiques ( $n_d$ ,  $M_M$ ,  $T^0$ ). Voir tableau 31).

L'écart sans être significatif, peut aller jusqu'à 200 à 300 % pour les aromatiques. Il est plus raisonnable avec les paraffines et les naphènes où il avoisine les 5 %.

Cette analyse quantitative, sans être une méthode très sûre, nous a quand même permis de retrouver les grandeurs physiques des fractions.



INJECTION DES N-ALCANES DANS UNE COLONNE  
CAPILLAIRE DE 80 M EN SQUALANE A 70°C

n.alcanes	$n_{C_6}$	$n_{C_7}$	$n_{C_8}$	$n_{C_9}$
$d'_R$ (mm)	14	27	57	128
$\log d'_R$	1,146	1,431	1,756	2,1072
T.Eb.(°C)	68,752	98,400	125,675	150,818

TABLEAU 10

INJECTION D'ISOPARAFFINES

à  $T_c = 70^\circ\text{C}$

Composé	$d'_R$ (mm)	$\log d'_R$	$T_{eb}(\text{°C})$ trouvée	$T_{eb}(\text{°C})$ theo.
2,3-Di-Me butane	9,12	0,960	56,0	57,978
2-Me-hexane	23,00	1,360	91,0	90,049
3-Me-hexane	23,50	1,370	93,0	91,847
3-Et-pentane	26,00	1,415	96,0	93,473
2,2,3-Tri-Me pentane	38,00	1,580	110,0	109,845
2,3,4-Tri-Me pentane	41,20	1,615	113,5	113,472
2,3,3-Tri-Me pentane	41,50	1,620	115,0	114,765
3,4-di-Me hexane	46,00	1,663	117,0	117,731
3-Et- hexane	49,0	1,690	119,5	118,541

TABLEAU 11

INJECTION DE NAPHTÈNES

à  $T_c = 70^\circ\text{C}$

Composé	$d'_R$ (mm)	$\log d'_R$	$T_{cb}$ ( $^\circ\text{C}$ ) trouvée.	$T_{cb}$ ( $^\circ\text{C}$ ) théor.
cyclopentane	8,15	0,91	51,0	49,252
Me-cyclopentane	13,25	1,20	74,0	71,804
cyclohexane	18,25	1,26	83,0	80,719
Me-cyclohexane	31,00	1,49	101,0	100,934
1,2,5-Tri-me-cyclohe.	51,25	1,71	122,0	123,000
n-propyl cyclopentane	72,45	1,86	133,0	130,961
1,3-Tri-me cyclohexane	81,25	1,91	137,5	136,640

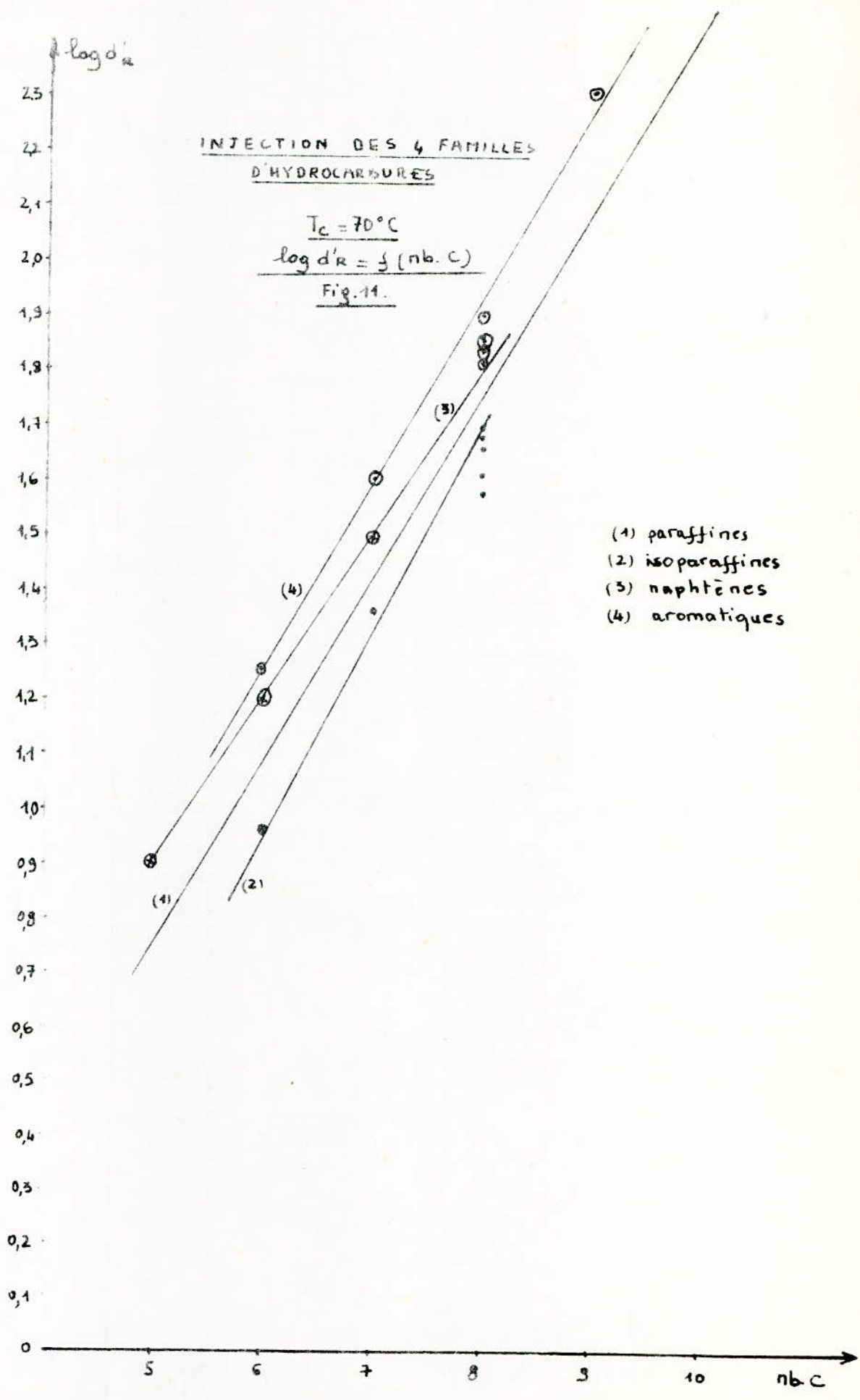
TABLEAU 12

INJECTION D'AROMATIQUES

à  $T_c = 70^\circ\text{C}$

Composé	$d'_R$ (mm)	$\log d'_R$	$T_{cb}$ ( $^\circ\text{C}$ ) trouvée	$T_{cb}$ ( $^\circ\text{C}$ ) théor.
Benzène	18,25	1,26	82	80,094
Toluène	40,75	1,61	113	110,629
Ethyl-Benzène	79,50	1,90	135,5	136,200
Para-xylène	87,10	1,94	140,0	138,360
Tri-Me Benzène	204,00	2,31	163,0	164,743

TABLEAU 13





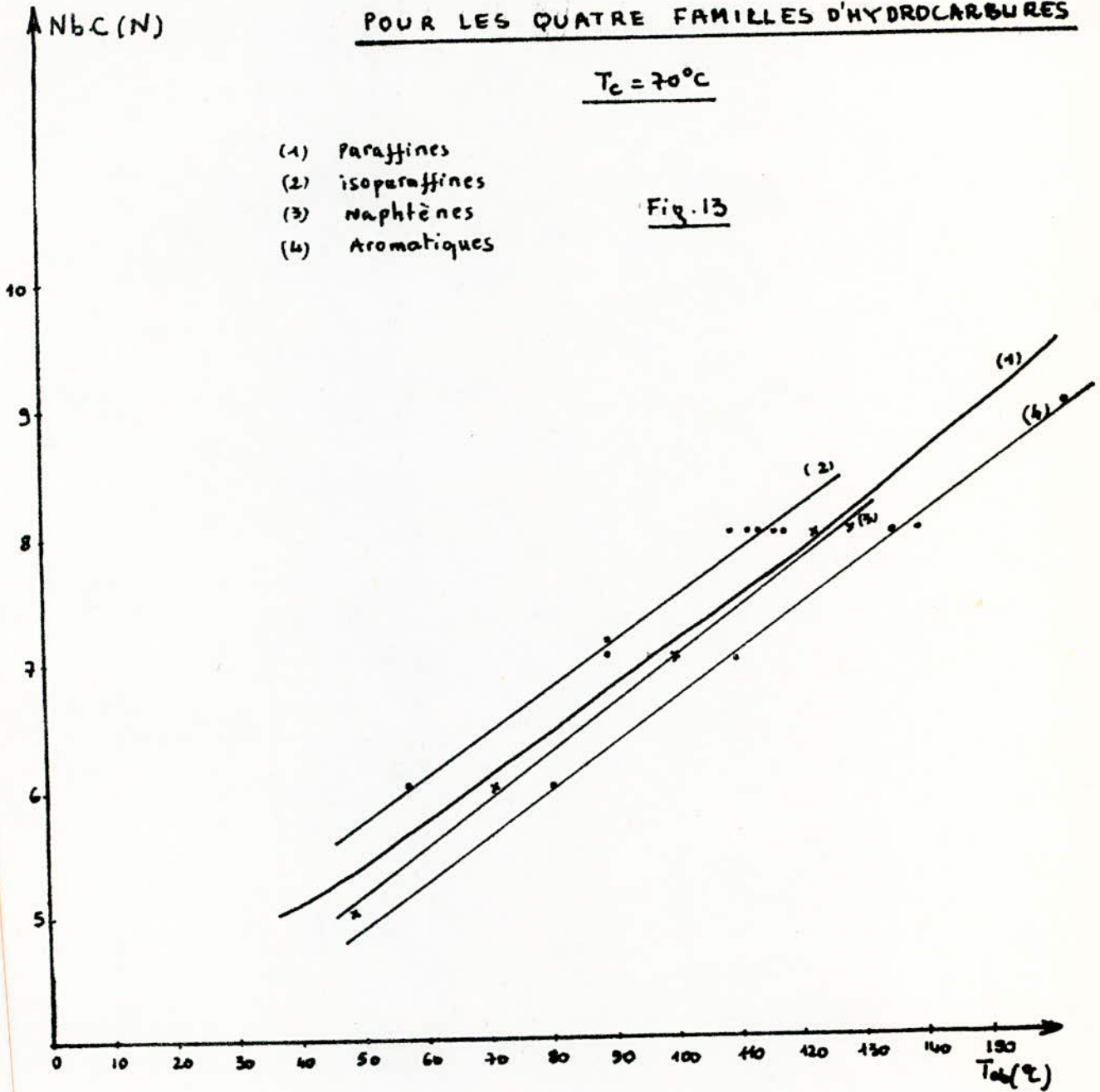
$$NbC = f(T_{cb})$$

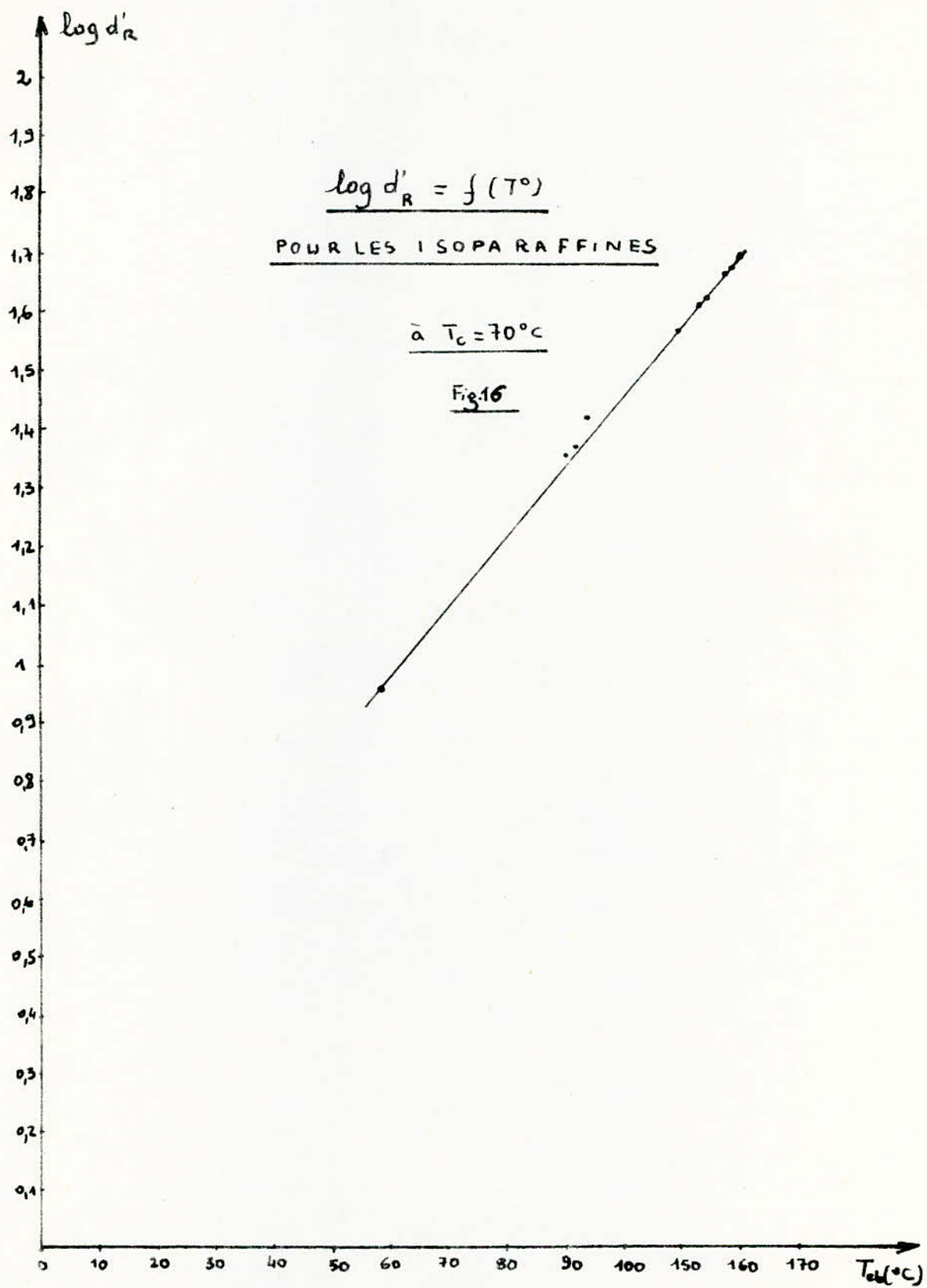
POUR LES QUATRE FAMILLES D'HYDROCARBURES

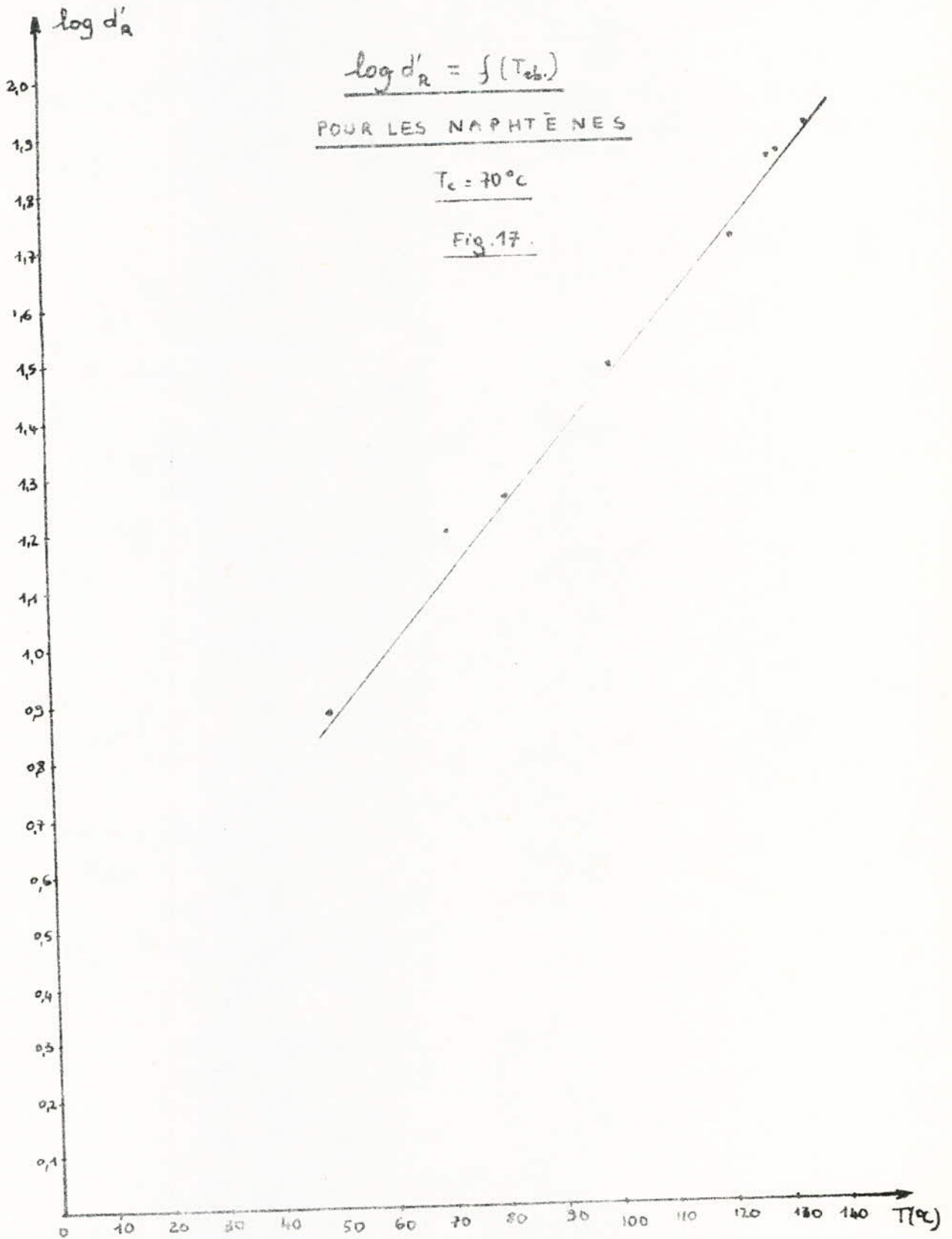
$$T_c = 70^\circ C$$

- (1) Paraffines
- (2) isoparaffines
- (3) naphènes
- (4) Aromatiques

Fig. 13









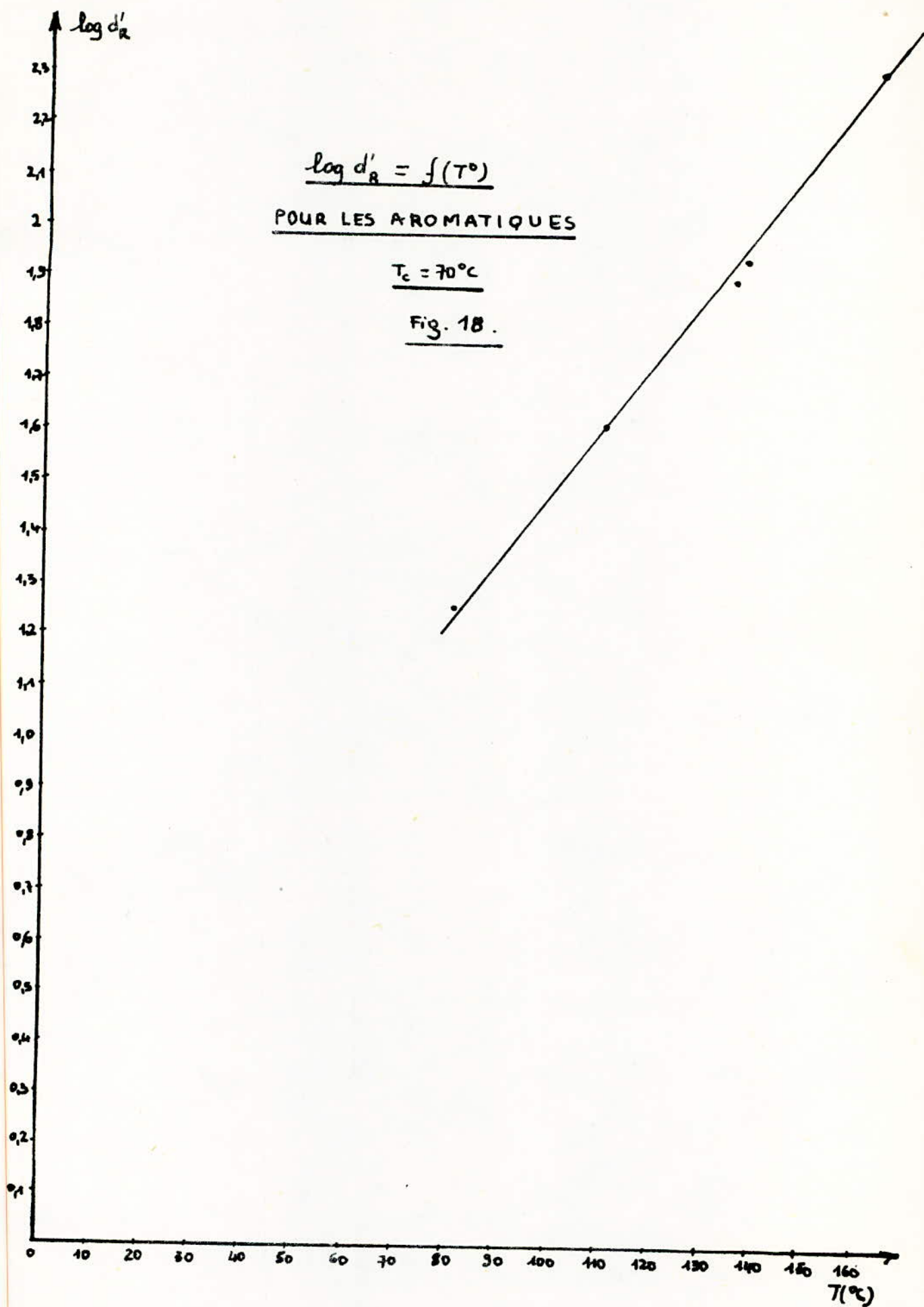


TABLEAU 14  
FRACTION 11

T(°C) colonne : 70  
 T(°C) injecteur : 200  
 T(°C) détecteur : 250  
 Débit du gaz vecteur : 2 ml/mn  
 Quantité injectée : 0,1 µl  
 vitesse du papier : 1 cm/mn.

N° des pics	d <sub>R</sub> ' (mm)	log d <sub>R</sub> '	I (nb.C)	T° Kovats (°C)
1	10,3	1,0128	5,750	60,0
2	16,6	1,1335	6,100	71,0
3	14,7	1,1673	6,200	74,0
4	16,0	1,2041	6,325	77,5
5	19,1	1,2810	6,550	84,0
6	20,4	1,3096	6,650	87,0
7	25,0	1,3979	6,900	96,0
8	26,3	1,4199	7,025	98,4
9	28,0	1,4471	7,050	99,0
10	30,1	1,4785	7,150	101,0
11	31,2	1,4941	7,200	103,0
12	33,7	1,5276	7,300	106,0
13	37,2	1,5702	7,400	109,0
14	38,2	1,5820	7,425	110,0
15	38,3	1,5832	7,450	111,0

FRACTIONS 11 et 12

T(°C) colonne : 70  
 T(°C) injecteur : 200  
 T(°C) détecteur : 250  
 Débit du gaz vecteur : 2 ml/mn.  
 Quantité injectée : 0,1 µl  
 Vitesse de déroulement : 1 cm/mn

N° des pics	d <sub>R</sub> ' (mm)	log d <sub>R</sub> '	I (nb.c)	T° Kovats
16	38,9	1,5900	7,455	111,0
17	40,0	1,6020	7,525	112,0
18	41,2	1,6149	7,575	113,5
19	43,4	1,6375	7,625	115,5
20	44,8	1,6512	7,650	116,0
21	46,0	1,6627	7,700	117,0
22	47,0	1,6721	7,725	118,0
23	48,7	1,6875	7,750	119,0
24	50,0	1,6990	7,802	120,0
25	51,0	1,7076	7,850	121,0
26	53,5	1,7283	7,900	123,0
27	54,7	1,7380	7,950	124,0
28	56,1	1,7490	8,000	125,7
29	60,6	1,7825	8,050	126,5
30	64,0	1,8062	8,125	128,5

Fraction 11	du pic	n° 1 au pic	n° 17
" 12	" "	n° 1 au pic	n° 18
13	" "	n° 1 au pic	n° 19
24	" "	n° 1 au pic	n° 20
15	" "	n° 4 au pic	n° 25
16	" "	n° 5 au pic	n° 31



TABLERU 16

FRACTIONS 16, 17, 18, 19 et 20

T(°C) colonne : 70  
 T(°C) injecteur : 200  
 T(°C) détecteur : 250  
 Débit du gaz vecteur : 2 ml/min  
 Quantité injectée : 0,1 µl  
 Vitesse de déroulement: 1 cm/min.

N° des pics	d <sub>R</sub> ' (mm)	log d <sub>R</sub> '	I (nb.c)	T° Kovats .
31	64,9	1,8122	8,150	129,0
32	65,6	1,8170	8,180	130,0
33	67,8	1,8312	8,200	130,5
34	68,9	1,8382	8,250	132,0
35	73,4	1,8657	8,300	133,0
36	73,6	1,8669	8,350	134,0
37	79,5	1,9004	8,400	135,0
38	82,5	1,9160	8,450	137,0
39	83,2	1,9201	8,500	138,0
40	86,7	1,9302	8,550	139,0
41	90,4	1,9561	8,600	141,0
42	94,7	1,9763	8,650	142,0
43	100,3	2,0013	8,700	143,0
44	104,0	2,0170	8,750	144,5
45	109,9	2,0410	8,850	147,0

Fraction 17 du pic n° 7 au pic n° 35  
 " 18 " " " 7 " " " 36  
 " 19 " " " 7 " " " 40  
 " 20 " " " 7 " " " 45

TABLEAU 17  
HYDROCARBURES IDENTIFIÉS LORS DE L'ANALYSE  
QUALITATIVE DES FRACTIONS 11 à 20

N° des pics	T <sub>eb</sub> (°C) trouvée	T <sub>eb</sub> (°C) théorique	MM	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	IDENTIFICATIONS
1	60,0	60,261	86,188	0,65313	1,37145	2 - Me. pentane
2	71,0	70,590	94,162	0,72790	1,40200	Ethyl cyclobutane
3	76,0	71,904	70,135	0,74862	1,40970	Methyl cyclopentane
4	77,5	89,191	100,205	0,67383	1,38200	2,2 - Di.Me. pentane
5	84,0	86,060	100,205	0,69315	1,39092	3,3 - Di.Me. pentane
6	87,0	87,482	100,205	0,69306	1,39196	2,3 - Di.Me. pentane
7	96,0	93,473	100,205	0,69814	1,39339	3 - Et. pentane
8	98,4	98,43	100,205	0,68374	1,38764	n. heptane
9	99,0	99,238	114,232	0,69191	1,39145	2,2,4 - Tri.Me. pentane
10	101,0	100,934	98,189	0,76937	1,42312	Me. cyclohexane
11	103,0	103,467	98,189	0,76645	1,41981	Et. cyclopentane
12	106,0	106,842	114,232	0,69526	1,39848	2,2 - Di.Me. hexane
13	109,0	109,106	114,232	0,69552	1,39216	2,5 - Di - Me. hexane
14	109,5	109,432	114,232	0,70034	1,39534	2,4 - Di. Me. hexane
15	110,0	109,845	114,232	0,71600	1,40255	2,2,3 - Tri. Me. pentane
16	111,0	110,629	92,629	0,86696	1,49693	Me. Benzène (Toluène)
17	112,0	111,273	114,232	0,70998	1,40089	3,3 - Di.Me. hexane
18	113,5	113,472	114,232	0,71904	1,40422	2,3,4 - Tri. Me. pentane
19	115,5	115,612	114,232	0,71212	1,40113	2,3 - Di. Me. hexane
20	116,0	116,760	112,206	0,76200	1,4186	1, cis, 2, cis - 4. Tri. Me. cyclopentane
21	117,0	117,731	114,232	0,71921	1,40408	3,4 - Di. Me. hexane
22	118,0	118,541	114,232	0,71356	1,40162	3, Et. hexane
23	119,0	118,932	114,232	0,70580	1,39848	3 - Me. heptane



TABLEAU 18  
(suite tableau 17)

N° des pics	T <sub>eb</sub> (°C) trouvée	T <sub>eb</sub> (°C) théorique	MM	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Identifications
24	120,0	120,095	112,216	0,76601	1,42294	1, cis-3 - Di.Me - cyclohexane
25	121,0	121,100	112,216	0,76700	1,41900	1, Me (oubt) - 3 - et - cyclopentane
26	123,0	123,000	112,216	0,77920	1,42620	1, cis-2, cis-3 - Tri.Me cyclopentane
27	124,0	124,33	112,216	0,78283	1,42966	1, cis-4 - Di.Me - cyclohexane
28	125,5	125,675	114,232	0,70250	1,39743	n. octane
29	126,5	126,550	128,259	0,71560	1,40330	2,2,4 - Tri.Me - hexane
30	128,5	128,061	112,216	0,78520	1,42933	1 - Me - cis-2 - et - cyclopentane
31	129,0	129,339	112,216	0,79625	1,43596	1, cis-2 - Di.Me - cyclopentane
32	130,0	130,000	126,243	0,76300	1,41900	1,1, cis-2, trans-4 - Tétra.Me - cyclopentane
33	130,5	130,660	128,259	0,72399	1,40745	2,4,4 - Tri.Me - hexane
34	132,0	132,700	128,259	0,71050	1,40160	2,2 - Di.Me - heptane
35	133,0	133,610	128,259	0,72950	1,41050	2,2,3 - Tri.Me - hexane
36	134,0	133,800	128,259	0,72350	1,40680	2 - Me - 4 - Et - hexane
37	135,0	135,220	128,259	0,70890	1,40070	2,6 - Di.Me - heptane
38	137,0	137,020	128,259	0,72560	1,40880	3,3 - Di.Me - heptane
39	138,0	138,000	128,259	0,73350	1,41200	2 - Me - 3 - et - hexane
40	139,0	139,118	106,168	0,73920	1,49722	m. xylène
41	141,0	141,200	128,259	0,72810	1,40960	4 - Et - heptane
42	142,0	142,440	128,259	0,72020	1,40620	4 - Me - octane
43	143,0	143,280	128,259	0,71340	1,40310	4 - Me - octane
44	144,5	144,230	128,259	0,72050	1,40630	3 - Me - octane
45	147,0	147,320	126,243	0,79240	1,43320	1, cis-2, cis-3, cis-4 Tetra.Me - cyclopentane





TABLEAU 20

FRACTION 11

Valeurs expérimentales:

Teb (°C) = 88 ; (MM)<sub>mg</sub> = 97,75 ;  $d_4^{20} = 0,707$  ;  $n_D^{20} = 1,396$ 

N° des pics	% P.T	% MM	% $d_4^{20}$	% $n_D^{20}$
1	1,20	1,73	0,013	0,0274
2	59,42	69,85	0,604	1,4636
3	106,27	103,80	1,108	2,0863
4	750,73	949,94	6,388	10,8620
5	573,16	667,36	4,617	9,2635
6	321,06	367,75	2,551	5,1085
7	1646,06	1764,61	12,294	24,5300
8	1670,36	1700,48	11,603	23,5490
9	1580,86	1819,71	11,022	22,1658
10	1337,37	1301,00	10,194	18,8560
11	1094,68	1038,84	8,109	15,0216
12	27,78	29,70	0,180	0,3636
13	290,22	303,85	1,844	3,7040
14	8,75	9,14	0,056	0,1116
15	7,09	4,15	0,027	0,0540
16	55,32	46,31	0,434	0,7484
17	1,13	1,14	0,009	0,01400
TOTAL	9525	10269	71,03	137,60
TOTAL/100 Moyenne -	95,25	102,69	0,7103	1,3760



FRACTION 12

$T_{cb}(^{\circ}C) = 92$  ;  $(MM)_{moy} = 95,5$  ;  $d_4^{20} = 0,708$  ;  $n_D^{20} = 1,396$  .

N° des pics	% P.T	% P. $d_4^{20}$	% P. MM	% P. $n_D^{20}$
1	1,20	0,0131	1,72	0,02743
2	31,76	0,3275	37,87	0,63090
3	61,75	0,6440	60,32	1,21230
4	551,96	4,6966	698,43	9,63250
5	339,32	3,2167	464,95	6,45386
6	97,98	0,7785	112,23	1,55900
7	177,77	0,8796	126,26	1,75567
8	3186,18	22,1327	3243,64	44,91800
9	1835,90	12,8003	2113,29	25,74180
10	1481,71	11,2943	1441,42	20,89140
11	1341,97	9,9408	1273,51	18,41490
12	40,60	0,2642	3,14	0,53143
13	518,25	3,2942	542,60	6,61420
14	9,85	0,0680	10,28	0,12560
15	2,20	0,0143	2,28	0,02805
16	66,38	0,5202	55,57	0,89816
17	4,45	0,0284	4,60	0,05600
18	31,77	0,2013	31,98	0,39320
TOTAL/100	98,41	0,7110	402,24	1,3988



TABLEAU 22  
FRACTION 13

Teb = 96

MM = 100,5  
moyT<sub>1</sub> = 0,110T<sub>2</sub> = 1,0910

N <sup>o</sup> des pics	% T	% P. MM	% P. d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	% n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
1	1,205	1,72	0,0130	0,02743
2	7,765	9,26	0,0800	0,15422
3	17,233	16,83	0,1796	0,33833
4	214,608	271,55	1,8261	3,74522
5	152,326	177,36	1,2270	2,46193
6	63,862	73,15	0,5074	1,01613
7	412,216	441,90	3,0788	6,14500
8	3179,289	3236,62	22,0848	44,82077
9	2034,380	2341,75	14,1841	28,52473
10	1564,477	1521,93	11,9252	22,05836
11	1558,213	1478,73	11,5427	21,38240
12	42,737	45,70	0,2781	0,55940
13	522,617	547,17	3,3220	6,66980
14	10,943	11,42	0,0700	0,13953
15	3,295	3,43	0,0215	0,04208
16	71,908	60,21	0,5635	0,97300
17	6,676	6,85	0,0426	0,08400
18	68,083	68,54	0,4314	0,84253
19	2,312	2,28	0,0142	0,02802
TOTAL / 100	99,34	103,16	0,7139	1,4001

## FRACTION 14

 $T_{ob}(^{\circ}C) = 100$ ;  $(MM)_{moy} = 104$ ;  $d_4^{20} = 0,711$ ;  $\eta_D^{20} = 1,400$ 

N° des pics	% P. T	% P. MM	% P. $d_4^{20}$	% $\eta_D^{20}$
1	0,60	0,86	0,0653	0,0137
2	3,53	4,21	0,0264	0,0101
3	7,90	7,71	0,0823	0,1550
4	28,51	36,07	0,2426	0,4975
5	120,48	140,29	0,9705	1,9473
6	35,87	41,08	0,2850	0,5707
7	514,10	551,13	3,8398	7,6636
8	3233,42	3291,73	22,4609	45,5839
9	2083,99	2398,87	14,5301	29,2205
10	1657,34	1612,26	12,6330	23,3676
11	1583,05	1502,29	11,7267	21,7231
12	21,37	22,84	0,1590	0,2797
13	525,90	550,60	3,3430	6,7116
14	12,04	12,56	0,07740	0,1535
15	4,40	4,57	0,02864	0,0561
16	75,23	62,98	0,5895	1,0178
17	6,67	6,83	0,0426	0,0840
18	72,62	73,11	0,4602	0,8387
19	3,47	3,43	0,0214	0,04234
20	1,17	1,12	0,0076	0,0142
TOTAL/100	99,92	103,24	0,7152	1,4010

## FRACTION 15

T<sub>eb</sub>(°C) = 104, (MM)<sub>100</sub> = 105d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,725, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,405

N <sup>o</sup> des pics	% P. T	% P. MM	% P. d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	% P. n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
4	15,84	20,04	0,1350	0,2764
5	98,97	115,23	0,7923	1,5995
6	21,87	25,05	0,1737	0,3480
7	420,63	450,92	3,1416	6,2703
8	2475,51	2520,15	17,1960	34,8991
9	1926,21	2217,24	13,4300	27,0080
10	1867,28	1816,50	14,2333	26,3277
11	1707,21	1620,19	12,6464	23,4268
12	16,02	17,13	0,1043	0,2097
13	703,73	736,80	4,4732	8,9814
14	13,13	13,71	0,0840	0,1674
15	4,40	4,57	0,0286	0,0561
16	77,44	64,84	0,6069	1,0480
17	7,80	7,99	0,0497	0,0980
18	85,10	85,67	0,5393	1,0531
19	4,62	4,57	0,0284	0,0560
20	2,33	2,24	0,0153	0,0284
21	253,12	245,60	1,5463	3,0187
22	373,40	359,83	2,2477	4,4151
23	35,68	34,27	0,2117	0,4195
24	18,01	16,83	0,1150	0,2134
25	30,27	28,05	0,1917	0,3548
TOTAL   100	102,00	104,07	0,7200	1,4030



TABLEAU 25  
FRACTION 16

$T_{eb} (^{\circ}C) = 108$  ;  $(MM)_{\text{moy}} = 107$  ;  $d_4^{20} = 0,730$  ;  $\eta_0^{20} = 1,409$ .

N <sup>o</sup> des pics	% P. T	% P. MM	% P. $d_4^{20}$	% P. $\eta_0^{20}$
5	12,05	14,03	0,0975	0,19475
6	10,50	12,03	0,0834	0,16703
7	81,82	87,18	0,6074	1,21225
8	1338,65	1362,79	9,2989	18,87200
9	1215,66	1399,34	8,4759	17,04526
10	1882,42	1831,22	14,3487	26,54120
11	1733,07	1644,66	12,8400	23,78200
12	12,82	13,71	0,0834	0,16782
13	927,40	970,97	5,8950	11,83600
14	15,32	15,99	0,0584	0,19535
15	5,50	5,71	0,0358	0,07012
16	79,65	66,69	0,6242	1,07780
17	10,01	10,28	0,0639	0,12600
18	95,59	98,24	0,6184	1,20763
19	5,78	5,71	0,0356	0,07005
20	4,67	4,49	0,0305	0,05674
21	376,74	365,54	2,3016	4,49300
22	599,81	578,01	3,6106	7,09220
23	41,63	39,98	0,2470	0,48950
24	42,03	39,27	0,2681	0,49800
25	102,93	95,58	0,6520	1,20615
26	264,45	241,26	1,6753	3,06633
27	391,64	353,48	2,4660	4,50340
28	439,86	399,81	2,4590	4,89100
29	585,93	593,84	3,3133	6,49750
30	326,55	286,15	2,0023	3,64480
31	173,15	151,49	1,0750	1,93850
TOTAL/ 100	107,80	106,90	0,7330	1,4094

TABLEAU 26  
FRACTION 17

Tab(°C) = 112 ; (MM) = 108,75 ;  $d_4^{20} = 0,731$  ;  $n_D^{20} = 1,408$

N° des pics	% P. T	% P. MM	% P. $d_4^{20}$	% P. $n_D^{20}$
7	9,34	10,20	0,070	0,1394
8	114,18	1137,33	7,760	15,7500
9	818,71	942,41	5,708	11,4794
10	1478,68	1438,47	11,271	20,8487
11	1401,98	1330,46	10,385	19,2400
12	10,68	11,42	0,070	0,1398
13	921,75	965,26	5,860	11,7663
14	18,60	19,42	0,119	0,2372
15	6,59	6,85	0,043	0,0841
16	94,03	78,73	0,767	1,2726
17	8,30	9,14	0,057	0,1120
18	7,94	7,99	0,050	0,0983
19	4,62	4,57	0,028	0,0560
20	5,84	5,61	0,038	0,0710
21	382,62	371,25	2,337	4,5632
22	611,67	589,44	3,682	7,2323
23	53,52	51,40	0,318	0,6293
24	66,05	61,72	0,422	0,7826
25	115,04	106,60	0,728	1,3480
26	323,49	295,13	2,050	3,7509
27	435,15	392,75	2,740	5,0040
28	508,98	462,64	2,845	5,6600
29	652,99	661,81	3,682	7,2410
30	352,09	350,89	2,154	3,9164
31	350,88	352,89	2,166	3,9058
32	470,60	456,10	2,762	5,1136
33	333,18	327,06	1,846	3,5890
34	471,09	455,92	2,523	4,9757
35	180,37	173,15	0,985	1,9041
TOTAL   100	112,12	110,76	0,7343	1,4093



TABLEAU 27

## FRACTION 18

 $T_{eb}(^{\circ}C) = 116$ ;  $(MM)_{\text{moy}} = 110,5$ ;  $d_4^{20} = 0,733$ ;  $n_D^{20} = 1,408$ 

N° des pics	% P. T	% P. MM	% P. $d_4^{20}$	% P. $n_D^{20}$
7	4,674	5,010	0,03491	0,06967
8	807,126	821,681	5,60660	11,37860
9	446,571	514,044	3,11360	6,26152
10	1059,810	1030,574	8,07840	14,94270
11	1320,234	1252,900	9,78000	18,11700
12	5,342	5,712	0,03500	0,07000
13	703,734	736,800	4,47320	8,98140
14	21,887	22,850	0,14007	0,28000
15	1,098	1,142	0,00716	0,01403
16	60,850	51,000	0,47700	0,82350
17	5,564	5,712	0,03550	0,07000
18	1,185	1,142	0,00719	0,01404
19	2,312	2,285	0,01424	0,02800
20	7,006	6,763	0,04572	0,08512
21	523,900	508,333	3,20050	6,25000
22	652,000	628,280	3,33000	7,71000
23	73,730	70,820	0,43760	0,86700
24	102,080	95,380	0,65110	1,21000
25	135,632	125,700	0,86000	1,59000
26	473,550	432,030	2,93000	5,50000
27	721,144	650,853	4,54040	8,30000
28	766,620	696,820	4,30000	8,58000
29	890,920	803,000	5,04000	9,88000
30	409,800	353,100	2,51300	4,57000
31	407,380	352,360	2,50000	4,51000
32	539,500	524,000	3,17000	6,20000
33	394,600	387,350	2,20000	4,25000
34	610,420	590,000	3,27000	6,45000
35	220,440	211,630	1,20400	2,33000
36	207,390	198,800	1,12100	2,18054
TOTAL	115,87	111,92	0,7377	1,4118



TABLEAU 28  
FRACTION 19

$T_{66}(\text{°C}) = 120$      $(MM) = 112,5$      $d_4^{20} = 0,7355$      $n_D^{20} = 1,410$

N° des pics	% P. T	% P. MM	% P. $d_4^{20}$	% P. $n_D^{20}$
7	3,74	4,08	0,0280	0,0560
8	482,31	4,31	3,3503	6,2000
9	173,66	199,91	1,2210	2,4350
10	616,71	599,94	4,7009	8,6953
11	983,00	932,80	7,2813	13,5000
12	4,22	4,57	0,0280	0,0560
13	540,08	565,45	3,4330	6,3000
14	49,24	51,40	0,3151	0,6300
15	1,03	1,14	0,0072	0,0140
16	49,79	41,68	0,3313	0,6736
17	4,45	4,57	0,0284	0,0560
18	1,13	1,14	0,0072	0,0140
19	1,15	1,14	0,0071	0,0140
20	10,51	10,10	0,0700	0,1277
21	559,22	542,60	3,4162	6,6700
22	703,00	677,40	4,2314	8,3120
23	89,20	85,67	0,5300	1,0490
24	114,10	106,60	0,7280	1,3518
25	333,02	308,60	2,1100	3,9022
26	498,15	454,50	3,1550	5,7761
27	760,80	686,80	4,8000	8,7500
28	916,90	747,51	4,5600	9,0830
29	980,76	994,01	5,5460	10,8755
30	512,24	448,86	3,1410	5,7173
31	486,52	420,81	2,9860	5,3850
32	630,50	612,22	3,7000	6,8822
33	418,11	410,43	2,3161	4,5000
34	630,32	609,23	3,3750	6,6600
35	501,04	481,00	2,7356	5,2900
36	287,70	275,75	1,5500	3,0250
37	263,70	250,00	1,3823	2,7314
38	322,00	301,41	1,7052	3,3107
39	165,60	153,91	0,8802	1,6944
40	20,87	16,00	0,1300	0,2246
TOTAL   100	120,15	114,71	0,7384	1,4116

TABLEAU 29

## FRACTION 20

Teb(°C) = 124 ; (MM)<sub>may</sub> = 114,5 ;  $d_4^{20} = 0,736$  ;  $n_D^{20} = 1,412$ .

N° des pics	% P.T	% P.MM	% P. $d_4^{20}$	% P. $n_D^{20}$
7	0,935	1,002	0,0698	0,00140
8	295,290	300,615	2,0512	4,1630
9	124,050	142,800	0,8660	1,7400
10	514,764	500,760	3,3240	7,2800
11	879,470	834,600	6,5148	12,0700
12	3,200	3,430	0,0210	0,0420
13	163,660	171,350	1,0403	2,0807
14	0,602	62,830	0,3852	0,7674
15	1,098	1,142	0,0072	0,0140
16	3,320	2,778	0,0160	0,0450
17	2,225	2,285	0,0142	0,0280
18	1,135	1,142	0,0072	0,0144
19	1,156	1,142	0,0071	0,0140
20	14,011	13,466	0,0514	0,1702
21	563,110	548,314	3,4522	6,7400
22	768,146	740,220	4,6240	9,0825
23	102,281	98,240	0,6070	1,2027
24	96,070	89,773	0,6128	1,1384
25	460,180	426,421	2,9146	5,3322
26	504,300	460,086	3,1350	5,8474
27	746,130	690,128	4,8144	8,7324
28	849,563	772,210	4,7489	9,4466
29	1012,400	1026,072	5,7248	11,2264
30	521,210	456,720	3,1358	5,8174
31	469,655	406,222	2,8824	5,1981
32	715,000	694,336	4,1965	7,8045
33	450,777	442,300	2,4971	4,8557
34	667,481	643,143	3,5738	7,0500
35	601,245	577,165	3,2827	6,3472
36	334,500	320,647	1,8087	3,5170
37	313,710	297,561	1,6446	3,2496
38	513,820	480,970	2,7210	5,2830
39	338,100	314,234	1,7970	3,4594
40	34,780	26,542	0,2160	0,3743
41	2,824	2,565	0,0146	0,02820
42	92,586	83,368	0,4681	0,9143
43	35,820	32,065	0,4783	0,3508
44	2,885	2,565	0,0144	0,0281
45	1,473	1,262	0,0080	0,0143
TOTAL/100	122,05	116,74	0,7615	1,4158



COMPARAISON DES RÉSULTATS OBTENUS PAR C.P.G  
AVEC LES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

N° de la fraction	T <sub>eb</sub> (°C)		MM			d <sub>4</sub> <sup>20</sup>		η <sub>D</sub> <sup>20</sup>	
	exp.	C.P.G	exp. luc. cal.		C.P.G	exp.	C.P.G	exp.	C.P.G
11	88	95,25	97,5	98,0	102,69	0,707	0,7103	1,396	1,3957
12	92	98,41	99,0	100,0	102,24	0,708	0,7110	1,396	1,3988
13	96	99,34	102,0	101,0	103,16	0,710	0,7139	1,397	1,4001
14	100	99,32	105,0	105,0	103,24	0,711	0,7152	1,400	1,4010
15	104	102,00	106,0	104,0	104,07	0,725	0,7200	1,405	1,4050
16	108	107,80	108,0	106,0	106,90	0,730	0,7350	1,409	1,4094
17	112	112,12	110,0	107,5	110,76	0,731	0,7343	1,408	1,4093
18	116	115,77	111,5	109,5	111,92	0,733	0,7377	1,408	1,4110
19	120	120,15	114,0	111,0	114,71	0,735	0,7384	1,410	1,4116
20	124	122,05	116,0	113,0	116,74	0,736	0,7415	1,412	1,4158

TABLEAU 30



COMPARAISON DES %C<sub>P</sub>, %C<sub>N</sub>, %C<sub>A</sub> OBTENUS  
PAR C.P.G AVEC LES VALEURS EXPÉRIMENTALES

N <sup>o</sup> de la fraction	%C <sub>P</sub>		%C <sub>N</sub>		%C <sub>A</sub>	
	exp.	C.P.G	exp.	C.P.G	exp.	C.P.G
11	72,78	73,36	25,19	26,14	2,03	0,50
12	73,00	70,44	26,24	28,96	0,76	0,60
13	74,85	68,44	24,31	30,91	0,84	0,65
14	66,75	67,43	29,90	31,88	3,37	0,68
15	69,84	63,88	28,13	35,42	2,03	0,70
16	70,87	53,53	24,89	45,84	4,14	0,72
17	69,73	54,14	28,42	45,01	1,85	0,85
18	68,15	54,02	31,79	45,43	0,06	0,55
19	70,52	57,23	28,13	42,17	1,35	0,60
20	74,25	58,23	22,41	41,50	3,34	0,28

TABEAU 31

- Détermination de l'indice d'ocatane par chromatographie gazeuse :

Une autre grandeur qui présente un grand intérêt industriel est l'indice d'ocatane, qui présente la capacité anti-détonante d'un carburant.

Si on admet avec Nelson (Pétroléum refining) que les indices d'ocatane sont pondérables selon la formule :

$$NO = \sum x_i NO_i$$

où  $x_i$  est le % poids de l'hydrocarbure  $i$   
et  $NO$  est l'indice d'ocatane de l'hydrocarbure  $i$ .

On peut estimer le nombre d'ocatane de chaque fraction pétrolière.

Anderson, Sharkey et Walsh (22), utilisent les pourcentages volumiques et les valeurs des indices d'ocatane d'hydrocarbures purs et des groupes d'hydrocarbures sont donnés dans le tableau 33 . (22).

Les valeurs calculées montrent que le  $NO$  , pour les fractions du début, diminue à partir de 91 jusqu'à 69 (Fraction 14). Ensuite il remonte jusqu'à 84 (Fraction 20 voir tableaux 34 et 35.

Nous représentons à la figure 19 :  $NO = f(T^\circ)$ .

Cette courbe est importante, car elle permet de connaître la coupe la plus intéressante à envoyer au réformage catalytique. Dans tous les cas, cette coupe est globalement très bonne comme charge de réformage catalytique.

Le  $NO$  moyen obtenu à partir des  $NO$  de chaque fraction pour toute la coupe 88 - 124 °C est donné par :

$$NO_{mél} = \frac{\sum V_i NO_i}{V_{total}}$$

Ces valeurs différentes de  $NO$ , sont évidemment en relation directe avec la composition de la fraction.

Si on considère par exemple la fraction 11, de  $NO$  de 91, la proportion la plus importante est en faveur des iso-paraffines et des Mophtènes. Il ya une faible proportion d'aromatiques. Pour la fraction 14, le  $NO$  étant de 69, le pourcentage le plus important est pour le n-heptane (environ 35 %), ce qui explique cette valeur faible pour la valeur du  $NO$  car le  $NO$  du n-heptane est nul.

- Détermination du rapport H/C :

Une autre grandeur qui permet d'avoir une idée globale du comportement d'une fraction, est le rapport H/C. Il décroît quand on passe d'une paraffine à un naphène et à un aromatique.

Exemple, pour des hydrocarbures à 6 atomes de carbone on passe de 2,33 pour le n-heptane, à 2 pour le cyclohexane, et à 1 pour le benzène.



En déterminant le rapport H/C pour chaque hydrocarbure et en pondérant, on peut retrouver le rapport H/C pour une fraction donnée.

Nous donnons dans le tableau 36, le calcul du rapport H/C pour la fraction 11, et nous donnons dans 37, le rapport H/C pour toutes les fractions. Il est supérieur à 2, donc globalement, les fractions auront un comportement naphténo-paraffinique. D'ailleurs, la coupe globale 88-124 °C, aura un rapport H/C égal à 2,15 .

Pour conclure, la comparaison des propriétés physiques expérimentales et par C.P.G , montrent que les écarts ne sont pas très importants et que la C.P.G est un utile précieux <sup>pour</sup> connaître globalement le comportement d'une fraction.

Nous avons de même calculé le  $K_{uop}$  et nous l'avons comparé au  $K_{uop}$  expérimental, et là encore, nous remarquons que l'écart n'est pas grand, et que la tendance est toujours naphténo-paraffinique. (Voir tableau 38)

Pour simplifier la détermination des propriétés des fractions, nous avons porté sur la figure. 20 , toutes les propriétés calculées et expérimentales. Une simple lecture permet de déterminer toutes les propriétés d'une fraction.



T A B L E A U 32

Définition des groupes d'hydrocarbures

N° des Groupes	Composés
1	Components eluting before n-butane
2	n-Butane
3	Components eluting between n-butane and isopentane
4	Isopentane
5	Components eluting between isopentane and n-pentane
6	n-Pentane
7	Components eluting between n-pentane and 2-methylpentane
8	2- and 3- methylpentane and components eluting between 2- and 3- methylpentane
9	Components eluting between 3- methylpentane and n-hexane
10	n-Hexane
11	Components eluting between n-hexane and benzene
12	Benzene
13	Components eluting between benzene and 2-methylhexane
14	2- and 3- methylhexane and components eluting between 2- and 3- methylhexane
15	Components eluting between 3-methylhexane and n-heptane
16	n-Heptane
17	Components eluting between n-heptane and toluene
18	Toluene
19	Components eluting between toluene and 2-methylheptane
20	2- and 3-methylheptane and components eluting between 2- and 3- méthylheptane
21	Components eluting between 3-methylheptane and n-octane
22	n-Octane
23	Components eluting between n-octane and ethylbenzene
24	Ethylbenzene
25	Components eluting between ethylbenzene and p-xylene
26	p-Xylene plus m-xylene
27	components eluting between m-xylene and o-xylene
28	o-Xylene
29	Components eluting after o-xylene up to and including n-nonane
30	Components eluting between n-nonane and n-decane
31	n-Decane and components eluting after n-decane

TABLEAU 33

Indice d'octane des hydrocarbures et leur densité moyenne :

N° des groupes	Principale classe des composés présents dans le groupe	densité moyenne	indice d'octane
1	C <sub>4</sub> isoparaffins and olefins	0.5600	103.0
2	C <sub>4</sub> n-paraffin	0.5844	95.0
3	C <sub>4</sub> olefins	0.6000	85.5
4	C <sub>5</sub> isoparaffin	0.6248	92.3
5	C <sub>5</sub> olefins	0.5557	90.0
6	C <sub>5</sub> n-paraffin	0.6312	62.0
7	C <sub>5</sub> olefins and naphthene, C <sub>6</sub> olefins and isoparaffins	0.6540	92.0
8	C <sub>6</sub> isoparaffins	0.6579	74.0
9	C <sub>6</sub> olefins	0.6910	98.0
10	C <sub>6</sub> n-paraffin	0.6640	25.0
11	C <sub>6</sub> olefins and naphthene, C <sub>7</sub> olefins and isoparaffins	0.6780	93.0
12	C <sub>6</sub> aromatic	0.8846	110.0
13	C <sub>6</sub> naphthene, C <sub>7</sub> olefins, isoparaffins and naphthene	0.6780	85.0
14	C <sub>7</sub> isoparaffins	0.6780	47.0
15	C <sub>7</sub> olefins, naphthenes and isoparaffins C <sub>8</sub> isoparaffins	0.6915	75.0
16	C <sub>7</sub> n-paraffin	0.6835	0.0
17	C <sub>7</sub> olefins and naphthenes, C <sub>8</sub> isoparaffins	0.6935	75.0
18	C <sub>7</sub> aromatic	0.8719	120.0
19	C <sub>8</sub> isoparaffins	0.6990	106.0
20	C <sub>8</sub> isoparaffins	0.7021	25.0
21	C <sub>7</sub> and C <sub>8</sub> naphthenes, C <sub>9</sub> isoparaffins	0.7101	100.0
22	C <sub>8</sub> n-paraffin	0.7068	0.0
23	C <sub>9</sub> olefins, C <sub>8</sub> and C <sub>9</sub> naphthenes, C <sub>9</sub> isoparaffins	0.7032	82.0
24	C <sub>8</sub> aromatic	0.8717	107.0
25	C <sub>9</sub> naphthènes and isoparaffins	0.7000	85.0
26	C <sub>8</sub> aromatics	0.8719	117.0
27	C <sub>9</sub> isoparaffins and naphthenes	0.7000	0.0
28	C <sub>9</sub> aromatic	0.8848	100.0
29	C <sub>9</sub> naphthenes and n-paraffin	0.7217	70.0
30	C <sub>9</sub> aromatics, C <sub>10</sub> isoparaffins, and naphthenes	0.8900	90.0
31	C <sub>9</sub> and C <sub>10</sub> aromatics, C <sub>10</sub> and C <sub>11</sub> isoparaffins, and naphthenes	0.8900	90.0



TABEAU 34

DÉTERMINATION DE L'INDICE D'OCTANE DE  
LA FRACTION 17

N° des pics	% Poids	% Volumique	NO <sub>i</sub>	%V · NO <sub>i</sub>
1	0,02	0,031	74	2,27
2	0,83	1,140	74	84,38
3	1,48	1,977	93	183,85
4	9,48	14,069	93	1308,40
5	6,66	9,607	85	816,60
6	3,67	5,280	85	448,80
7	17,61	25,224	75	1891,80
8	16,97	24,820	0	0,
9	15,95	23,023	73	1680,69
10	13,25	17,222	73	1257,21
11	10,58	13,804	73	1007,69
12	0,26	0,374	73	27,30
13	2,66	3,835	73	279,99
14	0,08	0,114	73	8,34
15	0,01	0,014	73	1,02
16	0,50	0,576	120	69,21
17	0,01	0,014	106	1,48
(NO) moyen				91



### TABLEAU 35

INDICE D'OCTANE DES FRACTIONS 11 A 20  
ET CALCUL DU NO DU MÉLANGE (COUPE II.20)

N° de la fraction	NO <sub>f</sub>	Volume de la fraction (V <sub>f</sub> )	NO <sub>f</sub> · V <sub>f</sub>
11	91	27,6	2511,6
12	72	36,0	2592,0
13	70	43,5	3045,0
14	69	72,9	5030,1
15	70	71,1	4977,0
16	75	28,5	2137,1
17	81	29,4	2381,4
18	83	28,5	2365,5
19	84	39,0	3276,0
20	84	53,1	4460,4
TOTAL		429,6	32776,1
$NO_{\text{mel}} = \frac{\sum NO_f \cdot V_f}{V} = 76,5$			

COURBE NO = f(T°)

Fig. 19

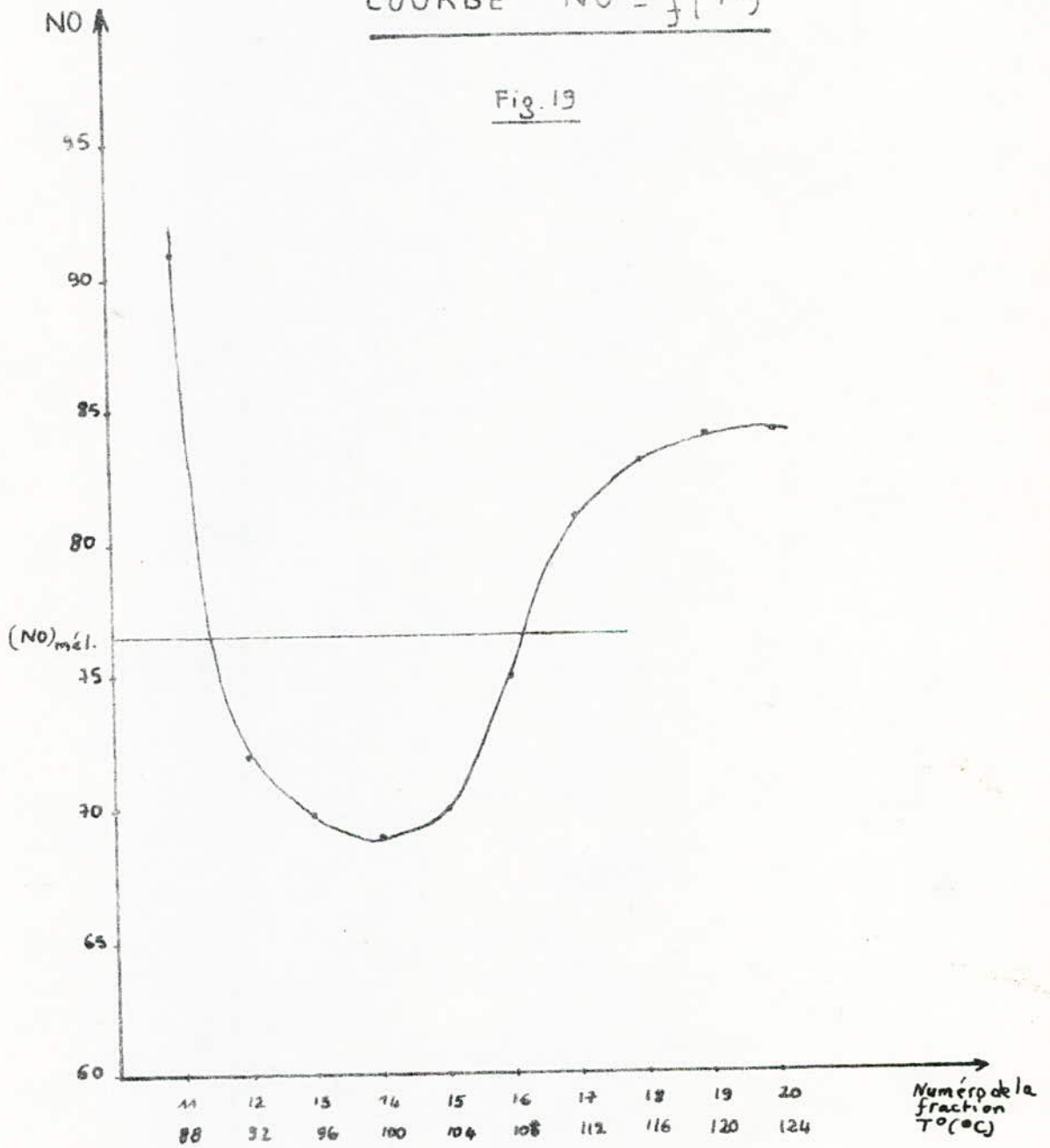


TABLEAU 36DETERMINATION DU RAPPORT H/C  
DE LA FRACTION 11

N° des pics	% P	H/C	% P. H/C
1	0,02	2,250	0,045
2	0,83	2,000	1,660
3	1,48	2,000	2,960
4	9,48	2,286	21,671
5	6,66	2,286	15,225
6	3,67	2,286	8,390
7	17,61	2,286	40,260
8	16,97	2,286	38,800
9	15,93	2,250	35,840
10	13,25	2,000	26,500
11	10,58	2,000	21,160
12	0,26	2,250	0,585
13	2,66	2,250	5,985
14	0,08	2,250	0,180
15	0,01	2,250	0,022
16	0,50	1,143	0,571
17	0,01	2,250	0,022
$\Sigma \% P. H/C =$			2,20



## TABEAU 37

RAPPORT H/C DES FRACTIONS 11 A 20

ET CALCUL DU H/C DU MÉLANGE

N° de la fraction	$(H/C)_f$	$V_f (H/C)_f$	$V_f (ml)$
11	2,200	60,72	27,6
12	2,190	78,84	36,0
13	2,180	94,83	43,5
14	2,177	158,700	72,9
15	2,165	153,930	71,1
16	2,135	60,847	28,5
17	2,129	62,593	29,4
18	2,124	60,534	28,1
19	2,110	82,290	39,0
20	2,070	109,920	53,1
Total		923,204	429,6
$H/C_{mel} = \frac{\sum H/C \cdot V_f}{V} = 2,15$			

TABLEAU 38

COMPARAISON DU  $K_{uop}$  EXPÉRIMENTAL  
ET PAR C.P.G

N° de la fraction	$(K_{uop})_{exp}$	$(K_{uop})_{C.P.G}$
11	12,25	12,28
12	12,28	12,30
13	12,29	12,26
14	12,32	12,24
15	12,12	12,18
16	12,08	12,03
17	12,11	12,06
18	12,12	12,04
19	12,12	12,07
20	12,15	12,04

COMPARAISON DES PROPRIETES PHYSIQUES DES FRACTIONS 11 à 20 EXPERIMENTALES ET PAR CPG

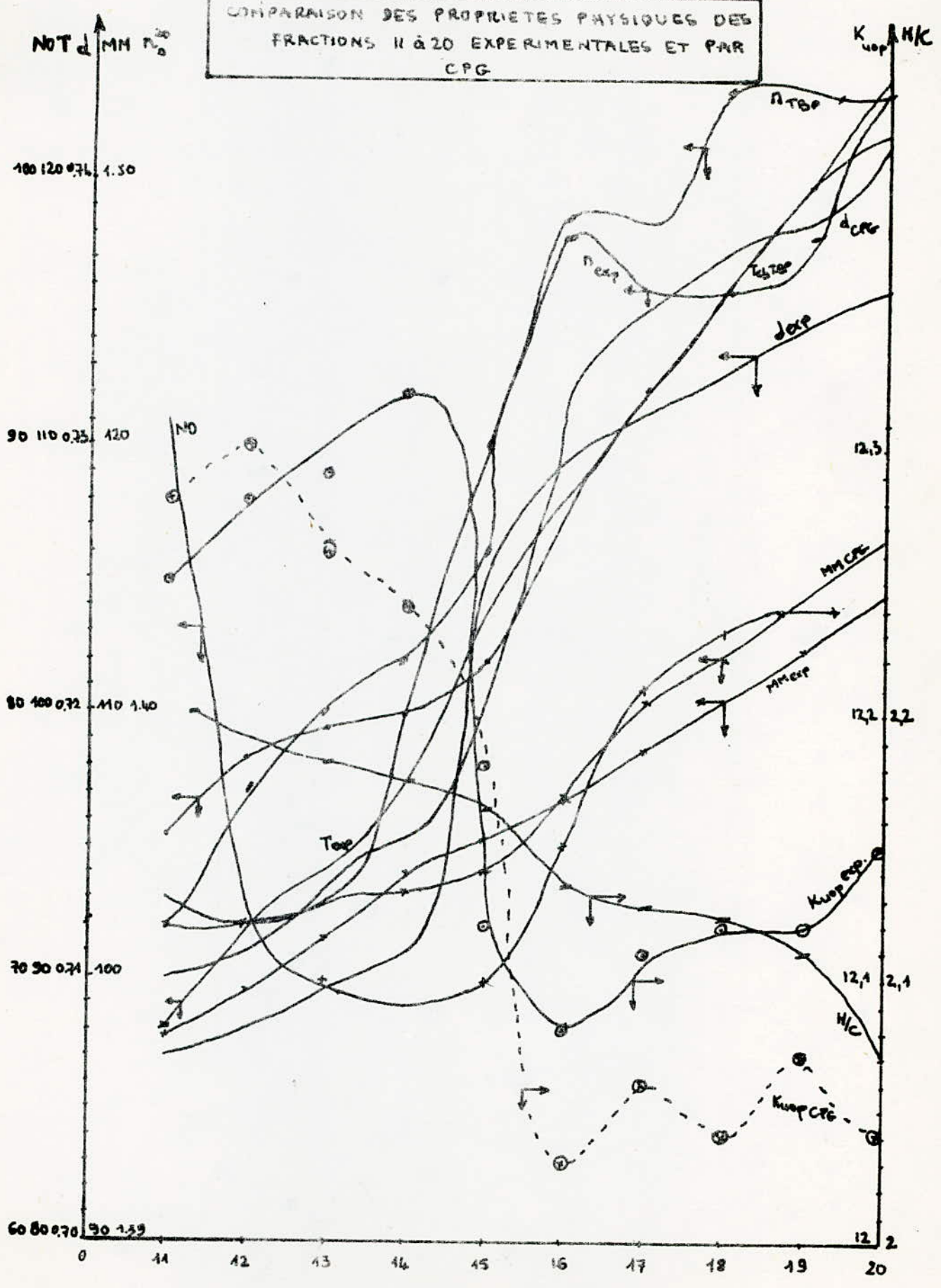


Fig 20



CONCLUSION

Dans une première partie, nous avons utilisé une colonne capillaire de 20 m pour déterminer la T.B.P en phase gazeuse et la comparaison avec la T.B.P expérimentale moyennant des corrections qui se sont avérées nécessaires, a montré que la T.B.P par chromatographie peut rendre compte de l'évaluation d'un pétrole brut au même titre que la T.B.P classique par distillation et le gain de temps est appréciable. La seule difficulté est qu'il n'est pas possible d'analyser les " fractions " recueillies .

Dans la deuxième partie, il nous a d'abord fallu déterminer les conditions opératoires pour chacune des fractions pour avoir la meilleure séparation possible.

Nous avons utilisé une colonne capillaire en squalane et un détecteur en F.ID. Nous sommes relativement plus proche de la composition vraie de la fraction que si on avait utilisé une colonne de 2 m et un détecteur par catharomètre(travaux antérieur,(29) et (30)

Du point de vue analyse qualitative, nous avons utilisé les indices de Kovats sur cette colonne . Nous avons pensé de les déterminer pour d'autres familles d'hydrocarbures ( isoparaffines , naphtènes et aromatiques ), de telle façon d'avoir plus de possibilité pour l'identification d'un hydrocarbure pour lequel on ne dispose pas d'étalons de référence . Les calculs ont montré que l'écart n'était pas très important, mais qu'il peut néanmoins trancher pour une famille d'hydrocarbure, car l'hydrocarbure choisi comme appartenant à une famille ou à une autre, peut partiellement ou totalement changer le comportement global de la fraction, surtout si sa concentration est importante.

Du point de vue quantitatif, nous avons tenté de retrouver toutes les propriétés expérimentales, l'accord est bon à environ 5 % près pour la densité, la température, l'indice de réfraction et la masse moléculaire.

L'accord est moins bon pour la détermination des pourcentages de chaque famille d'hydrocarbures. Le rapport H/C a été aussi déterminé à partir de la seule connaissance des résultats de la C.P.G et il nous a permis de déterminer le comportement global de ces fractions; il est naphténo - paraffinique, c'est ce que confirme le Kuop .

Nous avons enfin, grâce à une étude bibliographique pu déterminer par calcul les indices d'octane des fractions pétrolières et de la coupe globale . Il aurait été intéressant de comparer cette valeur à une valeur expérimentale déterminée par le moteur C.F.R .

La dernière courbe présentée est intéressante, en ce sens qu'elle permet de voir l'écart entre l'expérience et la méthode chromatographique .

Il faut signaler que la méthode chromatographique ne donne que des résultats approchants . Ceci est dû au fait que plusieurs hypothèses ont été faites(notamment que tous les pics donnent la même réponse au détecteur) et qu'il existe d'autres moyens sûrs d'identifier les pics, notamment en utilisant les indices de Kovats à différentes températures, en utilisant des colonnes de polarité différente et enfin un couplage chromatographique - Spectrométrie de masse .

# ANNEXE



## DESCRIPTION DE L'APPAREIL PODBIELNIAK

L'appareil de distillation PODBIELNIAK comprend:

- L'unité de distillation
- Le système de vide
- Les appareils de contrôle et de mesure

### I. - L'unité de distillation:

Cette unité comprend:

1°) Le bouilleur : C'est un ballon en verre de capacité 5 litres, avec un doigt de gant pour prise de température. Il est chauffé par une jaquette alimentée sous 115 volts.

2°) La colonne garnie: Son garnissage est du type Hélipak. Elle a un diamètre de 38 mm et une longueur de 914 mm.

3°) Le condenseur de tête: Constitué par un serpention dans lequel circulent les vapeurs qui sont condensées par l'eau du robinet. On place un thermocouple en tête de colonne, il sert à mesurer la température des vapeurs.

4°) Les receveurs:

En nombre deux, servent à recueillir les distillats, gradués de 0 à 100 ml<sup>3</sup>.

### II. Le système de vide:

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

### III. Contrôle de chauffage:

Le contrôle de chauffage est basé sur la mesure de la perte de charge dans la colonne. On mesure cette perte à l'aide d'un manomètre différentiel à mercure. Le voltage est fixé par un auto-transformateur de contrôle gradué de 0 à 140 volts, et un auto-transformateurs gradué de 0 à 100%.

### IV. Contrôle du taux de reflux:

Le taux de reflux est régulé par deux timers électroniques, dont l'un fixe le temps de reflux, gradué de 0 à 280 S, l'autre fixe le temps de recette, gradué de 0 à 35 S.

$$\text{Le taux de reflux } R = \frac{\text{temps de reflux}}{\text{temps de recette}}$$

### V. Mesure de la température:

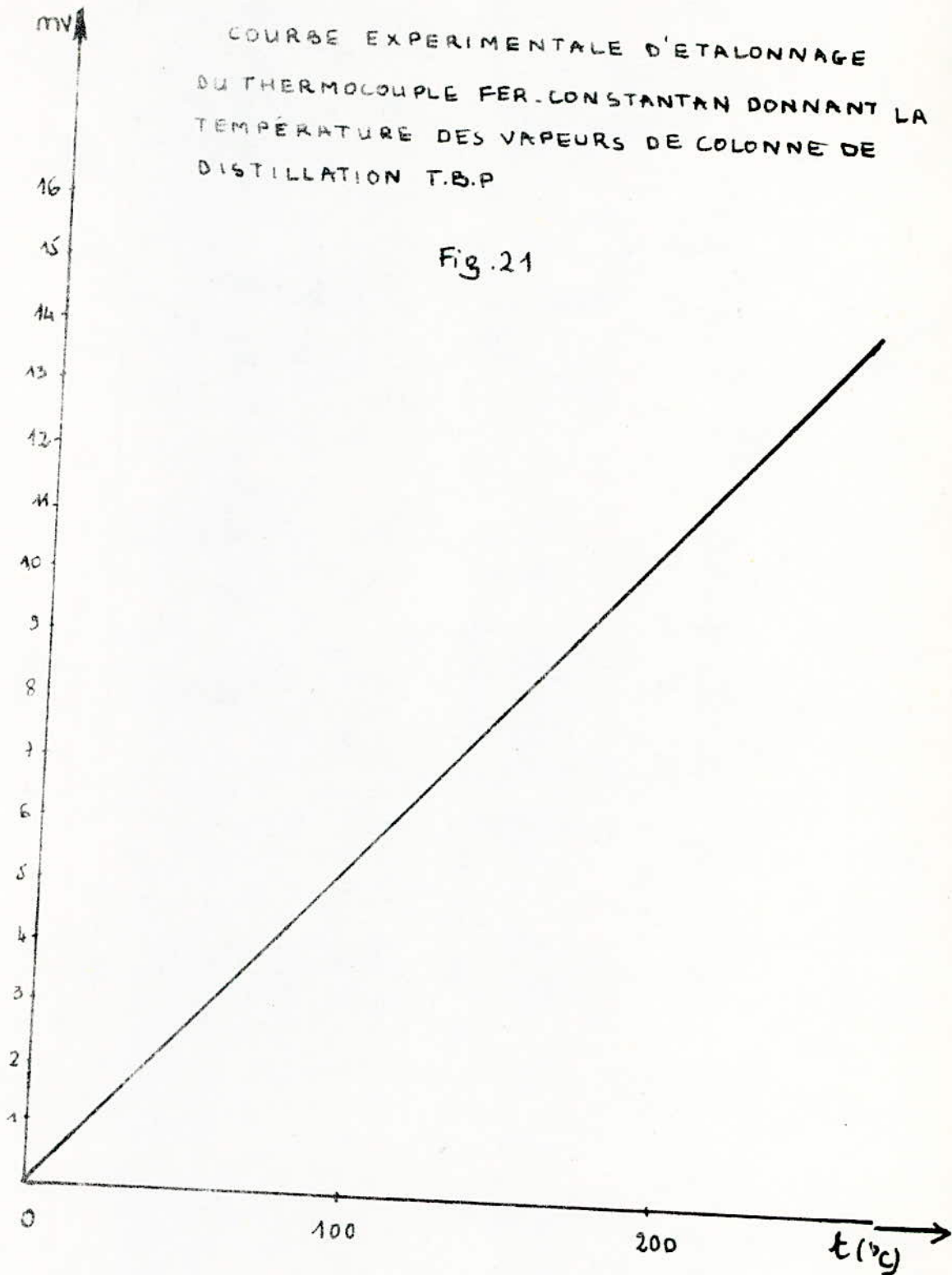
La mesure de la température en tête de colonne se fait à l'aide d'un thermocouple Fer-constantan (voir fig 21.)

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



COURBE EXPERIMENTALE D'ETALONNAGE  
DU THERMOCOUPLE FER-CONSTANTAN DONNANT LA  
TEMPERATURE DES VAPEURS DE COLONNE DE  
DISTILLATION T.B.P

Fig.21



## CONSTRUCTION DE LA COLONNE CAPILLAIRE

On distingue deux parties :

- Le traitement du verre
- Le remplissage.

Tout d'abord, on fait l'étirage d'une baguette de verre (Borro - Silicate), par une étireuse, puis on passe au traitement du verre, qui est une phase importante dans la préparation des colonnes capillaires :

### - Traitement du Verre :

Consiste en un dépôt de microparticules de NaCl sur les parois de la colonne : On fait un mélange de 8 ml d'une solution saturée de NaCl et de 6 ml de trichloréthane. La solution laiteuse est aspirée à travers la colonne à une vitesse de 10 cm/s. Après passage de la solution, on fait évaporer le solvant, tout en continuant l'aspiration. La colonne est ensuite chauffée à 350 °C pendant une heure.

### - Le remplissage :

Il se fait par la méthode dynamique (il existe la méthode statique), qui consiste à pousser une solution de 20 % de Squalane dans l'acétone par l'azote, à une vitesse de 0,5 à 1 cm/s, et en utilisant des colonnes tampons de part et d'autre de la colonne capillaire. Une fois que toute la solution est passée, laisser pendant une heure l'azote circuler. Il faut ensuite conditionner la colonne en commençant à faible température (30°C), jusqu'à 140 °C à raison de 1°C/mn. Laisser alors toute la nuit à 140°C.

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

- (1) J. TRACHELET. - Manuel pratique de Chromatographie en phase gazeuse. Ed MASSON et C<sup>ie</sup>, 1964.
- (2) P. WITTMER. - Le pétrole raffinage et Génie-chimique Tome I et Technip.
- (3) S.E CHITOUR. - Technologie du pétrole Année 1976-77.
- (4) R. Boulet, N. Guichard -loudet, P. Henrion, M. Poulet, M. Raynal, J. Roucache, A. Cornu et J. Ullrich.  
- Analyse détaillée d'un brut par chromatographie en phase gazeuse, Spectrométrie de masse et R.M.N.  
Revue de l'I.F.P, Mars 1968, XXIII, N°3, p 515-539.
- (5) W. Burns et S.J. Hawkes. - Choice of stationary phase in Gas chromatography. Journal of chromatographic science, Juin 1977, vol 15; p 135- 189.
- (6) B. WALLART. - Application de la chromatographie en phase gazeuse sur diverses colonnes capillaires à l'analyse de fractions pétrolière -Revue des sciences et technique, Octobre 1970, volume 105, N°16, p 2042- 2052.
- (7) R.L. MERRILL and I.C WINTERS. - Determination of hydrocarbons in crude oil by capillary column gas chromatography. Analytical Chemistry, N°12, Vol 35 Nov 1963, p 1950-1952.
- (8) S.M. CSICSERY and H. PINES. - Relative retention times of C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub> hydrocarbons avec different columns and different temperatures. J. of chromatographic science, Vol 9, 1962, p 39.49.
- (9) D. KENDALL ALBERT. - Détermination of C<sub>5</sub> - C<sub>11</sub> n- paraffins and hydrocarbon types in gasoline by gas chromatography. J. of Analytical chemistry, Vol. 35, N° 12, Nov 1963, p 1918-1921.
- (10) A.G. POLGAR, J.J HOLST, and SIGURS GROENINGS  
- Détermination of alkanes and cycloalkanes through C<sub>8</sub> and alkènes through C<sub>7</sub> by capillary gas chromatography. J. of Analytical chemistry, Vol. 34, N° 10, Sept 1962, p. 1226-1233.



- (11) P. AROUSEK. - Rapid gas chromatography of isomeric Aromatic hydrocarbons. Research Institute for organic synthèses, Nov 3, 1967, P. 201-207.
- (12) R.D. SCHWARTZ, R.G. MATHEWS, and D.J. BRASSEAU.  
 . - Résolution of complex hydrocarbon mixtures by capillary column gas chromatography. Composition of the 80 - 180 °C Aromatic portion of pétroléum. J. of G.C , Tome 5, May 1965, P. 251 - 253.
- (13) H. FABRE, C. LEBLOND, J. ROUCACHE.. - Analyse quantitative par C.P.G capillaire des n - alcanes de C<sub>12</sub> à C<sub>32</sub> dans les hydrocarbures saturés d'un pétrole brut ou d'un extrait de roche. Revue de l'I.F.P , XXVII, N° 3, Mai - Juin 1972, P 469 - 481.
- (14) L.E. GREEN . - chromatograph gives boiling point. Hydrocarbon processing; Mai 1976, P. 205 - 207.
- (15) MC. WIGGART, N.G. , GLASHER, P. and HARDING, A.F. - Correlation of simulated true boiling point curves by gas liquid chromatography and 15 plate distillation data (ASTM Method D 2892 - 73) on crude oils. ASTM special technical publication 577, 1974, P. 81.
- (16) D.W. JACKSON, R.W. JUDGES and J.L. POWELL. - Boiling Range Distribution of pétroléum with a short capillary column. J. of G.C , vol. 14, Février 1976, p 49 - 51
- (17) J.C NORMAN and L.E GREEN. - Simulated distillation of High boiling pétroléum Fractions . -J. of Analytical chemistry , Vol. 37, N° 12 Nov 1965, P . 1620 - 1621.
- (18) P. ARPIHO, J.M. SCHMITTER et J.L. SELVES . - Analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée au spétromètre de masse d'hydrocarbures bicycliques et tricycliques isolés dans une coupe pétrolière. Revue de l'I.F.P , Vol XXXIII , N° 3.78023, Mai-Juin 1972, P. 467 - 483.
- (19) R.P. WALSH and J.V. MORTLER . - New Way to test product quality. Revue : hydrocarbons Processing, Sep. 1971 , P. 153 - 158.
- (20) C. LAURGEAU, B. ESPIAU et F. BARCAS . - Détermination de l'indice d'octane par chromatographie gazeuse. Revue de l'I.F.P , Volume XXXIV , N° 4 , Juil-Août 1979, P. 669 - 682.

- (21) M. MYERS , J. JAMES STOLLSFELNER, and A. M WILMS . - Détermination of Gasoline octane Numbers from chemical composition. J. of. Analytical chemistry, Vol. 47, N° 13, Nov 1975, P. 2301 - 2304.
- (22) P.C. ANDERSON, J.A. SHARKEY , R.P. WALSH . - Calculation of the Research octane Number of Motor Gasoline from Gas chromatographic Data and a New approach to Motor Gasoline Quality control. J. of. the institute of pétroléum, Vol. 58, N° 560, Mars 1972, 12 pages.
- (23) J.V. BORTNER et L.A. DUKL . - The détermination of normal paraffins in pétroléum produits. J. of Anal. Chim. , N° 38 , 1967, P. 119.116.
- (24) B.K. KUMAR, R.K. KUCHHAL et P.L. GUPTA . - Rapid Isothermal Gas chromatographic Analysis of Wide Boiling Range n - paraffinic concentrates, J. of Research and Industry, Vol. 22, Juin 1977, 99 - 101.
- (25) J.A. BARTH . - Distribution of n - paraffins in Marine Delavim Wax Distillate. J. of prakt. Chemie, Vol. 317 , N° 7, 1975, P. 533 - 539.
- (26) C.A. CLEMONS, P.W. LEACH, A.P. ALMSHULLER . - 1,2,3 - Tris ( 2 - cyanoéthoxy) propane a S a stationary phase in the Gas chromatographic Analysis of Aromatic Hydrocarbons. J. of Analytical chemistry, Vol. 35, N° 10, Sep. 1963, P. 1546 - 1548.
- (27) I. ABDU, S. EL BADRAWY and A. TAMAN . - Evaluation of Lubricating oil constituents in the Egyptian Balayim Marine Crude by chromatographic Analysis. J. of the institute of pétroléum, Vol. 53, N° 521, Mai 1967 , P. 201 - 206.
- (28) C.J THOMPSON, J.E. DOOLEY, D.E HIRSCH, and C.C. WARD . - Analyzing heavy ends of crude. J. of. Hydrocarbon Processing, Sep 1973, P. 123 - 130.
- (29) Distillation du pétrole brut de Hassi - Messacud. Evaluation de fractions pétrolières. Proposé par S.E. CHITOUR, Etudié par KSIRETT F. Janvier 1980.
- (30) Analyse par chromatographie en phase gazeuse d'une série de fractions pétrolières. Proposé par S.E CHITOUR, Etudié par LABGAA D. , Janvier 1978.

