

9/80

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GÉNIE CHIMIQUE

252



PROJET DE FIN D'ETUDES

Sujet : Séparation d'Hydrocarbures  
Aromatiques par Chromatographie  
Liquide à Haute Performance (H.P.L.C.)  
Application à des Fractions  
Pétrolières

Proposé par : Mr S-A. TALEB    Etudié par : G.N. ZOUNON

UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE D'ALGER

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GÉNIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

Sujet : Séparation d'Hydrocarbures  
Aromatiques par Chromatographie  
Liquide à Haute Performance (H.P.L.C.)  
Application à des Fractions  
Pétrolières

Proposé par : M<sup>c</sup> S-A. TALEB Etudié par : G. N. ZOUNON

Promotion : Juin 1980

A mon père

et

ma mère

MEMBRES DU JURY

=====

PRESIDENT


M. M.H. GUERNOUCHE, Professeur à l'U.S.T.A.

EXAMINATEURS

M.M. S-A. TALIB - BENDIAB, Maître de Conférence à  
l'U.S.T.A.

S.E. CHITOUR, Professeur à l'E.N.P., Chef du  
Département Génie Chimique.

R. BELABBES, Maître de Conférence à l'E.N.P.  
Directeur des Etudes à l'E.N.P.

 VANT - PROPOS

=====:

Le présent travail a été réalisé dans le cadre des projets de fin d'études de l'Ecole Nationale Polytechnique sous la direction de Monsieur S-A. TALLEB - BEHDIAB, Maître de Conférence à l'U.S.T.A. Je tiens à lui exprimer ma vive reconnaissance pour tous les conseils précieux qu'il a bien voulu me prodiguer au cours de mon travail.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur M.H. GUERMOUCHE, Professeur à l'U.S.T.A., pour l'honneur qu'il me fait de présider mon jury.

Je remercie Messieurs S.E. CHITOUR, Professeur à l'E.N.P., Chef du Département Génie Chimique et R. BELABBES, Maître de Conférence à l'E.N.P., Directeur des Etudes à l'E.N.P. qui ont bien voulu examiner ce travail.

Je désire exprimer ma reconnaissance à Mlle Salimata ABOUDOU qui a bien voulu se charger de la dactylographie de ce travail.

Enfin, que tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à ma formation trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

## S O M M A I R E

	Page-
Avant- propos	
Abreviations utilisées	
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I Chromatographie en phase liquide	
I-1 Généralités	2
I-2 Principe et coefficient de partage	3
I-3 Types de chromatographie	3
I-4 Grandeurs de rétention	6
CHAPITRE II Aperçu bibliographique	
CHAPITRE III Etude expérimentale	
III-1 But	12
III-2 Méthode de travail	12
III-3 Rappels théoriques	14
III-4 Colonne et remplissage	19
III-5 Appareillage	22
III-6 Produits purs	24
III-7 Détermination des conditions optimales de travail	27
CHAPITRE IV Résultats et interprétations	
IV-1 Séparation des produits purs	38
IV-2 Analyse qualitative des fractions pétrolières	52
IV-3 Analyse quantitative	54
IV-4 Autres méthodes	56
CONCLUSION	79
ANNEXE I	I
BIBLIOGRAPHIE	

### ABREVIATIONS UTILISEES

- H.E.P.T. = Hauteur Equivalente à un Plateau Théorique
- H.P.G.F.C. = Hight Performance Gel-Filtration Chromatography  
(Chromatographie par filtration sur gel à haute performance)
- H.P.G.P.C. = Hight Performance Gel-Perméation Chromatography  
(Chromatographie par perméation sur gel à haute performance)
- H.P.I.E.C. = Hight Performance Ion-Exchange Chromatography  
(Chromatographie par échange d'ions à haute performance)
- H.P.L.C. = Hight Performance Liquid Chromatography  
(Chromatographie liquide à haute performance)
- H.P.L.L.C. = Hight Performance Liquid-Liquid Chromatography  
(Chromatographie liquide-liquide à haute performance)
- H.P.L.S.C. = Hight Performance Liquid-Solid Chromatography  
(Chromatographie liquide-solide à haute performance)
- H.P.P.C. = Hight Performance Paper Chromatography  
(Chromatographie sur papier à haute performance)
- H.P.T.L.C. = Hight Performance Thin-Layer Chromatography  
(Chromatographie sur couche mince à haute performance)
  
- m = mètre
- mg = milligramme
- ml = millilitre
- mm = millimètre
- mn = minute
- nm = nanomètre
- Psi = Pound per Square Inch (=  $6,8 \times 10^{-2}$  atmosphère)
- R.I. = (détection par) Indice de Réfraction
- U.V. = Ultra-Violet
- $\mu$ l = microlitre
- $\mu$ m = micron

## INTRODUCTION

Prise comme moyen d'analyse, la chromatographie en phase liquide à haute performance (H.P.L.C.) est une méthode très élaborée. Elle se révèle comme étant une méthode très utilisée dans l'analyse des hydrocarbures.

Nous avons abordé, tout particulièrement l'étude des hydrocarbures aromatiques H.P.L.C. en raison de leur facilité de détection par ultra-violet.

A cet effet, nous avons utilisé la H.P.L.S.C. c'est-à-dire la chromatographie d'adsorption où le support est un solide et la phase mobile un liquide. Cette technique a été effectuée en "mode inverse" et en "mode normale".

Nous avons fait une application en étudiant les fractions pétrolières du but de Hassi-Messaoud. Une analyse qualitative et quantitative des différentes fractions a été faite en utilisant les produits étalons existants.



CHROMATOGRAPHIE EN PHASE LIQUIDE

I-1 GENERALITES

La chromatographie est une méthode physique de séparation des composants d'un mélange comparable à la distillation.

Les échanges de matière ont lieu entre deux phases distinctes non miscibles dont l'une est stationnaire (liquide ou solide) tandis que l'autre est fluide et mobile. Il y a essentiellement deux sortes de chromatographie : la chromatographie en phase gazeuse (C.P.G.) et la chromatographie en phase liquide (C.P.L.). La C.P.L. est la plus ancienne mais elle a été relativement peu utilisée jusqu'à ces dernières années à cause principalement :

- de la lenteur des séparations
- de l'absence de détecteurs

Depuis quelques années, la chromatographie en phase liquide sur colonne connaît un énorme regain d'actualité avec la réalisation de colonnes très efficaces. On utilise une haute pression pour pomper le solvant éluant à travers la colonne, ce qui donne des vitesses d'éluion comparables à celles de la chromatographie en phase gazeuse. Un grand progrès a été aussi réalisé dans la mise au point des détecteurs très sensibles (détecteur UV par exemple). On parle maintenant de chromatographie liquide "à grande vitesse" ou "sous haute pression" ou "à haute performance" (C.P.H.P.) en terme Anglo-Saxon on dit H.P.L.C. (High Pressure Liquid Chromatography).

I-2 PRINCIPE ET COEFFICIENT DE PARTAGE

La méthode chromatographique est basée sur la différence de distribution des composants d'un mélange entre les deux phases (stationnaire et mobile). On caractérise pour tout système chromatographique donné, la distribution de chaque soluté par le coefficient de distribution (ou coefficient de partage) K défini par la

relation : 
$$K = \frac{X_s}{X_m}$$

où :  $X_s$  est la concentration du soluté dans la phase stationnaire.

$X_m$  est la concentration du soluté dans la phase mobile.

Dans un système chromatographique, lorsque les divers constituants d'un mélange se trouvent dans la phase mobile, il en résulte des différences entre leurs vitesses de migration à cause de leurs différences d'affinité pour chacune des deux phases.

En chromatographie liquide on a la possibilité d'avoir trois types d'interaction (1) :



I-3 TYPES DE CHROMATOGRAPHIE

Les méthodes chromatographiques "modernes" ou "hautement performantes" peuvent être classées de la manière suivante.

- Selon la technologie de la mise en oeuvre de la méthode :
  - . la chromatographie sur colonne (H.P.L.S.C., H.P.L.L.C., H.P.I.E.C., H.P.G.P.C. ou H.P.G.F.C.)
  - . la chromatographie de surface (H.P.P.C., H.P.T.L.C.)
- Selon la nature des phases :
  - . Chromatographie liquide-solide (CLS) (la phase mobile est un

liquide et la phase stationnaire, ou la phase fixe, un solide ayant des propriétés adsorbantes.)

• Chromatographie liquide - liquide (la phase mobile est un liquide de même que la phase fixe mais immobilisée dans un solide qu'il imprègne)

- Selon la nature des phénomènes mis en jeu dans la séparation on distingue :

• 1) Chromatographie d'adsorption liquide - solide (HPLSC)

La séparation est fondée sur les différences d'adsorption réversible des molécules du mélange par la phase stationnaire (solide adsorbant). L'adsorption sur la phase stationnaire résulte le plus souvent d'interactions bipôles - bipôles entre les groupements fonctionnels des substances chromatographiées et les sites actifs de l'adsorbant.

Cette technique offre beaucoup de possibilités. Elle s'applique très bien aux composés organiques dont le poids moléculaire est compris entre 200 et 1 000 et de polarités différentes, volatiles ou non, de même qu'à certains types d'isomères. Elle s'applique mal aux composés très peu polaires.

• 2) Chromatographie de partage liquide - liquide (HPLLC)

La phase stationnaire est un liquide qui imprègne un support solide, inerte, où est greffé par une liaison chimique covalente sur ce support. La séparation est fondée sur le partage des solutés entre cette phase et la phase mobile, elle même liquide.

Cette technique dépend des différences de solubilité des solutés dans les deux phases. Elle s'applique pour la séparation des substances appartenant à une même famille homologue et également d'une manière générale à des substances hydrophiles.

En chromatographie de partage comme d'adsorption on distingue deux modes chromatographiques :

- chromatographie liquide en phase normale" et en "phase inversée".  
 Le tableau (1) indique la comparaison entre les deux modes.

3) Chromatographie d'échanges d'ions (HPIEC)

La séparation se fait par échange d'ions entre un liquide, phase mobile (généralement de l'eau ou de l'alcool) et une phase stationnaire solide "échangeur d'ions". Ce solide est généralement poreux et renferme dans ses pores une phase liquide de sorte qu'on peut parler indifféremment de chromatographie liquide - solide ou liquide - liquide. Elle est utilisée surtout pour la séparation des sels de composés organiques et plus particulièrement en biologie et en biochimie.

1- TABLEAU COMPARATIF DES MODES CHROMATOGRAPHIQUES

MODE CHROMATOGRAPHIQUE	NORMAL	INVERSE
POLARITE DE LA PHASE		
STATIONNAIRE (SUPPORT)	Moyenn. à forte	Faible à moyenne
POLARITE DE LA PHASE		
MOBILE (SOLVANT)	Faible à moyenne	Moyenne à forte
ORDRE D'ELUTION DES COMPOSES	Les moins polaires en premier	Les plus polaires en premier
EFFET PRODUIT PAR L'ACROISS- EMENT DE LA POLARITE DU SOLVANT	Reduit le temps d'élution	Augmente le temps d'élution

#### . 4) Chromatographie de perméation sur gel (ou d'exclusion)

Cette méthode est basée sur la séparation des molécules du soluté suivant leur taille. La phase fixe est un gel poreux dont la dimension des pores est voisine de celle de certaines des molécules du mélange. Celles qui sont trop grosses pour pénétrer dans les pores sont exclues de la phase stationnaire et sont éluées en premier, celles qui peuvent pénétrer dans les pores sont éluées ensuite.

Elle est souvent utilisée pour l'analyse d'échantillon contenant des polymères et aussi pour déterminer la distribution de poids du pétrole brut (2). En résumé le tableau (2) rassemble les différentes branches de la chromatographie en phase liquide.

#### I - 4 - Grandeurs de Rétention

Une quantité d'échantillon suffisamment faible injectée en tête de colonne, parcourt celle-ci à une certaine vitesse qui dépend de la phase mobile (le solvant). On obtient pour chaque composé élué un pic symétrique et gaussien.

On définit un temps de rétention  $t_R$  comme étant le temps d'élué au maximum du pic, mesuré à partir de l'injection. Connaissant le débit  $D$  de la phase mobile, supposé maintenu constant, on définit le volume de rétention  $V_r$  :

$$V_r = t_R \cdot D = t_R \cdot V \cdot S$$

$V$  = vitesse linéaire de la phase mobile

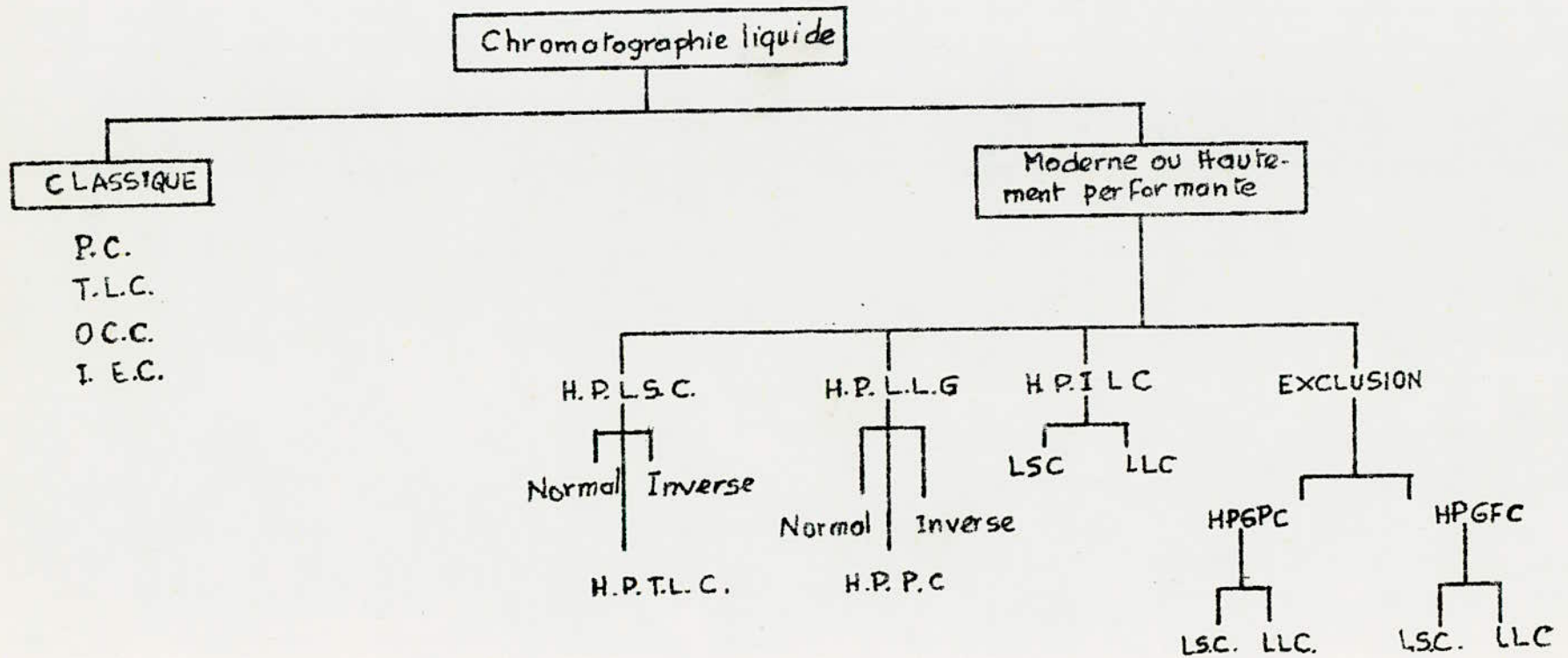
$S$  = section de la colonne

$V_r$  représente le volume de phase mobile nécessaire pour éluer chaque composé.

Le temps de rétention ou volume de rétention sont des grandeurs caractéristiques d'un composé, pour une colonne donnée et dans des conditions expérimentales fixées : elles servent à l'analyse qualitative d'un mélange.

La distance du sommet d'un pic au point d'injection est appelée distance de rétention. On peut voir ces différentes grandeurs sur un chromatogramme type : figure (1).

Tableau 2 BRANCHES DE LA CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE



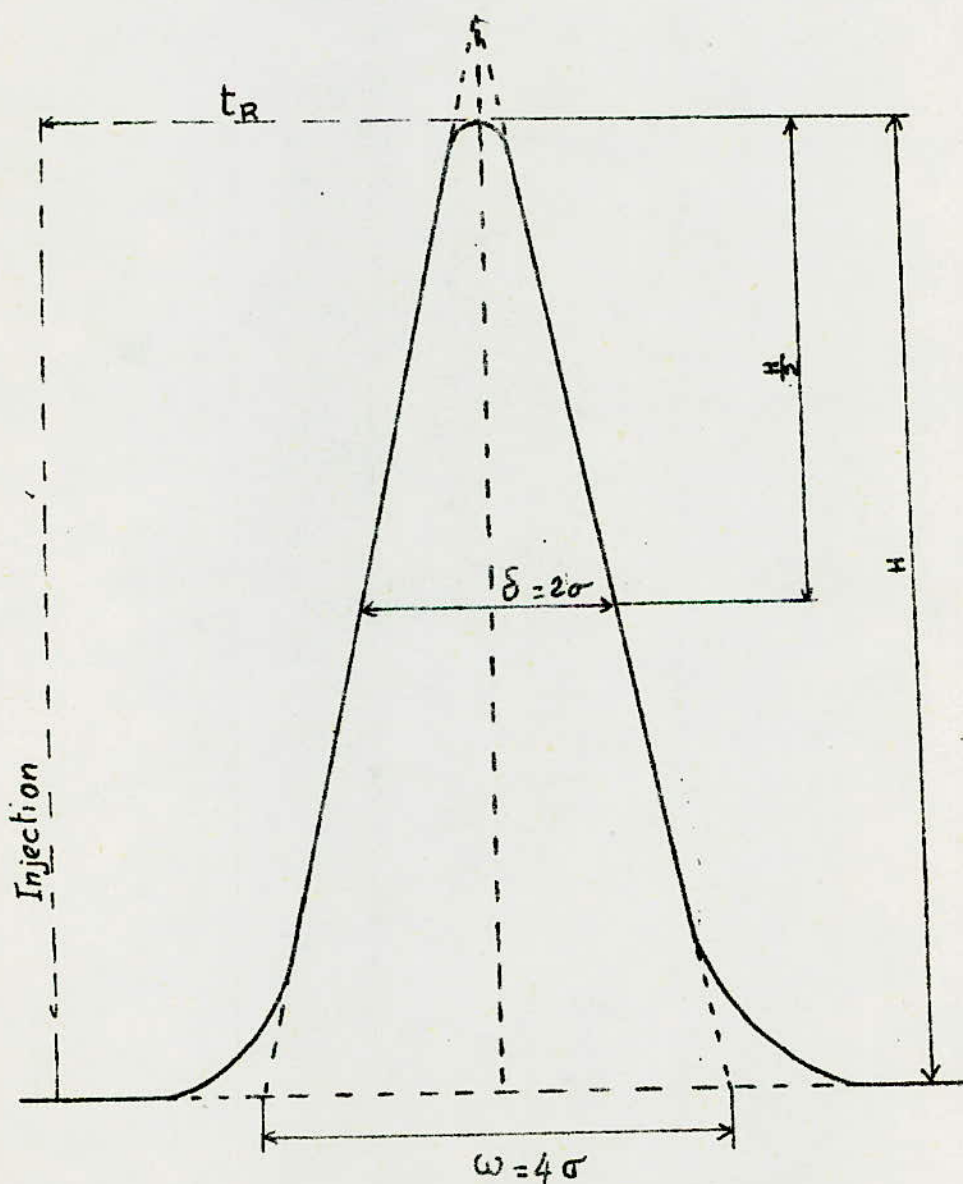


figure 1 Calcul du nombre de plateaux théoriques contenus dans une colonne pour un soluté donné (pic gaussien)



APERCU BIBLIOGRAPHIQUE

Depuis le début du vingtième siècle, la chromatographie, en tant que technique d'analyse et de Séparation des composés d'un mélange, est devenue une partie intégrante de l'industrie du pétrole. Le pétrole brut est un mélange complexe d'hydrocarbures gazeux, liquides et solides. On estime que de tous les composés organiques connus, 20 % seulement sont assez volatiles pour être analysés par chromatographie en phase gazeuse, tandis que la chromatographie liquide à haute performance est applicable aux 80 % autres restants (3). Ceci montre la complémentarité de l'HPLC et de la CPG.

Si en chromatographie en phase gazeuse, on a effectué de nombreux travaux sur l'analyse et l'identification des composés se trouvant dans les fractions pétrolières, en chromatographie liquide sous haute pression il n'en est pas de même. Ceci est dû à la récente apparition des instruments d'HPLC dans les laboratoires d'analyse et en particulier dans les laboratoires de recherche sur les fractions pétrolières et le pétrole brut (1970). Nous pouvons mentionner les travaux effectués dans ce domaine, mais ceci ne constitue pas une bibliographie exhaustive sur le sujet.

Dès l'année 1971, Schmitt, Henry et leurs coéquipiers (4) ont séparé et identifié par HPLC une douzaine de composés aromatiques sur une colonne de ODS Permaphase, dans les gaz évacués après la combustion de l'essence, par les automobiles.

Dans les laboratoires de Recherche de Gulf Research and Development Company aux ETATS-UNIS. J.C. Suatoni et R.E. Swab (5) ont travaillé avec u Porasil comme phase stationnaire et le n-Hexane comme phase mobile. Ils ont pu déterminer les divers groupes d'hydrocarbures contenus dans les

les différents produits pétroliers provenant de pays producteurs du pétrole brut. Ils ont pu définir un facteur de calibration qui donne une idée sur la qualité du produit.

Dans le laboratoire de British Petroleum Company limited en Grande Bretagne R.B. Sleight (6) a travaillé sur du Zipax Permaphase ODS avec un mélange de solvant méthanol - eau (7 : 3). Ce mode d'opération en "phase inverse" lui a permis d'identifier les hydrocarbures aromatiques. Il trouve une relation linéaire reliant le volume de rétention  $V_r$  des alkylbenzènes au facteur de capacité  $K'$ . Le volume de rétention augmente avec le nombre de carbones de la chaîne aliphatique, ainsi qu'avec le nombre de noyaux aromatiques. Par cette étude on peut donc prévoir rapidement la structure de ces composés.

J.F. Schabron, R.J. Hurtubise et H.F. Silver (7) ont réalisé au département de Chimie de l'Université de Wyoming la séparation des hydrocarbures aromatiques et des molécules polycycliques. Ils ont travaillé sur du u Bondapak  $C_{18}$  avec méthanol-eau (65 / 35) en volume comme phase mobile. Ils ont pu à leur tour relier le facteur de capacité  $K$  au volume de rétention des composés identifiés dans les fractions liquides de charbon. La relation trouvée est aussi linéaire.

En 1977 à l'Ecole Polytechnique d'Alger, dans le laboratoire d'analyse M. S.E. CHITOUR en collaboration avec H. KADI (8) ont étudié dans une fraction de pétrole de Hassi-Messaoud (Point initial  $90^\circ C$ , Point final  $209^\circ C$ ) les composés aromatiques. Ce travail a fait l'objet d'une communication avec la Société Chimique de France. Ils ont comparé les résultats trouvés avec quelques méthodes d'évaluation des fractions pétrolières (n. d. PA et n. d. m. et l'Infra-Rouge). Ils ont trouvé une bonne concordance entre les diverses méthodes

ETUDE EXPERIMENTALE

III-1 BUT

Notre but est de déterminer, dans les fractions pétrolières mises à notre disposition des composés aromatiques et de les identifier en nous référant à des produits purs.

III-2 METHODE DE TRAVAIL

Les fractions pétrolières ont été obtenues par distillation T.B.P. (True Boiling Point) lors d'une étude antérieure en chromatographie en phase gazeuse et en Infra-Rouge. Ainsi donc nous disposons de 37 fractions pétrolières récupérées à partir de 86°C comme point initial, avec un intervalle de température de 4°C. Le point final est de 242°C. Nous connaissons la densité à 20°C de chaque fraction, ce qui nous servira plus tard dans l'étude quantitative.

Dans un premier temps, après la détermination des conditions optimales de travail, nous nous proposons d'injecter les étalons purs, puis une à une les fractions pétrolières sur plusieurs colonnes, pour essayer de déterminer le nombre de constituants aromatiques qu'elles peuvent contenir.

Pour l'identification de ces constituants, nous allons d'abord recenser tous les hydrocarbures aromatiques susceptibles d'appartenir à une fraction donnée. Ensuite on compare les temps de rétention des étalons purs à ceux des pics de la fraction à laquelle théoriquement ils appartiennent. Un temps de rétention identique, dans les mêmes conditions opératoires, prouve l'existence d'un tel constituant.

N° de la fraction	P <sup>t</sup> Final (°C)	Densité d (20°C)	N° de la fraction	P <sup>t</sup> Final (°C)	Densité d (20°C)
1	90	0,707	20	170	0,771
2	94	0,708	21	174	0,775
3	98	0,710	22	178	0,777
4	102	0,711	23	182	0,778
5	106	0,725	24	186	0,781
6	110	0,730	25	190	0,783
7	114	0,731	26	194	0,801
8	118	0,733	27	198	0,804
9	122	0,735	28	202	0,806
10	126	0,736	29	206	0,809
11	130	0,737	30	210	0,811
12	134	0,739	31	214	0,814
13	138	0,747	32	218	0,816
14	142	0,757	33	222	0,817
15	150	0,761	34	226	0,819
16	154	0,762	35	230	0,821
17	158	0,763	36	234	0,822
18	162	0,764	37	242	0,824
19	166	0,765			

Nous procédons à une deuxième identification, en appliquant la méthode des rajouts. On ajoute à la fraction, l'hydrocarbure aromatique soupçonné. Si l'étalon figure dans la fraction, on remarque que les spectres de la fraction et du mélange fraction - étalon, présentent les mêmes pics avec des temps de rétention identiques. Les hauteurs sont les mêmes sur les deux chromatogrammes, sauf la hauteur du pic correspondant à l'étalon dans le spectre mélange fraction - étalon qui augmente. Ceci est dû à l'augmentation de concentration apportée par l'étalon.

### III-3 RAPPELS THEORIQUES

Avant de déterminer les conditions optimales de travail, il nous semble intéressant de rappeler les notions théoriques sur lesquelles nous allons nous baser.

#### III-3-1 FACTEUR DE CAPACITE $k'$

Pour s'affranchir des paramètres géométriques de la colonne on utilise, pour caractériser la rétention d'un composé, le facteur de capacité  $k'$  défini comme le rapport de la quantité de soluté dans la phase stationnaire à la quantité de soluté dans la phase mobile ; on a :

$$k' = \frac{X_s V_s}{X_m V_m} = K \frac{V_s}{V_m}$$

ou encore 
$$k' = \frac{V_R - V_m}{V_m} = \frac{t_R - t_0}{t_0}$$

ou  $V_s$  : volume de la phase stationnaire.

$V_m$  : volume de la phase mobile contenue dans la  
colonne.

$t_0$  : temps au bout duquel apparaissent dans l'effluent  
les espèces non retenues par la phase stationnaire.

$V_R$  : volume de rétention d'un soluté.

$t_R$  : temps de rétention d'un soluté.

De faibles valeurs de  $k'$  indiquent des composés peu retenus.  
Des valeurs élevées de  $k'$  indiquent des composés fortement retenus,  
donc élués après un temps d'analyse assez long.

La détermination des conditions opératoires optimales d'une  
analyse serait donc un compromis entre une rétention suffisamment  
élevée pour permettre la séparation, mais pas trop important pour  
éviter un temps d'analyse trop long.

### III-3- 2 SELECTIVITE ( $\alpha$ ) D'UNE COLONNE

Le facteur de sélectivité  $\alpha$  d'une colonne caractérise la  
distance séparant les sommets de deux pics 1 et 2 consécutifs.

Il est défini par la relation :

$$\alpha = \frac{t_{R2} - t_0}{t_{R1} - t_0} = \frac{k'_2}{k'_1} = \frac{K_2}{K_1}$$

III-3- 3 Efficacité d'une colonne - Nombre de plateaux théoriques - Nombre de plateaux efficaces.

La chromatographie étant analogue à la distillation, la colonne chromatographique contient aussi un nombre important de plateaux théoriques sur lesquels s'effectuent les échanges entre la phase stationnaire, la phase mobile et les solutés à séparer.

Les pics d'éluion peuvent être assimilés à des courbes de Gauss, dont l'écart type  $\sigma$  (exprimé en unités de temps) est lié au nombre de plateaux théoriques par les relations suivantes :

$$N = \left\{ \frac{t_R}{\sigma} \right\}^2 = 16 \left\{ \frac{t_R}{w} \right\}^2 = 5,54 \left\{ \frac{t_R}{\delta} \right\}^2$$

w = largeur du pic à la base, définie comme la distance entre les points d'intersection des tangentes d'inflexion avec la ligne de base. En général

$$w = 4\sigma \text{ fig (1)}$$

$\delta$  = largeur du pic à mi-hauteur. en  
général

N = nombre de plateaux théoriques, mesure  
l'efficacité de la colonne.

Pour comparer entre elles des colonnes de différentes longueurs, on définit la hauteur équivalente à un plateau théorique (HEPT ou H)

$$H = \frac{L}{N}$$

L étant la longueur de la colonne.

Relation  $H = f(v)$

La H.E.P.T. est exprimée en fonction des spécificités de la colonne, des propriétés des solutés et du couple phases mobile et stationnaire.

Il a été trouvé qu' en H.P.L.C., la H.E.P.T. est donnée par la relation :

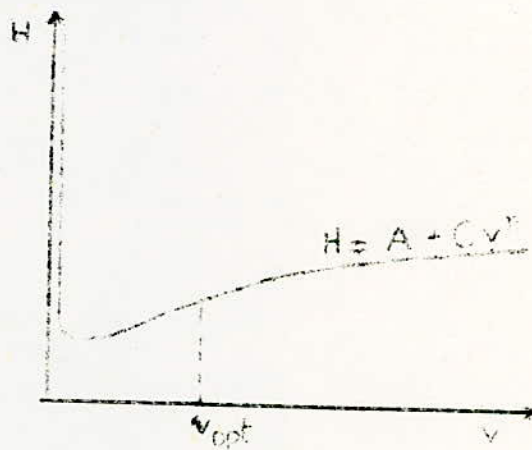
$$H = A + CV^n$$

A est la contribution à l'élargissement du pic due à la diffusion turbulente du soluté dans la phase mobile.

CV celle due à la résistance au transfert de masse entre les deux phases.

La figure représentée ci-contre montre l'allure de la courbe représentant H.E.P.T. en fonction de la vitesse  $v$  de la phase mobile.

Cette courbe nous permet de déterminer la vitesse optimale de la phase mobile, donc le débit optimal.  $v_{opt}$  est prise un peu loin du minimum de la courbe, car  $v_{min}$  est trop faible et donne un temps d'analyse assez long.





Notion de nombre de plateaux efficaces de la colonne. ( $N_{\text{eff}}$ )

Le nombre de plateaux efficaces est une pondération du nombre de plateaux théoriques par le facteur de capacité  $k'$ .

Il donne de manière plus concrète la véritable efficacité de séparation de la colonne, car bien que la colonne puisse renfermer un nombre  $N$  de plateaux très grand,  $k'$  peut s'avérer trop petit pour que la séparation envisagée soit possible.  $N_{\text{eff}}$  est défini par les relations :

$$N_{\text{eff}} = \frac{k'}{1+k'} \cdot N = \frac{16 (t_R - t_0)^2}{w^2} = \frac{5,54 (t_R - t_0)^2}{\sigma^2}$$

$t_R$   $\bar{m}$   $t_0$  : temps de rétention réduit du soluté.

III-3- 4 Facteur de résolution  $R_S$

Le facteur de résolution  $R_S$  entre deux pics 1 et 2 est défini par la relation :

$$R_S = \frac{2 (t_{R2} - t_{R1})}{w_2 + w_1}$$

$w_2$  et  $w_1$  étant les largeurs à la base, déterminées comme précédemment par l'intersection des tangentes aux points d'inflexion des pics avec la ligne de base (fig.2)

De cette définition, il découle que la séparation entre deux pics est d'autant meilleure que  $R_S$  est plus grand. La séparation est pratiquement complète quand  $R_S = 1$ .

Le facteur de résolution  $R_S$  permet d'apprécier les performances d'une colonne.

En supposant les largeurs des pics à la base égales, donc dans le cas de pics très voisins,  $R_s$  s'exprime comme suit :

$$R_s = \frac{1}{4} \left( \frac{2 - k_1}{1 + k_1} \right) \left( \frac{2 - k_2}{1 + k_2} \right) N_2^2$$

l'indice 2 se rapportant au composé le plus retenu. On peut donc jouer sur les facteurs  $k_1$ ,  $k_2$  et  $N_2$ , au cours de l'optimisation pour trouver les meilleures conditions d'une séparation.

#### III-4 COLONNES ET REMPLISSAGE

Notre travail est basé essentiellement sur la comparaison des temps de rétention, pour l'identification des substances aromatiques dans les fractions pétrolières.

En chromatographiant dans les mêmes conditions une substance témoin et un corps inconnu, on doit trouver les mêmes temps de rétention si ces corps sont identiques. Mais deux corps différents peuvent avoir les mêmes temps de rétention, comme deux corps peuvent avoir les mêmes points d'ébullition. Il est donc nécessaire d'utiliser plusieurs phases stationnaires qui séparent les substances de façons différentes, on peut conclure à l'identité certaine des deux substances.

Ceci nous a conduit à travailler sur deux colonnes de microbondapak C<sub>18</sub> (7) et de microporasil (5). Nous avons essayé aussi la colonne de Corasil II après lui avoir faire subir une désactivation toute la nuit à 110 °C (9). Mais les résultats obtenus avec cette dernière ne sont pas satisfaisants. Elle a été donc abandonnée au profit des deux autres.

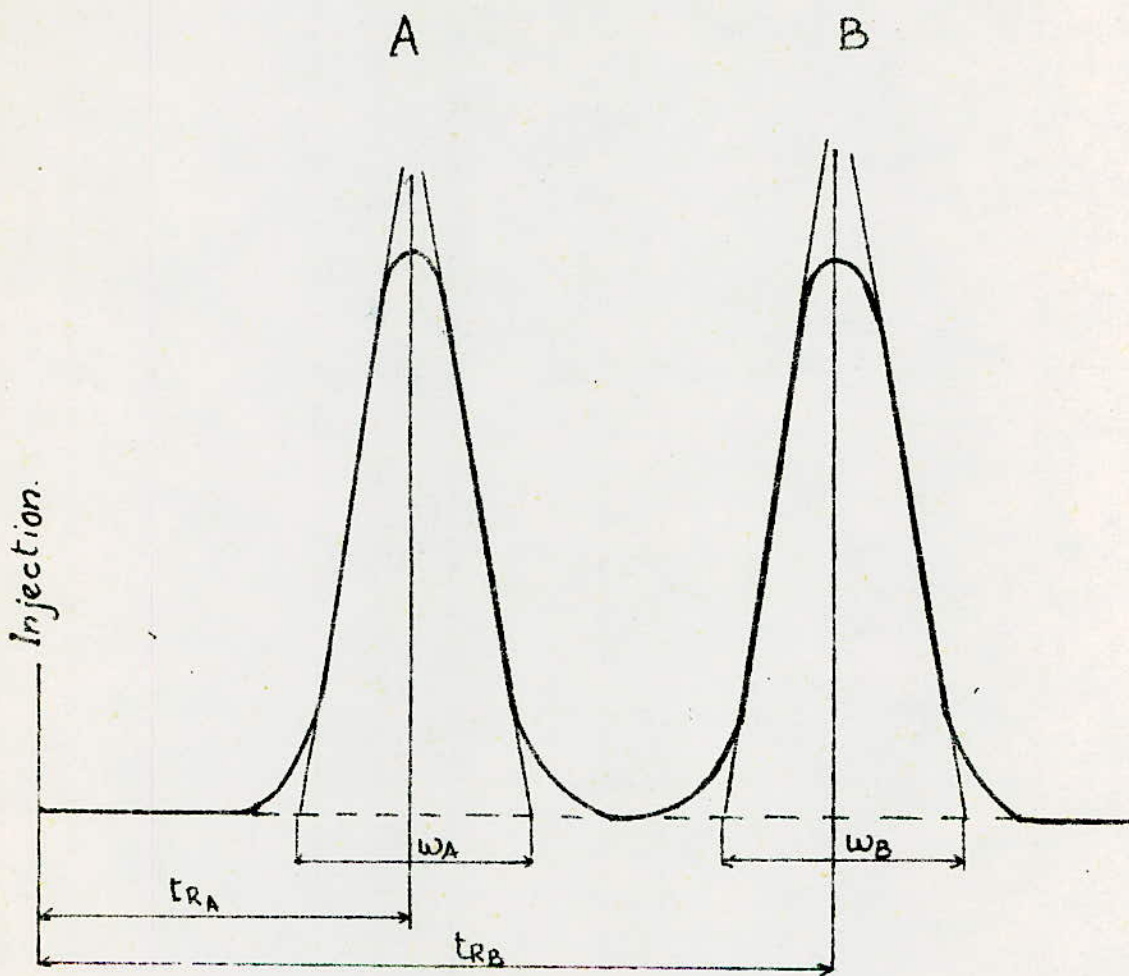
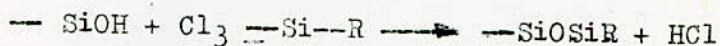


Figure 2 Calcul de la résolution  $R_s$  entre deux pics de deux solutés A et B

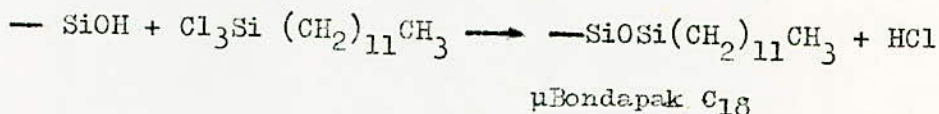
Le microBondapak C<sub>18</sub> est une phase stationnaire constituée de microparticules greffées (BONDED PHASES), commercialisée par WATERS ASSOCIATES. La réaction générale d'obtention de ces supports est la suivante :



(Gel de silice) "Bondapak"

Selon la nature du radical "R", on obtient des phases stationnaires de polarités différentes.

Pour le microBondapak C<sub>18</sub> on a :



MicroBondapak C<sub>18</sub> est une phase très apolaire conçue pour les séparations analytiques difficiles ou semi-préparatives. Elle sera donc utilisée en "mode inverse" c'est-à-dire avec une phase mobile polaire.

Cette phase combine une grande efficacité (séparations bien résolues rapidement) et une relative grande capacité. Les colonnes préremplies microBondapak C<sub>18</sub> sont garanties avec un nombre minimum de 9000 plateaux au mètre.

Taille des particules : 10 μm

Dimensions de la colonne : 4 mm DI x 30 cm

N° de Réf. : 27324

Microporasil est une phase, constituée de microparticules (10 μm), de silice entièrement poreuse, conçue pour des séparations analytiques difficiles ou pour des séparations préparatives. C'est une phase polaire, elle sera donc utilisée en "mode normale", c'est-à-dire avec une phase mobile apolaire.

Les colonnes préremplies microporasil sont garanties avec un nombre minimum de 9 000 plateaux au mètre.

Taille des particules	: 10 $\mu$ m
Surface active	: 350 $m^2/g$
Dimensions de la colonne	: 4 mm DI x 30 cm
N° de Réf.	: 27 477

Corasil II est une phase, constituée de silice pelliculaire, conçu pour les séparations analytiques. Elle se présente sous forme de billes de verres sphériques recouvertes de deux couches de silice poreuse. Les colonnes préremplies Corasil II sont garanties avec un nombre minimum de 3 000 plateaux au mètre.

Taille des particules	: 37-50 $\mu$ m
Surface active	: 30 $m^2/g$
Dimension de la colonne	: 2 mm DI x 61 cm
N° de Réf.	: 98 158

Les différents types de remplissage sont indiqués dans le tableau (3).

### III-5 APPAREILLAGE

L'appareil utilisé est le chromatographe liquide modèle ALC / GPC 244 ( WATERS ASSOCIATES). Il comprend les éléments suivants : schéma (3).

1. -Le réservoir de solvant : c'est un ballon de verre ou un Erlenmeyer de volume important qui contient la phase mobile (solvant ou mélange de solvants)

2. -Le système de pompage modèle M 6000 soutire du solvant du réservoir de solvant pour l'envoyer vers les colonnes.

Il peut développer des pressions allant de 0 à 6 000 psi (420 bars), et permet d'avoir des débits de solvant variant de 0,1 à 9,9 ml/min. C'est une pompe à débit constant, avec un dispositif électronique de sécurité qui l'arrête lorsque la pression limite affichée est dépassée.

3. -L'injecteur dit injecteur "UNIVERSEL" modèle U6K ou vannes d'échantillonnage. Il supporte des pressions allant jusqu'à 400 bars. Il permet l'injection dans un sas à pression ambiante, pouvant être mise en contact à un instant donné, avec la phase mobile.

4. -Colonnes : Microbondapak C<sub>18</sub> 4mm DI x 30 cm et Microporasil 4 mm DI x 30 cm et Corasil II 2 mm DI x 61 cm WATERS ASSOCIATES. Les colonnes sont en acier inoxydable.

5. -Détecteurs : l'appareil comprend deux détecteurs :  
- détecteur à absorption dans U.V. (modèle M 440) à longueur d'onde fixe 254 nm ou 280 nm, très sensible, permet de suivre en continu la séparation et de mesurer la concentration des solutés.

- réfractomètre différentiel (modèle R 401), mesure en continu la différence d'indice de réfraction entre la phase mobile et l'effluent de la colonne.

6. -Enregistreur : OMNISCRIBE TM HOUSTON INSTRUMENT.

7. -Système de récupération : il est constitué d'une vanne à trois voies, placée à la sortie du détecteur. Il permet :  
- soit d'évacuer ou de recycler la phase mobile  
- soit de collecter manuellement (ou automatiquement) des fractions d'éluats de l'échantillon, pour des analyses ultérieures, en suivant les indications obtenues sur l'enregistreur.

8. -Séringue : HEWLETT PACKARD 10 ul.

9. -Accessoires.

- un deuxième système de pompage modèle M 6 000.

- module de programmation du type M 660.

Tous les deux sont nécessaires si on travaille en gradient d'élution ou en gradient de débit.

### III-6 PRODUITS PURS

Nous disposons comme produits purs :

. Solvants éluants :

- mélange méthanol et eau distillée (65 : 35)

- méthanol (pour analyse) Merck 6009 et UCB 4576

- n-Hexane (pour analyse) Merck 9688

- dioxanne (pour analyse) Prolabo Rhône-Poulenc 67 172.

. Produits pour préparations des étalons :

- Benzène (substance de référence pour la C.P.G.) Merck 9646

- Toluène (méthylbenzène) Merck

- Ethylbenzène (substance de référence pour la C.P.G.)

Merck 9 635

- Propylbenzène (pour synthèse) Merck 807 521

- Butylbenzène (pour synthèse) Merck 820 239

- Pentylbenzène (pour synthèse) Merck 820 965

- O-Xylène (substance de référence pour la C.P.G.) Merck 9 798


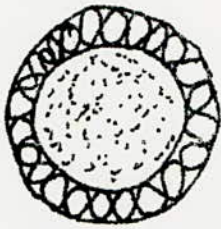

- m-Xylène Fluka 95 670

- Mésitylène (pour synthèse) Merck 805 890

- Biphényl (cristallisé)

- Naphtalène (cristallisé)

Tableau 3 MATERIAUX DE REMPLISSAGE EN CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE A HAUTE PERFORMANCE

Type de séparations	PREPARATIVES	ANALYTIQUES	ANALYTIQUES et SEMI-PREPARATIVES
STRUCTURE	 50 microns 300 - 500 m <sup>2</sup> /g	 50 microns 10 - 30 m <sup>2</sup> /g	 5 microns 350 m <sup>2</sup> /g
NATURE DU SUPPORT	TRES POREUX	PELLICULAIRE (craque superficielle poreuse)	TRES POREUX
CARACTERISTIQUES	Grand diamètre Efficacité moyenne Grande capacité Vitesse moyenne Grande surface spécifique Grande distance de diffusion	Grand diamètre Grande efficacité faible capacité Vitesse moyenne Petite surface spécifique Petite distance de diffusion	Petit diamètre Très grande efficacité Capacité moyenne Grande vitesse Surface spécifique moyenne Très petite distance de diffusion.



PROGRAMMATEUR M 660

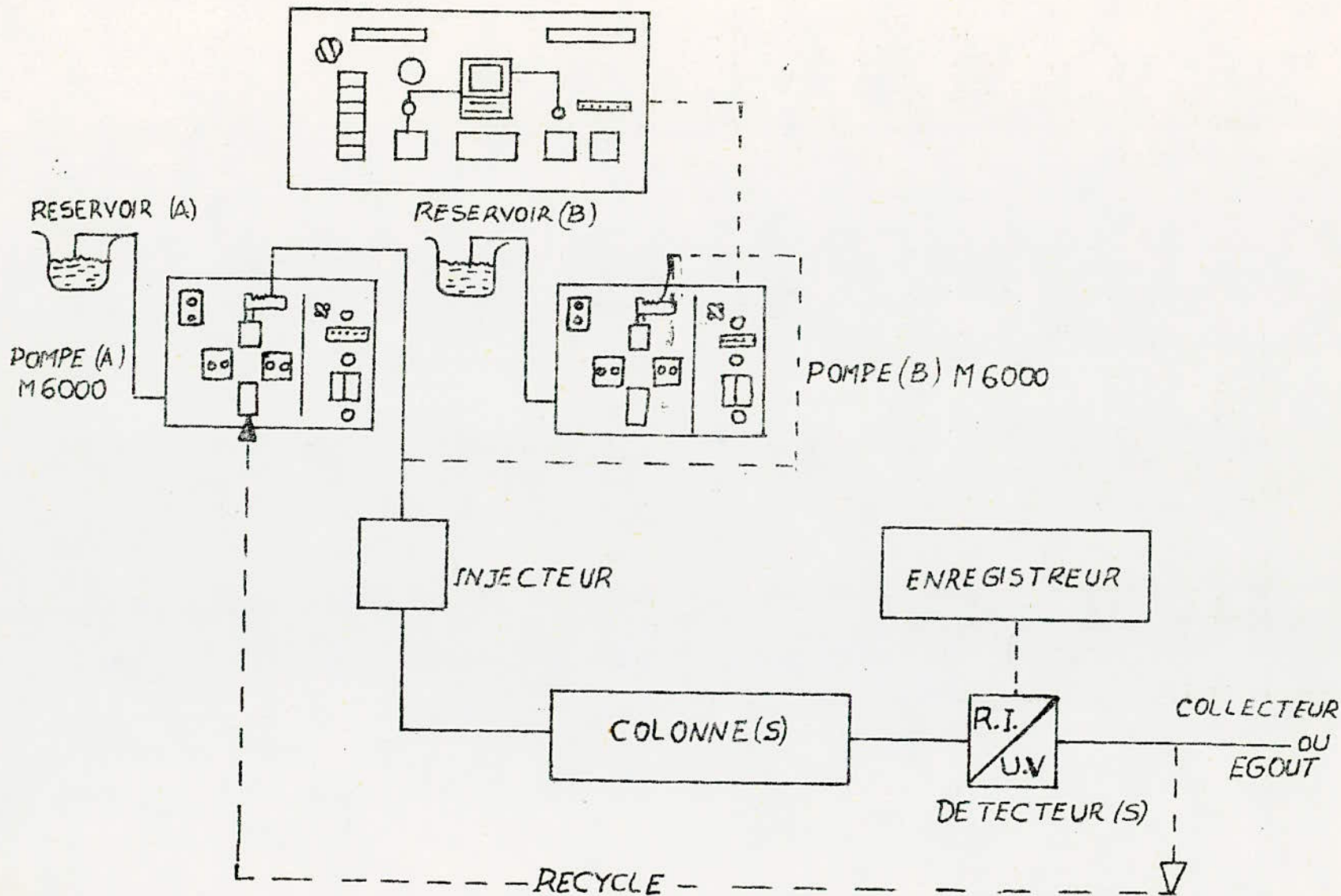


Diagramme schématique d'un système complet de chromatographie liquide

- Anthracène (cristallisé)
- Phénanthrène (cristallisé).

### III-7 DETERMINATION DES CONDITIONS OPTIMALES DE TRAVAIL

Avant de commencer à injecter les fractions pétrolières, nous avons essayé de déterminer les meilleures conditions de travail. Cette optimisation dépend des paramètres suivants :

- la colonne
- le solvant
- le débit de solvant
- la quantité injectée
- la sensibilité
- la concentration du solvant.

#### III-7- 1 La colonne

Comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe consacré aux colonnes, nous avons choisi de travailler sur deux colonnes : les colonnes de microBondapak C<sub>18</sub> et de microPorasil. La première est particulièrement indiquée pour la séparation des aromatiques. Notre choix pour ces deux colonnes est dû à plusieurs références (dont une de WATERS).

#### III-7- 2 Le solvant

Nous utilisons comme solvant pour la colonne de micro-Bondapak C<sub>18</sub> un mélange méthanol-eau (65/35) en rapport de volume. Cette concentration utilisée par J.F. Schabron, R.J. Hurbutin et H.F. Silver (7) a donné de bonnes séparations. Nous avons pu séparer avec cette concentration des isomères de position, le méta-xylène et l'ortho-xylène. (Voir le chromatogramme fig. 2)

Pour la colonne de microPorasil, le solvant utilisé est le n-Hexane, référence à WATERS et aux travaux de J.C. Suttoni et R.E. Swab (5). Nous avons essayé de séparer le mélange des corps purs que nous disposons, mais la séparation n'est pas bonne. Nous avons alors cherché à améliorer les temps de rétention en augmentant un peu la polarité de n-Hexane avec le dioxanne dans le rapport volumique de 80/20. Ceci n'a pas amélioré les résultats. Nous utilisons donc comme solvant n-Hexane.

### III-7- 3 Quantité injectée et sensibilité du détecteur

La quantité injectée et la sensibilité du détecteur sont étroitement liées. Elles ont un effet sur la grandeur du pic. Nous fixons la sensibilité et la quantité injectée dans la mesure du possible à avoir une hauteur de pic moyenne de 60 % de la pleine échelle de l'enregistreur.

Les quantités injectées et les sensibilités choisies sont chaque fois indiquées sur les chromatogrammes.

### III-7- 4 Le débit du solvant

Le choix du solvant et sa concentration étant fixés pour les deux colonnes, son débit constitue l'un des paramètres qui joue sur la résolution. Pour déterminer le débit qui donne une bonne résolution, nous faisons varier le débit de 1 à 3,5 ml / mn.

### III-7- 5 Résultats

#### 1. Colonne du microbondapak C<sub>18</sub>

##### Choix du débit :

On injecte le benzène en faisant varier le débit de 1 à 3 ml / mn.

Débit ml/mn	$t_R$ (mn)	$\delta$ (mn)	N	H.E.P.T. (cm)	$N_{eff}$
1	325,5	10	5 870	0,0511	2 031
1,2	138	5	4 220	0,0711	1 460
1,5	109,5	4,5	3 280	0,0915	1 135
2	86,5	4	2 591	0,1158	897
2,2	78	3,5	2 751	0,1090	952
2,5	69,5	3	2 973	0,1009	1 029
3	61	3	2 290	0,1310	792

Nous constatons sur le tableau que la valeur de N diminue lorsque le débit augmente figure (3) sauf pour deux points qui s'écartent un peu. Nous avons un nombre de plateaux satisfaisant pour un débit égal à 2 ml/mn.

La figure (4) montre les variations de la H.E.P.T. en fonction du débit. On constate que plus la H.E.P.T. est faible, plus la colonne est efficace. Pour une bonne efficacité de la colonne, il faut employer un débit faible comme le montre la figure (4), mais les temps d'analyse sont relativement longs. Nous choisissons un débit de 2 ml/mn qui nous donne des temps d'analyse raisonnable, de bonnes résolutions et de bonnes sélectivités de la colonne, comme le montre les valeurs du tableau suivant.

Composés	$t_R$ (min)	$R_S$	Sélectivité ( $\alpha$ )
Benzène	17		
Toluène	25	2	1,80
Ortho-xylène	37	2	1,44
Propylbenzène	58	2,21	1,94
Mésitylène	62	0,380	1,17
Butylbenzène	96	2,13	1,51
Pentylbenzène	117	1	1,20

Dans les résultats précédents, nous remarquons que nous obtenons une bonne résolution pour une concentration de 65/35 en méthanol - eau et pour un débit de 2ml/mn.

#### Conditions de travail

- Colonne : MicroBondapak  $C_{18}$  4mm DI x 30cm
- Solvant : Méthanol - eau (65/35)
- Débit : 2ml/mn
- Détecteur : U.V. 254nm.

#### 2. Colonne de microPorasil

##### Choix du débit.

Nous avons injecté du benzène en faisant le débit de 1,5 à 3,5 ml/mn. On trace suivant les valeurs du tableau de la page suivante la courbe  $N = f$  (Débit) figure (6). Le nombre de plateaux théoriques diminue quand le débit augmente. Mais nous estimons que le nombre de plateaux est un peu trop élevé. Au débit de 2 ml/mn nous avons un nombre de plateaux satisfaisant. La figure (7) représente la H.E.P.T. en fonction du débit.

Débit ml/mm	$t_R$ (mm)	w (mm)	N	H.E.P.T. (mm)	$N_{eff}$
1,5	168,5	8	7 098	0,0423	1 684
2	63	3,5	5 184	0,0579	1 230
2,5	105,5	5,5	5 887	0,0510	1 397
3	90	5	5 184	0,0579	1 230
3,5	73	4,5	4 211	0,0712	999

Avec ce débit nous avons une résolution pour quelques produits, et une sélectivité relativement bonne de la colonne. On peut voir ces valeurs dans le tableau ci-dessous. (La résolution est calculée par rapport au benzène)

Composés	$t_R$ (mm)	Résolution $R_s$	Sélectivité ( $\alpha$ )
Benzène	25		
Mésitylène	25,5	0,695	1,04
Ortho-xylène	26	1,09	1,05
Naphtalène	29	2,286	1,22
Anthracène	37		1,51
Phénanthrène	38		1,04

La figure (8) montre la séparation obtenue avec ce débit. Sur le tableau (4) figurent les temps de rétention de solutés obtenus en comparant deux solvants : l'Hexane et le mélange Hexane - dioxanne (80/20). Avec ce dernier les temps de rétention ont légèrement diminué, mais la séparation n'est pas satisfaisante dans les deux cas.

Aussi il n'y a pas d'intérêt à utiliser le mélange Hexane - dioxane.

Tableau 4

Composés	Temps de rétention $t_R$ (mn)	
	Hexane	Hexane - Dioxane 80/20
Benzène	2,60	2,20
Toluène	2,65	2,25
Ethylbenzène	2,60	2,25
Propylbenzène	2,60	2,20
Butylbenzène	2,50	2,15
Pentylbenzène	2,65	2,15
Ortho-xylène	2,75	2,30
Mésitylène	2,70	2,20

Conditions de travail

- Colonne : MicroPorasil 4mm DI x 30cm
- Solvant : Hexane
- Débit : 2 ml/mn
- Détecteur : U.V. 254 nm

Remarque : La vitesse de déroulement du papier n'a pas d'influence. Elle est indiquée sur les chromatogrammes.

fig 3

$N = f(\text{Débit})$  Colonne de  $\mu$  Bondapak C<sub>18</sub>

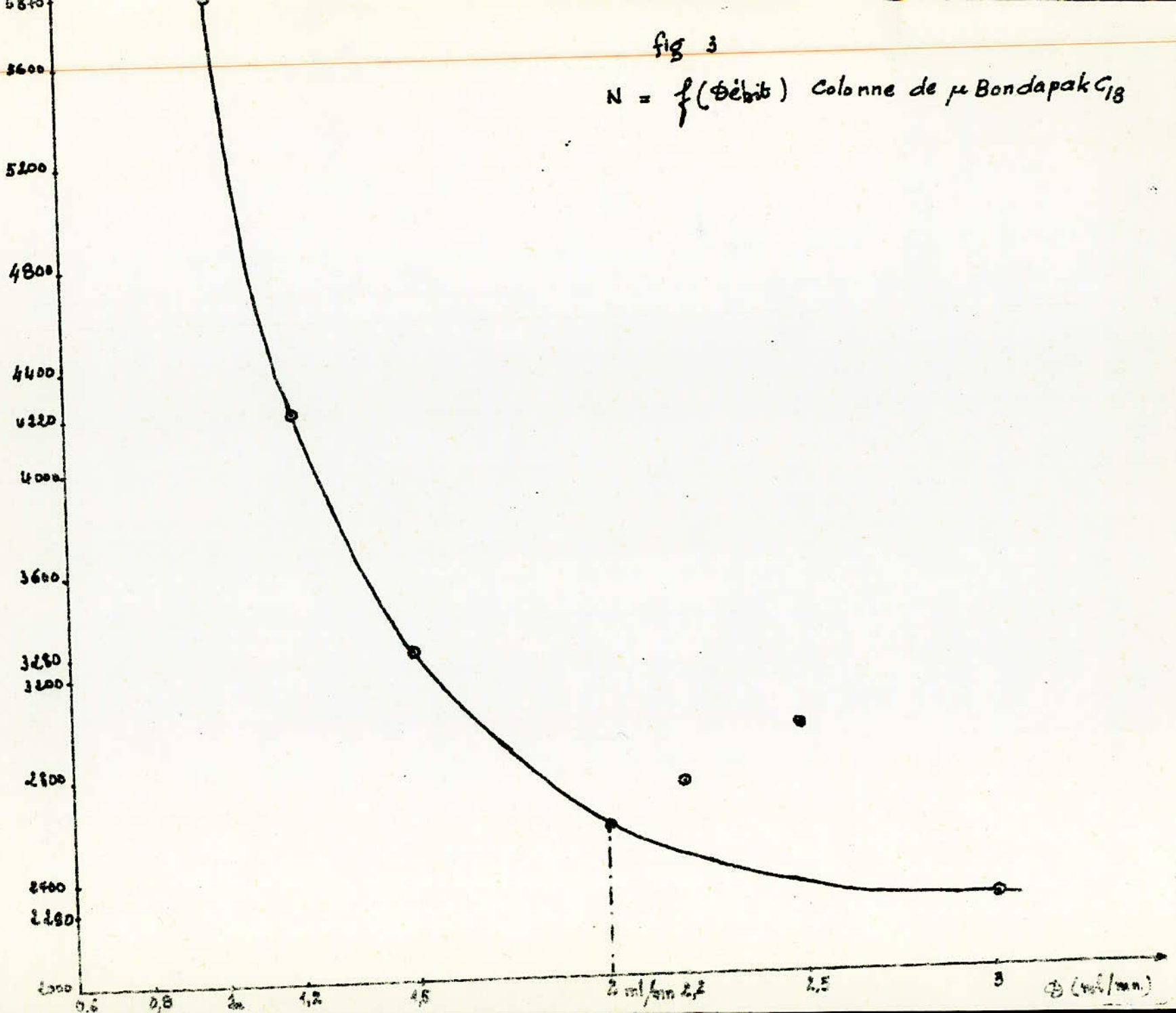




fig 4

H.E.P.T.  
(cm)

H.E.P.T. = f(Debit) Colonne de  $\mu$ Bondapak C<sub>18</sub>

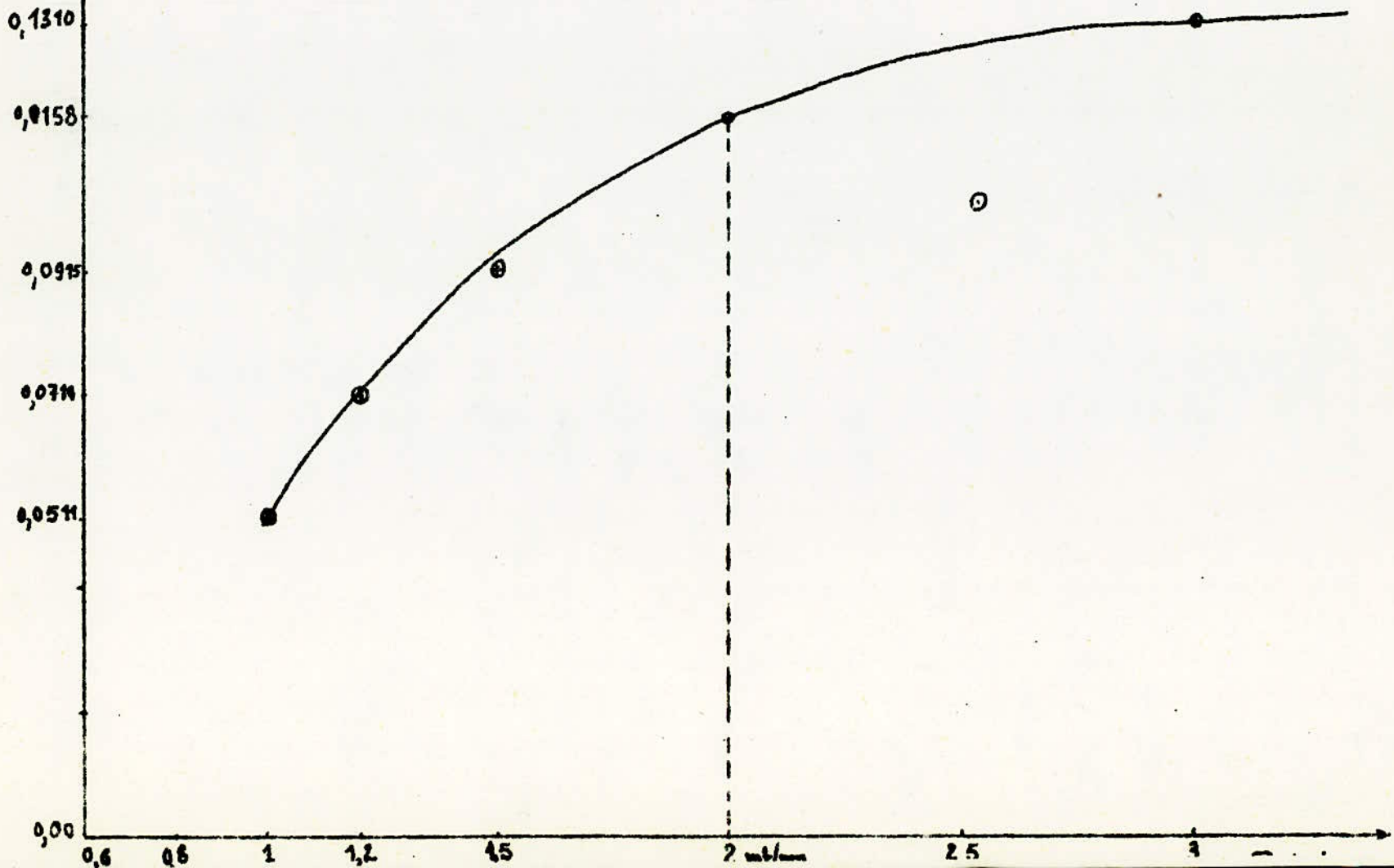


fig 5

Colonne :  $\mu$ Bondapak C<sub>18</sub>  
Solvant : Méthanol-Eau (65:35)  
Débit : 2 ml/mn , 2750 psi  
Détecteur : U.V.  $\lambda = 254$  nm, 2.0 D.O.  
Vitesse d'enreg<sup>t</sup> : 0,25 cm/mn.

1. Ortho-xylène
2. Méta-xylène.

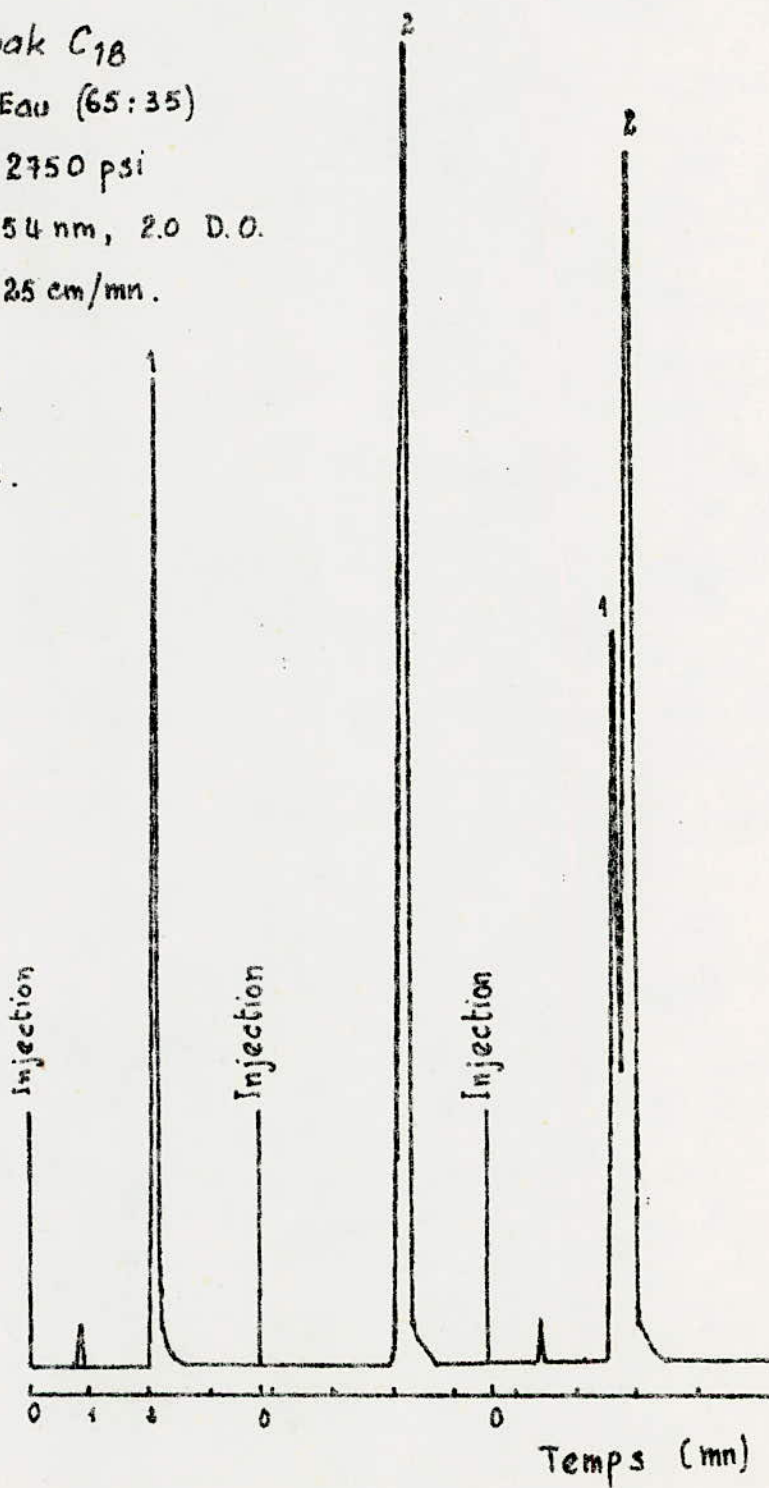
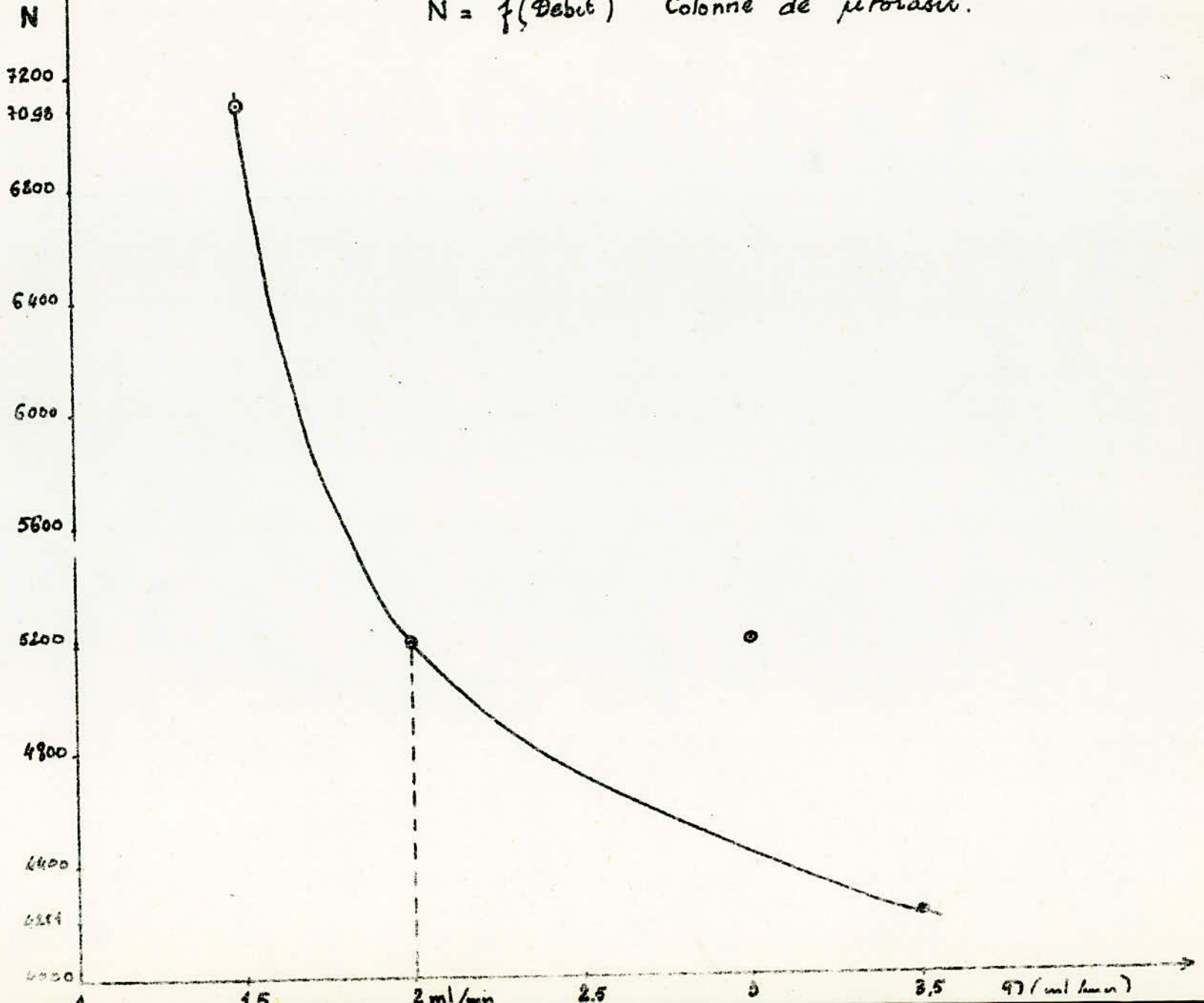


fig 6

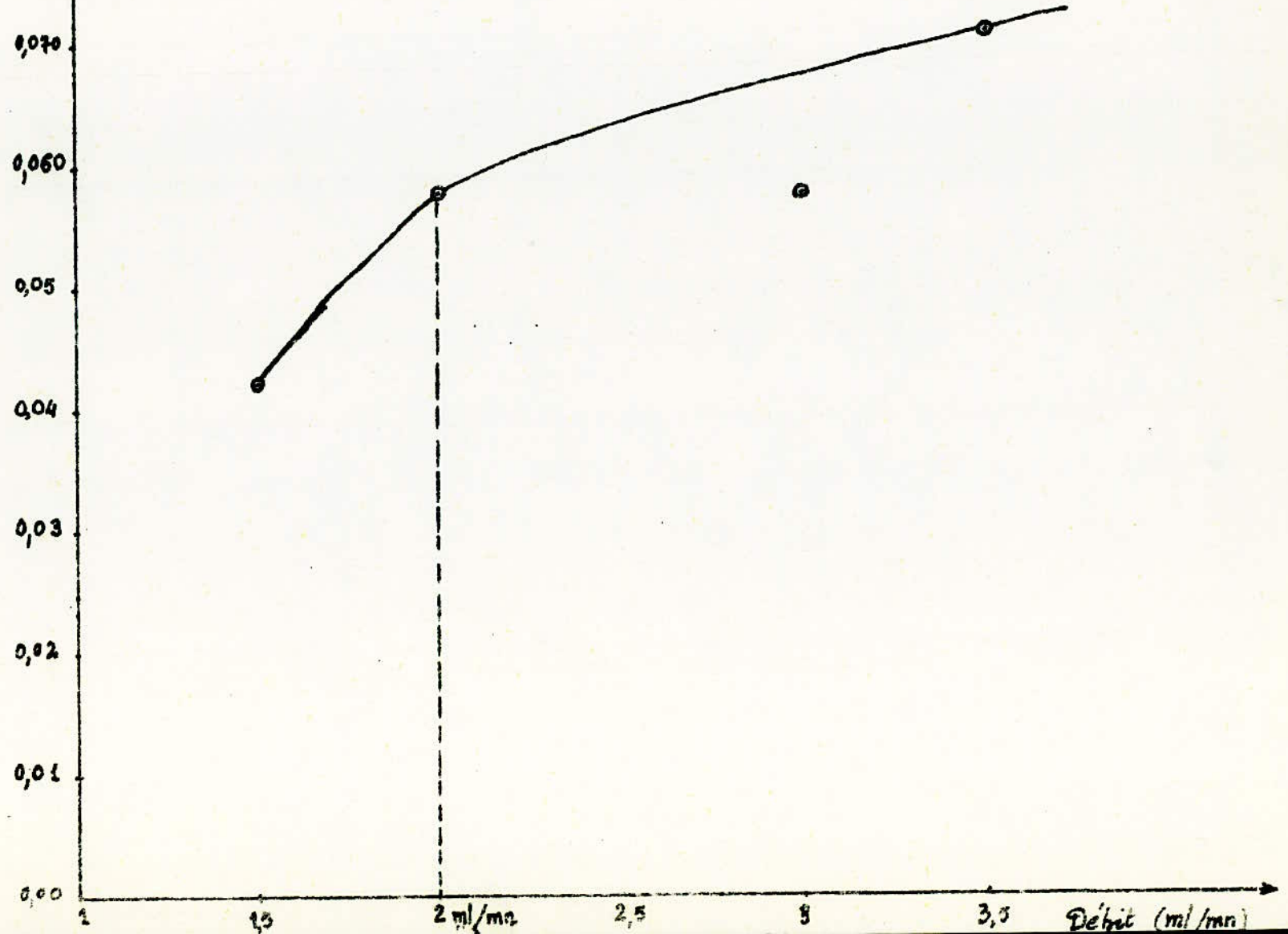
$N = f(\text{Débit})$  Colonne de  $\mu$ Porasil.



H.E.P.T.  
(mm)

fig 7

H.E.P.T. = f(débit) Colonne de  $\mu$ Porasil.



RESULTATS ET INTERPRETATIONS

IV-1      SEPARATION DES PRODUITS PURS

Nous avons injecté la série des produits purs qui nous servent de référence dans les deux colonnes, à savoir le microBondapak C<sub>18</sub> et le microPorasil.

IV-1- 1    Colonne de microBondapak C<sub>18</sub>

1) Temps de rétention des solutés t<sub>R</sub>

Les temps de rétention obtenus par injection séparée de chacun de nos étalons présentent une différence assez importante tableau (5) pour pouvoir apprécier la séparation de nos produits dans un mélange. En effet, sur le chromatogramme figure (9) nous obtenons une séparation satisfaisante d'un mélange de 8 produits, l'éthylbenzène et le méta-xylène sortent au même moment.

Tableau 5 :

Composés	Temps de rétention t <sub>R</sub> (s)
Benzène	204
Toluène	300
Ethylbenzène	456
Propylbenzène	690
Butylbenzène	1 152
Pentylbenzène	1 368
Ortho-xylène	396
Méta-xylène	468
Mésitylène	792

Nous constatons que des composés de même masse moléculaire et de configuration chimique différente peuvent être séparés tels que l'ortho-xylène et l'éthylbenzène d'une part et le propylbenzène et le mésitylène d'autre part.

Bien sûr la séparation de produits de masse moléculaire différente est nettement meilleure. Nous le voyons sur le chromatogramme figure (8) pour les pics 2, 3, 5, 6, 8 et 9 c'est-à-dire benzène, toluène, éthylbenzène, propylbenzène, butylbenzène et pentylbenzène.

2) Variation de  $\log k'$  en fonction du nombre d'atomes de carbone aliphatiques

Les valeurs de  $\log k'$  de plusieurs composés aromatiques substitués par des chaînes alkyles croissent régulièrement avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbones dans la chaîne aliphatique. (Tableau 6)

Tableau 6

Composés	Nombre d'atomes de carbones	$\log k'$
Benzène	0	0,1549
Toluène	1	0,4102
Ethylbenzène	2	0,6463
Propylbenzène	3	0,8582
Butylbenzène	4	1,1043
Pentylbenzène	5	1,1843

La figure (9) montre que cette variation est bien linéaire.

de carbones de la chaîne aliphatique ou inversement de trouver le  $k$  en connaissant  $k$ .

Tableau 7.

Composés	log $k$ experimental	log $k$ calculé
Benzène	0,1549	0,1949
Toluène	0,4102	0,4075
Ethylbenzène	0,6463	0,6201
Propylbenzène	0,8583	0,8327
Butylbenzène	1,1043	1,0453
Pentylbenzène	1,1843	1,2579

Sur le tableau (7) nous avons porté les valeurs de log  $k$  déterminé par le calcul et celles obtenues expérimentalement. L'erreur relative est inférieure à 5 % dans l'ensemble.

3) Variation de log  $k$  en fonction de la température d'ébullition de produits purs

De la même manière nous avons étudié la variation de log  $k$  en fonction de la température d'ébullition de produits purs.

Cette étude a été faite avec 9 produits purs dont la température d'ébullition s'échelonne entre 80 °C et 205 °C à savoir le benzène, toluène, éthylbenzène, propylbenzène, butylbenzène, pentylbenzène, ortho-xylène, méta-xylène et mésitylène.

Nous avons constaté là aussi que log  $k$  varie linéairement en fonction de la température d'ébullition des produits considérés figure(10).

Nous avons, par la méthode des moindres carrés, déterminé l'équation de cette droite qui est de la forme :

$$y = ax + b$$

où

y représente  $\log k'$

x = nombre d'atomes de carbones dans la chaîne aliphatique

a et b sont deux constantes qui ont pu être déterminées

par les formules suivantes programmées sur une calculatrice HP 25

$$a = \frac{\sum xy - \frac{\sum x \sum y}{n}}{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}}$$

où

$$b = \bar{y} - a\bar{x}$$

$$\bar{y} = \frac{\sum y}{n}$$

$$\bar{x} = \frac{\sum x}{n}$$

Coefficient de détermination :

$$r^2 = \frac{\left[ \sum xy - \frac{\sum x \sum y}{n} \right]^2}{\left[ \sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n} \right] \left[ \sum y^2 - \frac{(\sum y)^2}{n} \right]}$$

Le résultat nous permet d'écrire

$$\log k' = 0,212n + 0,1949$$

avec un coefficient de détermination

$$r^2 = 0,98$$

Nous avons donc obtenu une relation fort utile qui permet de calculer le facteur de capacité  $k'$  connaissant le nombre d'atomes



La méthode des moindres carrés nous donne l'équation de cette droite :

$$y = ax + b$$

où  $y$  est le  $\log k$

$x$  représente la température d'ébullition des solutés

$a$  et  $b$  sont les constantes calculées à l'aide des mêmes formules que précédemment. (Voir le programme en annexe).

$$\log k = 0,0087 T - 0,5558$$

avec un coefficient de détermination :

$$r^2 = 0,97$$

Cette relation nous a permis de comparer les valeurs calculées et les valeurs expérimentales de  $\log k$ . Tableau (8).

L'erreur relative est inférieure à 5 %.

Tableau 8

Composés	P <sup>t</sup> d'ébullition T (°C)	log k expérimental	log k calculé
Benzène	80,10	0,1549	0,1412
Toluène	110,62	0,4102	0,4079
Ethylbenzène	136	0,6463	0,6274
Probylbenzène	159	0,8582	0,8275
Butylbenzène	183	1,1043	1,0363
Pentylbenzène	205	1,1843	1,2277
Ortho-xylène	<del>106</del> 144,42	0,5699	0,6545
Méta-xylène	<del>106</del> 139,12	0,6601	0,7007
Mésitylène	<del>120</del> 164,74	0,9258	0,8771

IV-1- 2 Colonne de microPorasil

1) Temps de rétention des solutés

Les différences de temps de rétention tableau (9) ne sont pas très sensibles pour des composés aromatiques comme benzène, toluène, éthylbenzène, propylbenzène, butylbenzène et pentylbenzène, c'est-à-dire que l'augmentation du nombre de carbones de la chaîne latérale de ramification ne modifie pratiquement pas les temps de rétention. Sur le chromatogramme (figure 11) les pics correspondant à ces produits ne sont pas nettement séparés. Par contre une deuxième ramification du composé aromatique améliore déjà la séparation, même si le poids moléculaire ne varie pas beaucoup comme le benzène et l'ortho-xylène. Cette séparation est d'autant meilleure que le nombre de ramifications de la chaîne aromatique augmente.

En effet nous constatons sur le tableau (4) la différence de temps entre le benzène, l'ortho-xylène et le mésitylène. Le chromatogramme (figure 12) illustre cette séparation entre le benzène et l'ortho-xylène d'une part et le benzène et le mésitylène d'autre part.

La séparation est encore meilleure sur cette colonne lorsque le nombre de cycles de la chaîne aromatique augmente. C'est le cas dans notre étude de 4 composés à savoir : benzène, naphthalène, anthracène et le phénanthrène.

L'anthracène et le phénanthrène ne diffèrent que par la disposition des cycles, d'ailleurs leur séparation n'est pas nette. Le chromatogramme (figure 13) nous montre la séparation de ces 4 composés.

Tableau 9

Composés	Temps de rétention $t_R$ (s)
Benzène	156
Toluène	159
Ethylbenzène	156
Propylbenzène	156
Butylbenzène	150
Pentylbenzène	159
Ortho-xylène	165
Mésitylène	162
Naphtalène	174
Anthracène	222
Phénanthrène	228

Ainsi cette colonne n'est satisfaisante que pour des composés aromatiques à plusieurs cycles ; aussi dans la suite de l'étude des résultats obtenus avec cette colonne, nous nous intéresserons qu'à ces derniers produits.

2) Variation de  $\log k$  avec le nombre de cycles

Les valeurs de  $\log k$  de composés aromatiques polycycliques augmentent avec le nombre de cycles.

Tableau 10

Composés	N <sup>bre</sup> de cycles	$\log k$
Benzène	1	0,0223
Naphtalène	2	0,0700
Anthracène	3	0,2492
Phénanthrène	3	0,2672

La figure(14) est le graphe représentant cette variation qui est linéaire.

Nous avons là aussi par la méthode des moindres carrés déterminé l'équation de cette droite qui est de la forme :

$$y = ax + b$$

y représente le  $\log k$  des différents composés

x est le nombre de cycles qui varie de 1 à 3

Dans notre cas, a et b sont deux constantes calculées par les formules précédentes. (Programme sur la calculatrice HP.25).

Les résultats donnent :

$$\log k = 0,144n - 0,1843$$

Avec le coefficient de détermination :

$$r^2 = 0,97$$

Nous obtenons là aussi une relation qui permet de déterminer directement le nombre de cycles n connaissant la valeur du facteur de capacité  $k$  ou inversement.

Sur le tableau (11) nous portons les valeurs de  $\log k$  calculées, et celles données par l'expérience. L'erreur relative dans ce cas est de l'ordre de 7 % en général, sauf pour le benzène où on a une grande différence entre les deux valeurs.

Tableau 11

Composés	$\log k$ expérimental	$\log k$ calculé
Benzène	0,0223	0,0397
Naphtalène	0,0700	0,1049
Anthracène	0,2492	0,2495
Phénanthrène	0,2672	0,2495

3) Variation de  $\log k'$  avec la température d'ébullition  
des composés polycycliques

Afin de faire une étude plus complète de cette série de composés, nous avons étudié la variation de  $\log k'$  avec la température d'ébullition.

Tableau 12

Composés	P <sup>t</sup> d'ébullition T (°C)	$\log k'$ expérimental	$\log k'$ calculé
Benzène	80	0,0223	0,0414
Naphtalène	217	0,0700	0,1103
Anthracène	342	0,2492	0,2487
Phénanthracène	340	0,2672	0,2487

De la même manière qu'avec le nombre de cycles, nous avons constaté que  $\log k'$  varie linéairement avec l'augmentation de la température d'ébullition des composés considérés (figure (15) ).

Nous avons établi aussi l'équation de la droite  $y = ax + b$  où x représente la température d'ébullition. Les calculs donnent :

$$\log k' = 0,001 T - 0,1299$$

avec un coefficient de détermination  $r^2 = 0,96$

Cette relation nous a permis de comparer les valeurs de  $\log k'$  calculées et celles obtenues expérimentalement. L'erreur relative est de l'ordre , mais cette fois-ci pour le benzène la valeur calculée est le double de la valeur expérimentale.

Ainsi donc nous avons pu apprécier les avantages et mettre en évidence les inconvénients de ces deux colonnes pour la séparation d'hydrocarbures aromatiques.

fig 8 Séparation d'un mélange  
d'étalons

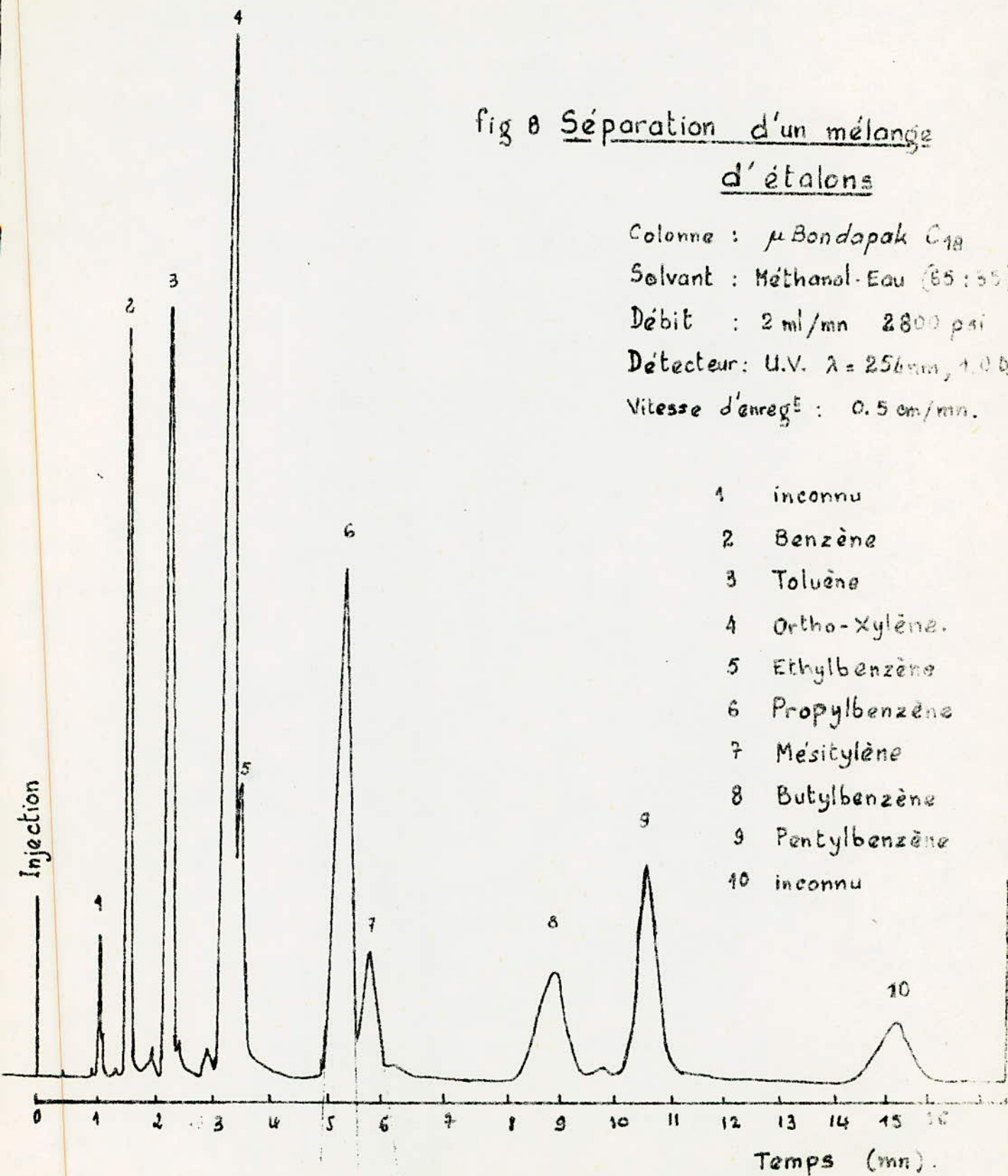
Colonne :  $\mu$ Bondapak C<sub>18</sub>

Solvant : Méthanol-Eau (65:35)

Débit : 2 ml/mn 2800 psi

Détecteur: U.V.  $\lambda = 256\text{nm}$ , 1.000

Vitesse d'enreg<sup>E</sup> : 0.5 cm/mn.



log k'

fig 9  
 $\log k' = f(\text{nb}^{\text{re}} \text{ de C. aliphatiques})$  pour le  $\mu$  Bondapak C<sub>18</sub>

3,154  
4,904

0,558

0,646

0,410

0,46  
0,1

0

1

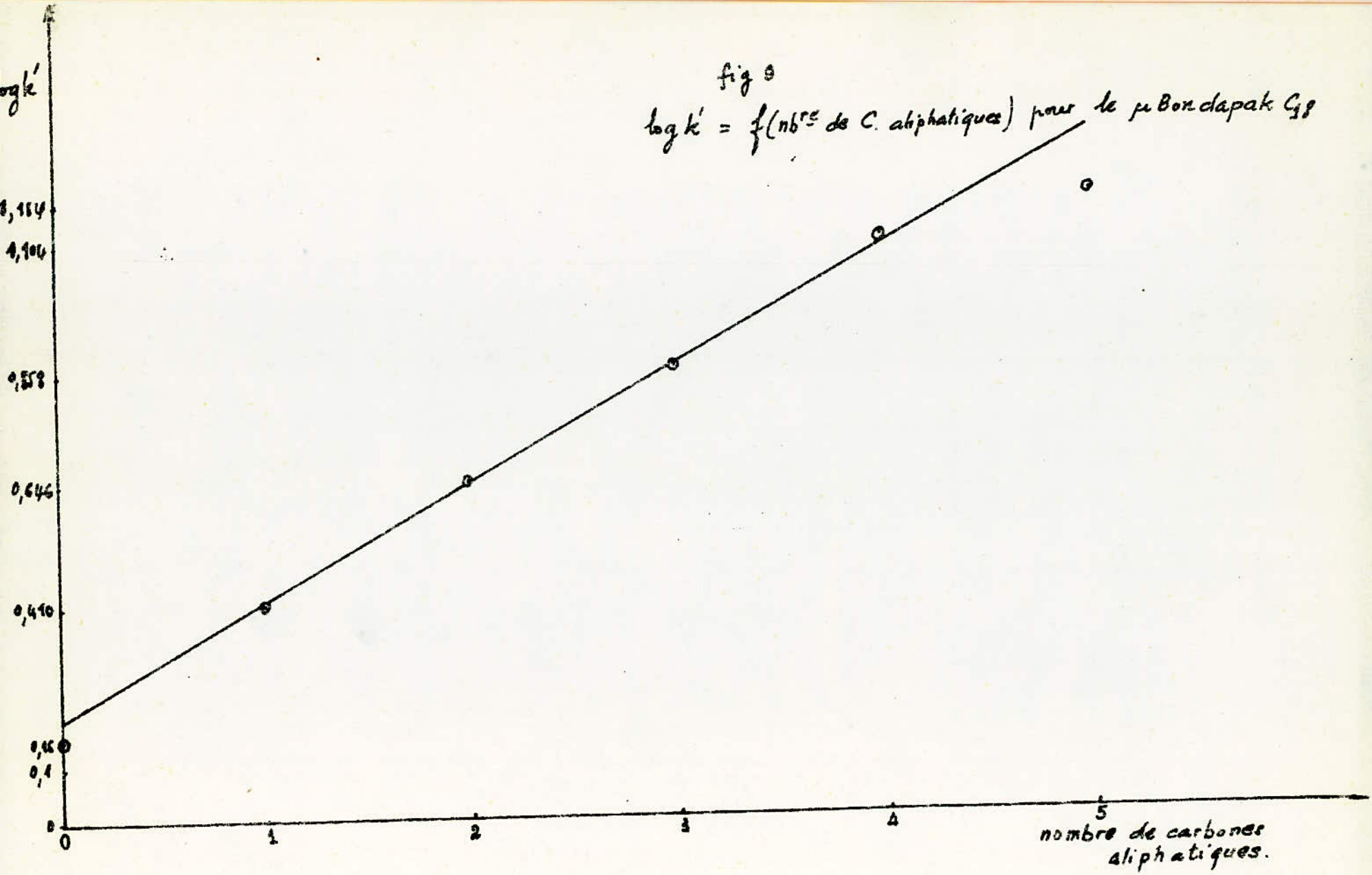
2

3

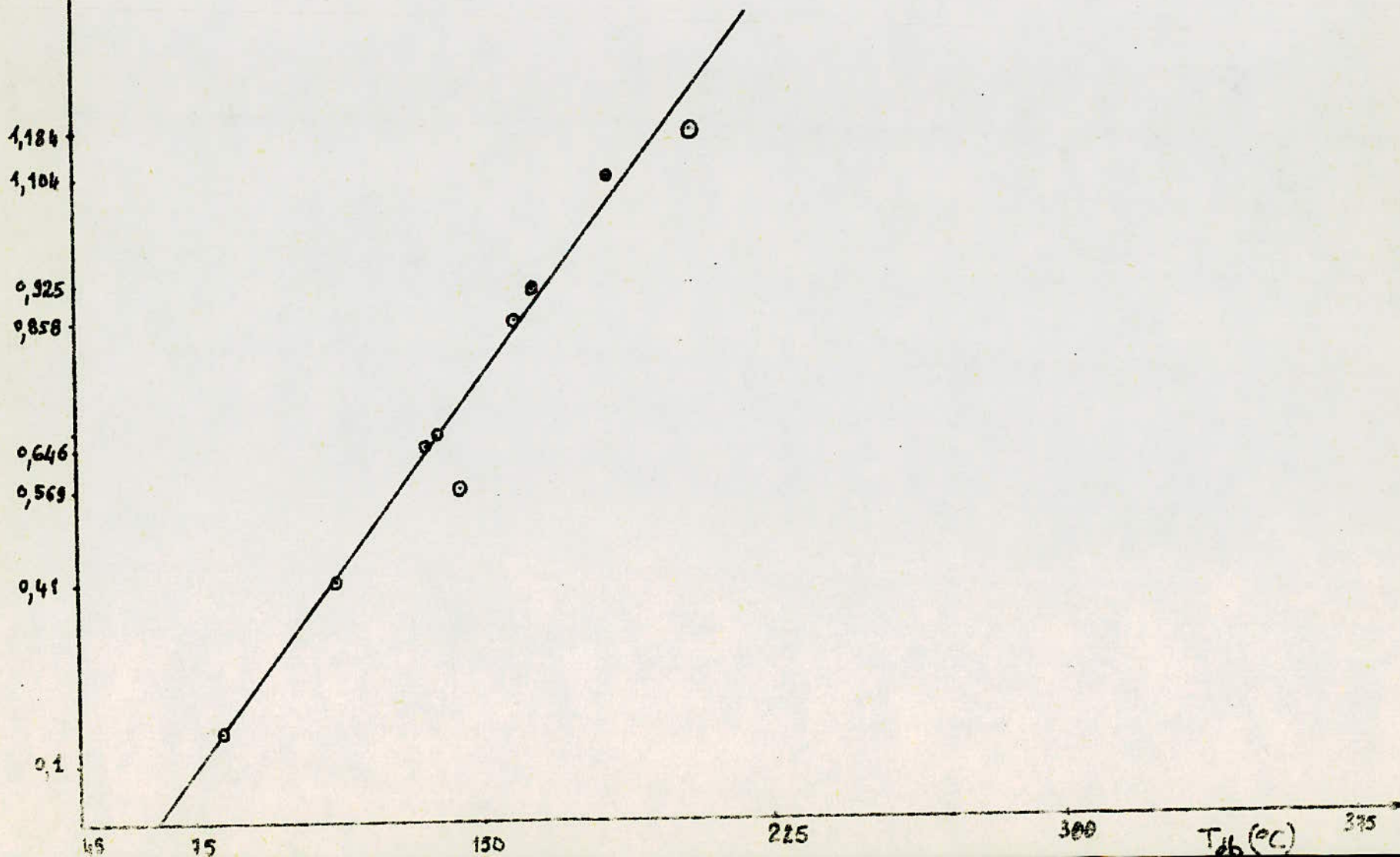
4

5

nombre de carbones  
aliphatiques.



$\log k' = f(T_{eb})$  avec Colonne de  $\mu$ Bondapak C<sub>18</sub>  
pour les Alkylbenzéniques





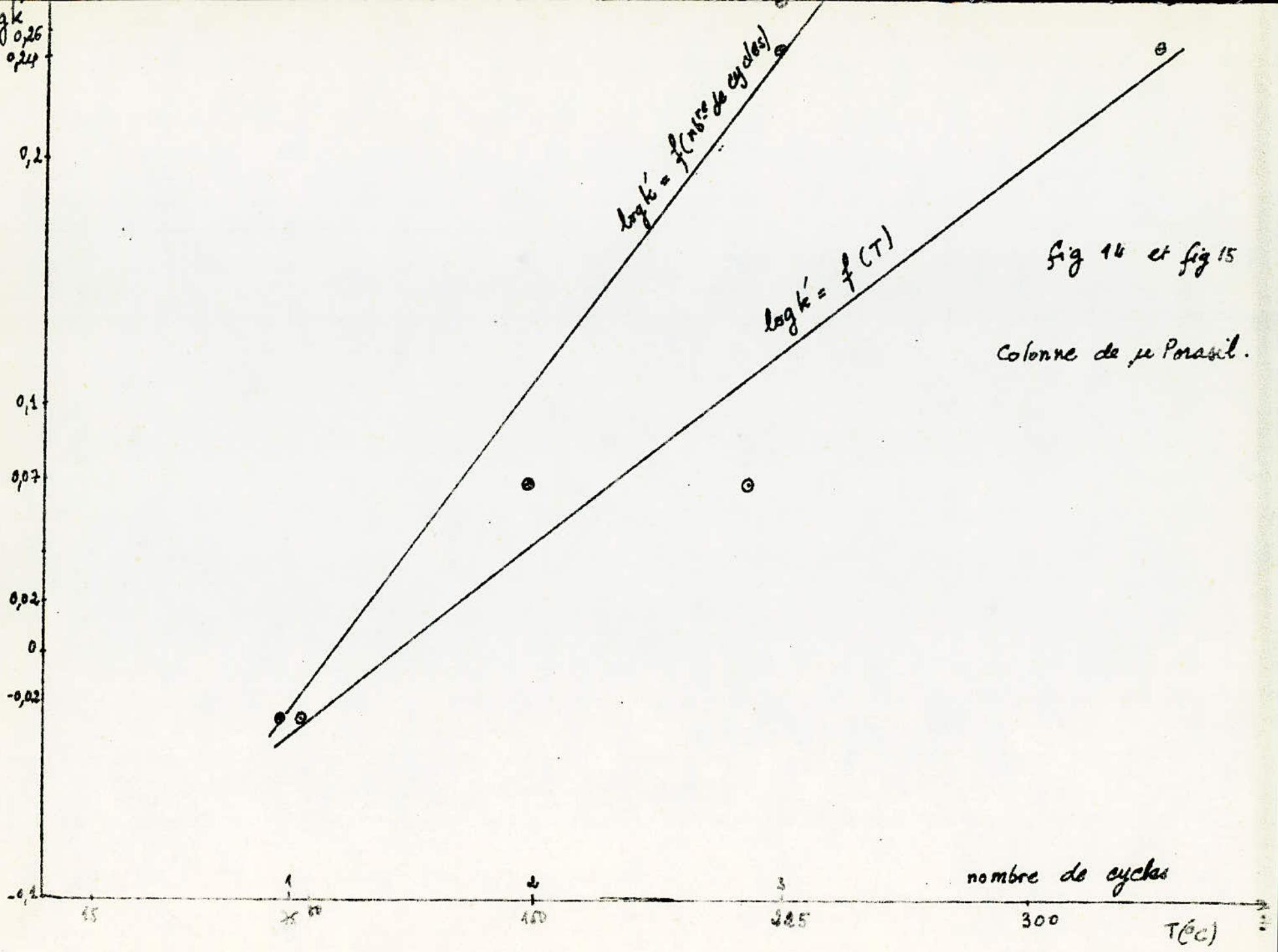
Injection  
Benzène  
Naphthalène  
Anthracène et Phénanthrène.

Injection  
Benzène  
Méthylène.

Benzène + Butylbenzène + Toluène  
ortho-xylène.

Inject  
Benz

log k  
0,26  
0,24



Il est évident que la colonne de microBondapak C<sub>18</sub> dans les conditions de travail choisies donne de bons résultats quant à la séparation des composés considérés. Nous obtenons des temps de rétention s'échelonnant de 200 secondes à 1370 secondes pour les 13 produits.

Par contre avec la colonne de microPorasil les temps de rétention s'échelonnent seulement de 150 secondes à 230 secondes pour ces mêmes produits. De plus avec cette colonne de microPorasil plusieurs produits différents présentent pratiquement le même temps de rétention.

La comparaison de ces deux colonnes nous a donc permis d'opter pour la colonne de microBondapak C<sub>18</sub> pour l'analyse de toutes les 37 coupes pétrolières. Il est à noter que la colonne de microPorasil reste intéressante pour l'analyse de composés aromatiques polycycliques, c'est pourquoi nous ne l'avons utilisée que pour des fractions pétrolières.

#### IV-2      ANALYSE QUALITATIVE DES FRACTIONS PETROLIERES

##### IV-2- 1    Colonne de microBondapak C<sub>18</sub>

Nous avons étudié 37 fractions pétrolières sur la colonne de microBondapak C<sub>18</sub>. Nous avons pu déterminer dans ces fractions pétrolières, les temps de rétention des différents composés qui absorbent en U.V. Les résultats montrent que pour des fractions pétrolières différentes nous obtenons des pics à temps de rétention identiques. (Voir les tableaux des résultats). Les hydrocarbures utilisés comme étalon ont été identifiés dans les différentes fractions.

Nous constatons que certains produits comme le toluène se

retrouve dans les 15 premières fractions, le benzène, qui d'après l'intervalle de distillation et de son point d'ébullition (80°C) ne devrait se retrouver dans aucune coupe, a été identifié dans beaucoup de fractions. L'orthoxylène a été identifié également dans plusieurs coupes de même que le propylbenzène et le pentylbenzène.

Nous pouvons ajouter que pour certaines fractions pétrolières les chromatogrammes sont pratiquement identiques. (Voir les chromatogrammes à la fin).

Nous pouvons par ailleurs déterminer approximativement l'identité des différents composés inconnus de chaque fraction pétrolière en se rapportant à la variation de  $\log k$  en fonction du nombre d'atomes de carbone de la chaîne latérale aliphatique (figure 9). En effet, connaissant  $\log k$  d'un produit inconnu nous pouvons repérer son emplacement par rapport aux composés connus.

Dans le même esprit nous pouvons situer la volatilité d'un composé inconnu en se référant à la variation de  $\log k$  en fonction de la température d'ébullition de la série homologue d'aromatiques étudiée. (Voir les tableaux des résultats à la fin).

#### IV-2-2 Colonne de microPorasil

Nous avons étudié sur cette colonne les fractions pétrolières 1, 6, 15, 23 et 32. Nous avons déterminé les temps de rétention des différents composés de ces fractions. (Voir les tableaux des résultats et les chromatogrammes). Nous n'avons pu identifier que le Naphtalène dans la fraction 32 et le Mésitylène dans la fraction 23. Ces résultats confirment que cette colonne n'est pas satisfaisante quant à la séparation des produits purs que nous utilisons et à leur identification dans les fractions pétrolières.

### IV-3 ANALYSE QUANTITATIVE

#### IV-3-1 Rappels théoriques

L'analyse quantitative consiste à relier pour chaque composé, le signal obtenu à la sortie du détecteur à sa concentration dans l'échantillon analysé et dans des conditions de bonne séparation avec des pics bien résolus.

La concentration du soluté à la sortie de la colonne, est donnée par la relation:

$$m = K \cdot A$$

où m : masse de substance ayant traversé le détecteur

A : aire du pic correspondant

K : facteur de proportionnalité ou coefficient de réponse. (K est fonction de la sensibilité propre du détecteur vis à vis du constituant)

L'analyse quantitative revient donc à mesurer les grandeurs A et K.

L'aire A est évaluée par :

-l'intégrateur électromécanique ou électronique avec ce dernier on a une bonne précision

-le planimètre, dans le cas où le pic n'est pas symétrique, ou par découpage et pesée

-la méthode des triangles dans le cas où le pic est symétrique

On peut dans certains cas, remplacer la mesure des aires des pics par celles de la hauteur des pics, quand on a des pics très fins et des séparations complètes des constituants.

Les coefficients de réponse sont mesurés

soit par étalonnage direct (mesure de l'aire du pic obtenu par injection d'une masse connue de soluté)

soit par une mesure relative, l'aire du pic du soluté est rapportée à celle d'un composé de référence à partir d'un mélange de composition connue.

Pour la détermination des concentrations on utilise principalement:- la normalisation interne, l'étalonnage interne, ces deux méthodes sont relatives, enfin pour l'analyse des traces on trace la courbe d'étalonnage.

#### IV -3-2 Application

Nous avons obtenu des pics bien résolus et très (voir chromatogramme) donc pour l'analyse quantitative de nos fractions, nous mesurons les hauteurs des pics à la place des aires des pics

Nous ne calculons que le pourcentage des composés qui ont été identifiés. Nous supposons que le rapport des hauteurs est égal au rapport des poids. Ainsi donc la teneur en benzène par exemple se calculera de la manière suivante :

- soit  $h_0$  la hauteur du pic du benzène injecté séparément
- $m_0$  la masse en gramme de benzène pur injecté
- $h$  la hauteur du pic du benzène mesurée sur le chromatogramme de la fraction pétrolière
- $m$ : concentration inconnue du benzène dans la fraction  $m$  en %

$$m = \frac{m_0 \cdot h}{V \cdot h_0} \cdot 100$$

- $V$  volume en ml de la fraction

Exemple de calcul de  $m$  de l'o-xylène dans la fraction 18

$$m = \frac{4,15 \times 0,860}{13,1 \times 5} \times 100 = 5,45\%$$

IV -4 AUTRES METHODES D'EVALUATION DES FRACTIONS PETROLIERES

IV -4 -1 Chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse permet aussi d'analyser les fractions pétrolières, c'est d'ailleurs la méthode la plus utilisée. Mais il y a des limites au niveau de la volatilité et des poids moléculaires des constituants. Comme la chromatographie en phase liquide, elle permet d'identifier individuellement les composants des fractions pétrolières.

IV -4-2 Facteurs de caractérisation  $K_{UOP}$

Pour chaque famille d'hydrocarbures on a trouvé une relation mathématique entre la specific gravity et la température d'ébullition (9)

$$K_{UOP} = \frac{\sqrt[3]{T (^{\circ}R)}}{Sp. Gr. 60/60}$$

où T est exprimé en degrés Rankine.

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

La nature chimique d'une coupe pétrolière ou du pétrole brut, peut être déterminée par la valeur de leur  $K_{UOP}$

-  $K_{UOP} = 13$  : hydrocarbures paraffiniques normaux et iso

-  $K_{UOP} = 12$  : hydrocarbures mixtes

-  $K_{UOP} = 11$  : hydrocarbures naphthéniques ou aromatiques légèrement substitués

-  $K_{UOP} = 10$  : hydrocarbures aromatiques purs.

IV -4-3 Méthodes d'évaluation n. d. M. et n. d. P.A.

1) Méthode n. d. M.

La méthode n. d. M. est une méthode empirique qui relie entre eux l'indice de réfraction, la densité, et la masse moléculaire. Elle permet de calculer les pourcentages de carbone aromatique, naphthénique et paraffinique.

2) Méthode n. d. PA.

C'est aussi une relation empirique entre l'indice de réfraction, la densité et le point d'aniline. Elle permet d'obtenir les pourcentages d'aromatiques, de naphthéniques et de paraffiniques des fractions pétrolières.

Ces deux relations donnent des pourcentages globaux des trois familles d'hydrocarbures dans les fractions pétrolières.

La méthode n. d. M. donne une précision de 1,5% pour les pourcentages en carbone quand la masse moléculaire est supérieure à 200. Les relations permettant de calculer ces pourcentages sont données dans les tableaux de la page 58.

Enfin on peut utiliser pour la composition des fractions pétrolières presque toutes les méthodes d'analyse instrumentale telles que l'Infra-Rouge, la spectrométrie de masse et la résonance magnétique nucléaire. Toutes ces combinées permettent de trouver la structure des molécules.



METHODE n.d.M.			
n et d mesurés à 20°C		n et d mesurés à 70°C	
$V = 2,51(n-1,4750) - (d-0,8510)$		$V = 2,42(n-1,4600) - (d-0,8280)$	
$W = (d-0,8510) - 1,11(n-1,4750)$		$W = (d-0,8280) - 1,11(n-1,4600)$	
V>0	$\% C_A = 430V + 3660/M$	V>0	$\% C_A = 410V + 3660/M$
	$R_A = 0,44 + 0,055 M.V$		$R_A = 0,41 + 0,055 M.V$
V<0	$\% C_A = 670V + 3660/M$	V<0	$\% C_A = 720V + 3660/M$
	$R_A = 0,44 + 0,080 M.V$		$R_A = 0,41 + 0,080 M.V$
W>0	$\% C_R = 820W - 35 + 10,000/M$	W>0	$\% C_R = 775W - 35 + 11500/M$
	$R_T = 1,33 + 0,146(W-0,0055)$		$R_T = 1,55 + 0,0146(W-0,0055)$
W<0	$\% C_R = 1440W - 35 + 10600/M$	W<0	$\% C_R = 1440W - 35 + 12100/M$
	$R_T = 1,33 + 0,180M(W-0,0055)$		$R_T = 1,55 + 0,180M(W-0,0055)$
$\% C_N = \% C_R - \% C_A$		$R_N = R_T - R_A$	
$\% C_P = 100 - \% C_R$			

METHODE n.d. PA.
n et d mesurés à 20°C
$\% C_A = 1039,4n - 470,4d - 0,315 PA - 1094,3$
$\% C_N = -1573,3n + 840,15d - 0,4619PA + 1662,2$
$\% C_P = 100 - (\% C_A + \% C_N)$

Dans les tableaux suivants figurent les composés aromatiques susceptibles d'appartenir aux fractions pétrolières selon leurs intervalles de distillation et les points d'ébullition de ces composés.

Fractions	Composés aromatiques	P <sup>t</sup> -d'ébullition (°C)
6	Méthylbenzène (Toluène)	110,62
11	Phénylacétylène	129,48
13	Ethylbenzène	136,20
14	1,4 - Diméthylbenzène (p-xylène)	138,20
	1,3 - Diméthylbenzène (m-xylène)	139,12
16	Isopropylbenzène (Cumène)	152,41
18	n - Propylbenzène	159,24
	1 - Méthyl-3-éthylbenzène	161,33
19	1 - Méthyl-4-éthylbenzène	162,01
	1,3,5 - Triméthylbenzène (Mésitylène)	164,74
	1 - Méthyl-2-éthylbenzène	165,18
	Isopropenylbenzène	165,50
20	Cis - 1 - Propenylbenzène	167,38
	tert - Butylbenzène	169,15
	1,2,4 - Triméthylbenzène	169,38
	1 - Méthyl-2-éthénylbenzène	169,84

Fractions	Composés aromatiques	P <sup>t</sup> <sub>d</sub> d'ébullition (°C)
21	1 - Méthyl-3-éthénylbenzène	171,60
	1 - Méthyl-2-isopropenylbenzène	172,20
	Isobutylbenzène	172,79
	1 - Méthyl-4-éthénylbenzène	172,80
	sec - Butylbenzène	173,34
	trans-2-Phényl-2-butène	174
22	trans-2-Phényl-2-butène	174
	1 - Méthyl-3-isopropylbenzène	175,08
	1,2,3 - Triméthylbenzène	176,12
	1 - Méthyl-4-isopropenylbenzène	177,13
	2,3 - Dihydroindène (indan)	177,85
23	1 - Méthyl-2-isopropylbenzène	178,18
	trans - 1 - Propenylbenzène	178,29
	1,3 - Diéthylbenzène	181,14
	2 - Phényl-1-butène	182
	1 - Méthyl-3-propylbenzène	182,01

Fractions	Composés aromatiques	P <sup>t</sup> d'ébullition (°C)
24	Alkyliindène (Indène)	182,47
	2 - Phényl-1-butène ( -éthylstyrène)	182
	n - Butylbenzène (1-phénylbutane)	183,305
	1 - Méthyl-4-propylbenzène	183,42
	1,2 - Diéthylbenzène	183,45
	1,3 - Diméthyl-5-éthylbenzène	183,62
	1,4 - Diéthylbenzène	183,78
	1 - Méthyl-2-propylbenzène	184,97
	1 - Méthyl-3-isopropenylbenzène	185
1 - Méthyl-4-isopropenylbenzène	186	
25	1,4 - Diméthyl-2-éthylbenzène	186,87
	1 - Ethyl-2-éthénylbenzène	187,30
	2 - Méthyl-1-phenyl-1-propène	187,95
	1,3 - Diméthyl-4-éthylbenzène	188,24
	cis-1-Phényl-1-butène	189
	1,2 - Diméthyl-4-éthylbenzène	189,52
	1 - Ethyl-3-éthénylbenzène	190
26	1 - Ethyl-3-éthénylbenzène	190
	1,3 - Diméthyl-2-éthylbenzène	190,05
	1 - Méthyl-2,3-dihydroindène	190,60
	2 - Méthyl-2,3-dihydroindène	191,40
	1 - Ethyl-4-éthénylbenzène	192,30
	1,2 - Diméthyl-3-éthylbenzène	193,95

Fractions	Composés aromatiques	P <sup>t</sup> d'ébullition (°C)
27	cis-2-Phényl-2-butène	194,70
	1 - Méthyl-4- (cis-1'-n-propenyl) benzène	196
	1,2,4,5 - Tetraméthylbenzène	196,84
	1,2,3,5 - Tétraméthylbenzène	198,04
28	1,2,3,5 - Tétraméthylbenzène	198,04
	trans-1-Phényl-1-butène	198,72
	1 - Méthylindène	199
	1-Méthyl-4-(trans-1'-n-propenyl) benzène	201
	5 - Méthyl-2,3 dihydroindène	202
29	5 - Méthyl-2,3-dihydroindène	202
	3 - Méthylindène	205
	4 - Méthyl-2,3-dihydroindène	205,5
	1,2,3,4 - Tétraméthylbenzène	205,09
30	5 - Méthylindène	207
	6 - Méthylindène	207
	1,2,3,4 - Tétrahydronaphthalène	207,62
	2 - Méthylindène	208
	7 - Méthylindène	209
	4 - Méthylbenzène	209
32	Naphtalène	217

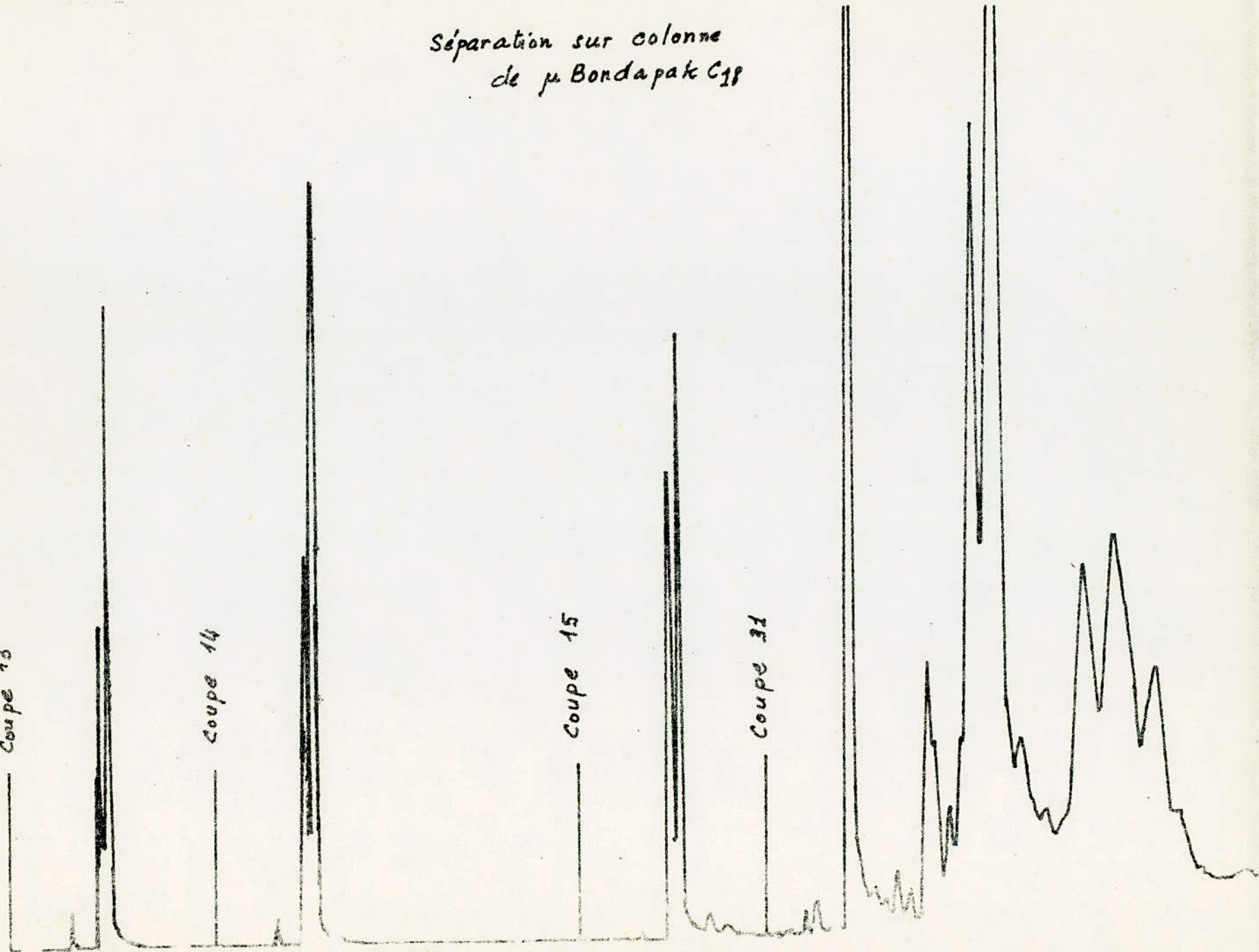
Séparation sur colonne  
de  $\mu$  Bondapak C<sub>18</sub>

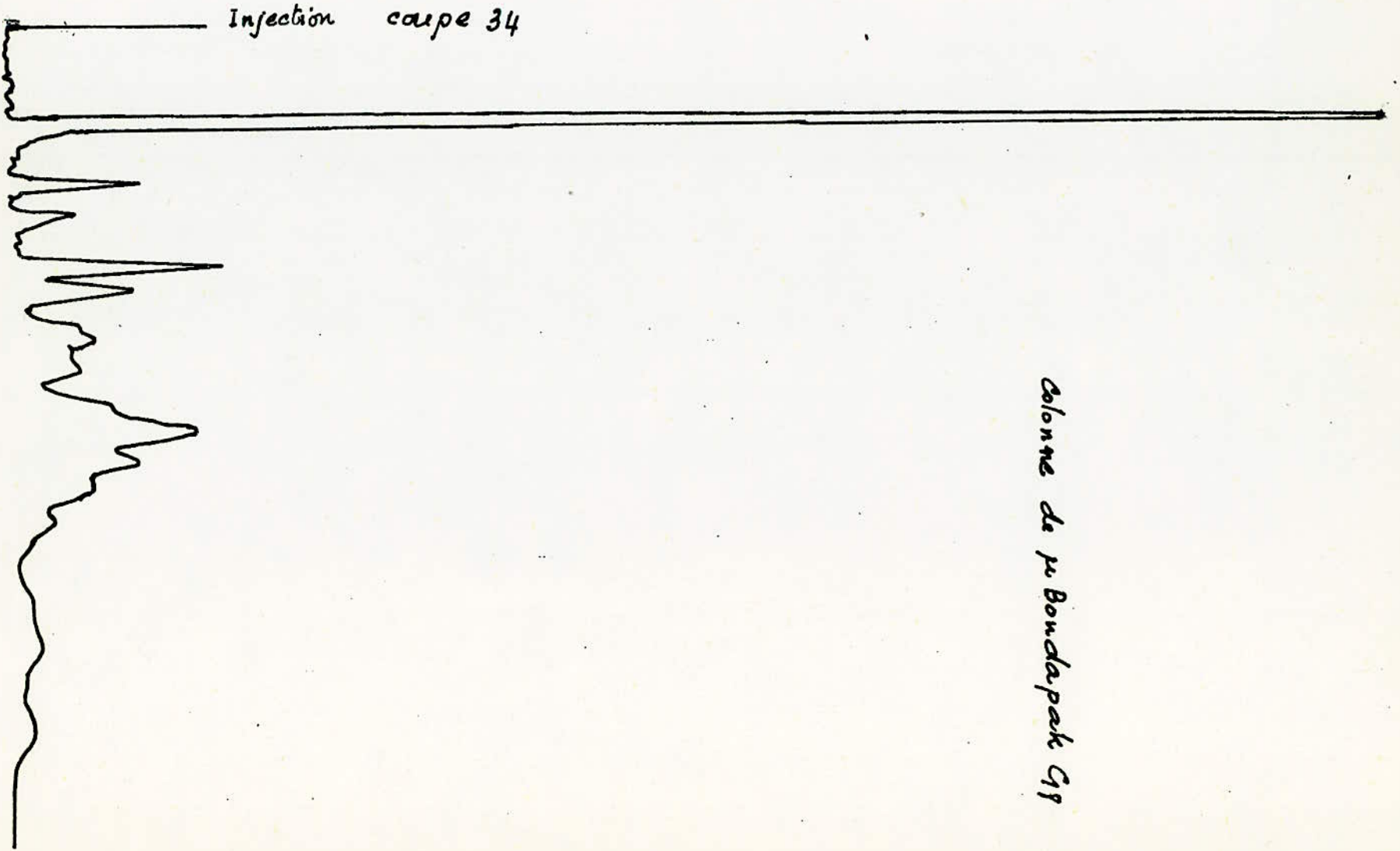
Coupe 13

Coupe 14

Coupe 15

Coupe 31

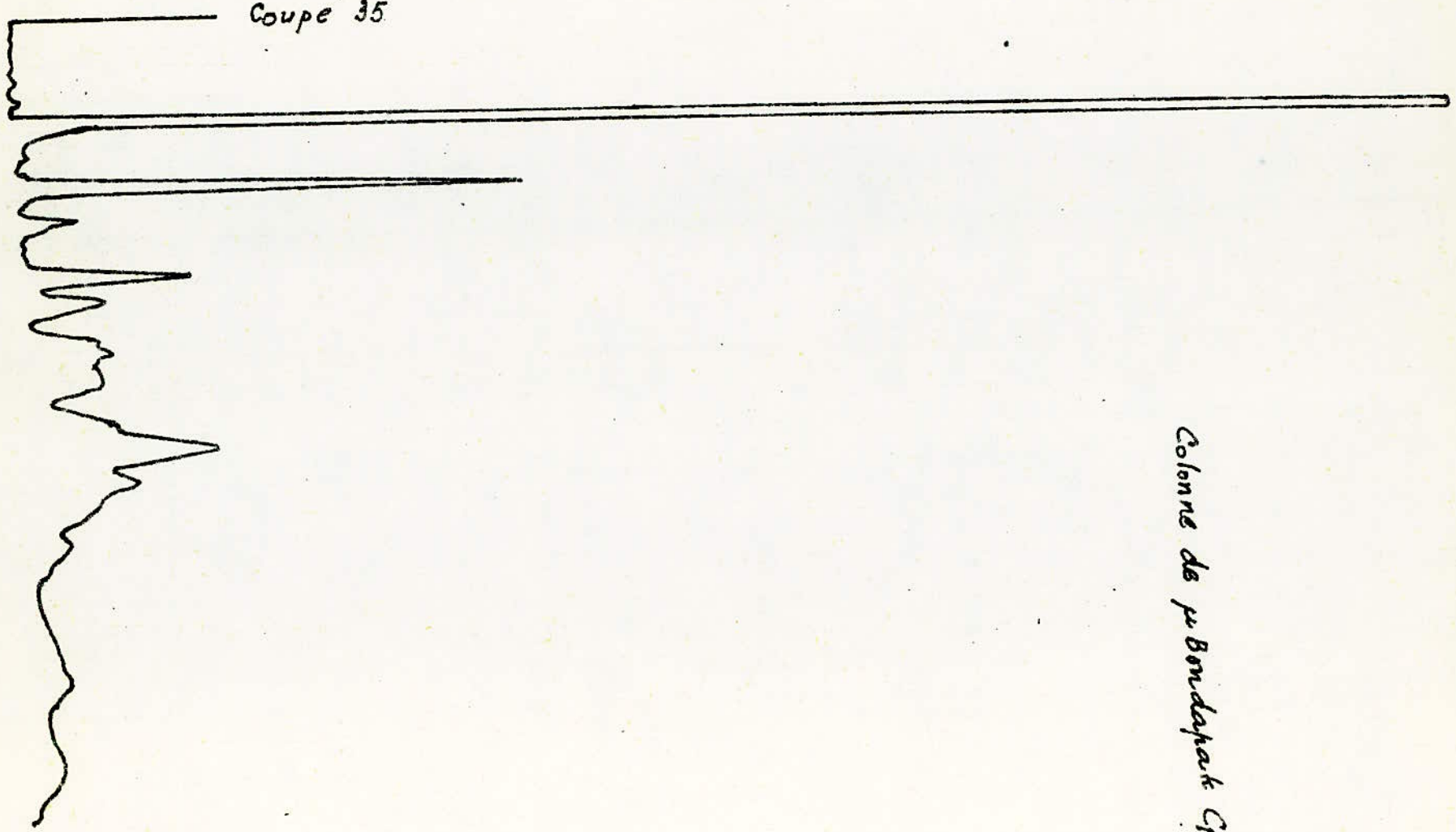




Injection coupe 34

colonne de  $\mu$ Bondapak C18

Coupe 35



Colonne de  $\mu$ Bondapak C18



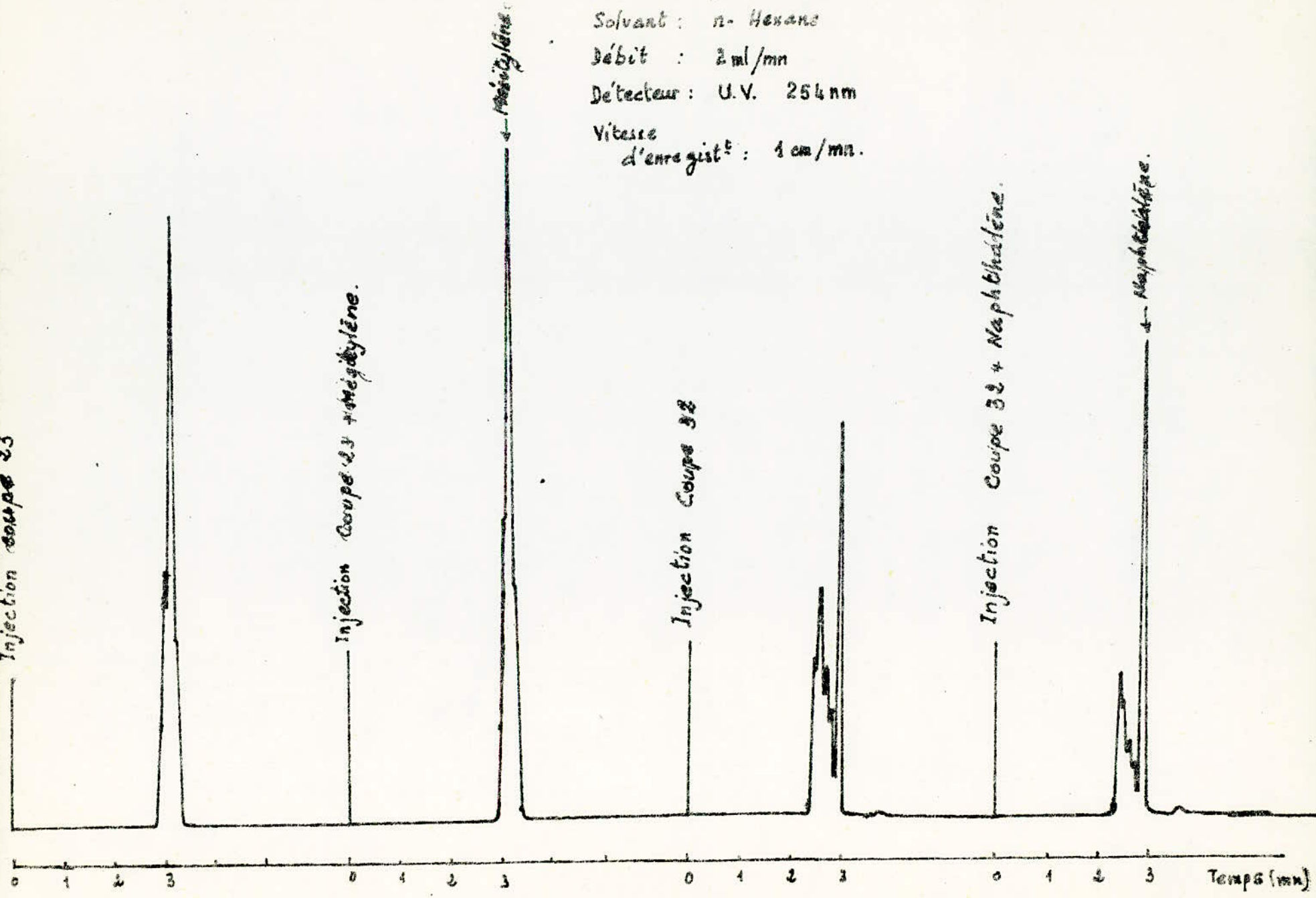
Colonne:  $\mu$ Porasil  
Solvant: n-Hexane  
Débit: 2 ml/mn  
Détecteur: U.V. 254 nm  
Vitesse  
d'enregist<sup>r</sup>: 1 cm/mn.

Injection coupe 23

Injection Coupe 23 + Méthylène.

Injection Coupe 32

Injection Coupe 32 + Naphthalène.



TABLEAUX DES RESULTATS DE L'ANALYSE DES FRACTIONS PETROLIÈRES  
SUR LA COLONNE DE MICROBONDAPAK C<sub>18</sub>

Fractions	Identification	$t_R$ (s)	log k	% en poids	T <sub>éb</sub> (°C) calculée
1	Benzène	204	0,1549	0,15	81,69
	Toluène	298	0,4061	0,005	110,56
2	Benzène	204	0,1549	0,01	81,69
	Toluène	298	0,4061	0,07	110,56
3	Toluène	298	0,4061	0,36	110,56
4	Benzène	204	0,1549	0,05	81,69
	Toluène	298	0,4061	0,10	110,56
5	Benzène	204	0,1549	0,02	81,69
	Toluène	298	0,4061	0,16	110,56
6	Toluène	298	0,4061	0,04	110,56
7	Toluène	298	0,4061	0,03	110,56
8	Toluène	298	0,4061	0,09	110,56
9	Toluène	298	0,4061	0,10	110,56
10	Toluène	300	0,4102	0,06	111,03
		408	0,5863		<del>131,28</del>
		432	0,6173		<del>134,84</del>

Fractions	Identification	$t_R$ (s)	$\log k'$	% en poids	T <sub>éb</sub> (°C) calculée
11	Toluène	298	0,4061	0,04	110,56
		408	0,5863		<del>131,28</del>
		444	0,6320		<del>136,53</del>
12	Toluène	298	0,4061	0,06	110,56
		408	0,5863		<del>131,28</del>
		456	0,6463		<del>138,17</del>
13	Toluène	298	0,4061	0,005	110,56
		420	0,6021		<del>133,09</del>
	m-xylène	468	0,6601		15,56
14	m-xylène	420	0,6021	<del>18</del>	<del>133,09</del>
	m-xylène	468	0,6601	18	139,76
15	m-xylène	432	0,6173	15	<del>134,84</del>
	m-xylène	468	0,6601		139,76
16	<del>m-xylène</del>	432	0,6173	8	<del>134,84</del>
	m-xylène	468	0,6601		139,76
		612	0,7984		<del>155,66</del>
		696	0,8625		<del>163,02</del>
17	o-xylène	396	0,5699	9	129,39
		432	0,6173		<del>134,84</del>
		552	0,7460		<del>149,63</del>
		624	0,8081		<del>156,77</del>

Fractions	Identification	$t_R$ (s)	$\log k'$	% en poids	T <sub>éb</sub> (°C) calculée	
18	o-xylène	396	0,5699	4	129,39	
		432	0,6173		<del>134,84</del>	
		564	0,7570		<del>150,90</del>	
		636	0,8177		<del>157,87</del>	
		696	0,8625		<del>163,02</del>	
19		420	0,6021		<del>133,09</del>	
		444	0,6320		<del>136,53</del>	
		612	0,7984		<del>155,66</del>	
		696	0,8625		<del>163,02</del>	
		744	0,9938		<del>178,11</del>	
20		432	0,6173		<del>134,84</del>	
		456	0,6463		<del>138,17</del>	
		636	0,8177		<del>157,87</del>	
		720	0,8792		<del>164,94</del>	
		Mésithylène	780	0,9183	<del>0,08</del>	<del>169,44</del>
21	Propylbenzène	420	0,6021		<del>133,09</del>	
		456	0,6463		<del>138,17</del>	
		636	0,8177		<del>157,87</del>	
		684	0,8539	0,95	162,03	
		Mésithylène	780	0,9183	<del>0,12</del>	<del>169,44</del>
		840	0,9542		<del>173,56</del>	
		972	1,0241		<del>181,60</del>	

Fractions	Identification	$t_R$ (s)	log k	% en poids	T $\epsilon_b$ (°C) calculée
22		420	0,6021		<del>133,09</del>
		456	0,6463		<del>138,17</del>
		636	0,8177		<del>157,87</del>
		744	0,8953		<del>162,03</del>
		780	0,9183		<del>169,44</del>
		840	0,9542		<del>173,56</del>
		972	1,0241		<del>181,60</del>
23		648	0,8270		<del>158,94</del>
		741	0,8953		<del>166,79</del>
		780	0,9183		<del>169,44</del>
		852	0,9611		<del>174,36</del>
		984	1,0300		<del>182,28</del>
		1056	1,0634		<del>186,11</del>
	Butylbenzène	1152	1,1043		190,82
24		540	0,7347		<del>148,33</del>
	Biphényle	660	0,8361		<del>159,99</del>
		684	0,8539		<del>162,03</del>
	Mésitylène	792	0,9258	0,04	170,30
	Méthylène	864	0,9678	<del>0,04</del>	<del>175,13</del>
		996	1,0357	<del>0</del>	<del>182,93</del>
		Butylbenzène	1164	1,1091	0,03
	Anthracène	1068	1,0687		<del>186,72</del>

Fractions	Identification	$t_R$ (s)	$\log k'$	% en poids	T eb (°C) calculée
25	Anthracène	528	0,7231		147,00
		648	0,8270		158,94
		720	0,8792		164,94
		768	0,9108		168,57
		996	1,0357		182,93
		1068	1,0687		186,72
		1176	1,1139		191,92
26	Biphényle	528	0,7231		147,00
		660	0,8361		159,99
		720	0,8792		164,94
		780	0,9183		169,44
		816	0,9402		171,95
		888	0,9810		176,64
		984	1,0300		182,28
		1056	1,0634		186,11
		1092	1,0792		187,93
/	Anthracène	1092	1,0792		187,93
		1164	1,1091		191,37
	Butylbenzène	1164	1,1091		191,37
		1548	1,2413		206,56

Fractions	Identification.	$t_R$ ( $\frac{R}{S}$ )	log k	% en poids	T éb (°C) calculée
27		384	0,5528		<del>127,43</del>
		516	0,7112		<del>145,63</del>
		636	0,8177		<del>157,87</del>
		768	0,9108		<del>168,57</del>
	Mésithylène	792	0,9258		170,30
		864	0,9678		<del>175,13</del>
	Phénanthrène	936	1,0062		<del>179,54</del>
	Anthracène	1080	1,0740		<del>187,33</del>
		1140	1,0994		<del>190,25</del>
		696	0,8625		163,02
	1512	1,2304		<del>205,31</del>	
28		384	0,5528		<del>127,43</del>
		504	0,6990		<del>144,23</del>
		612	0,7984		<del>155,66</del>
		672	0,8451		<del>161,02</del>
		744	0,8953		<del>166,79</del>
		768	0,9108		<del>168,57</del>
		840	0,9542		<del>173,56</del>
		912	0,9938		<del>178,11</del>
		1056	1,0634		<del>186,11</del>
		1164	1,2156		<del>203,61</del>
	1632	1,2655		<del>209,34</del>	

Fractions	Identification	$t_R$ (s)	log k'	% en poids	$T_{cb}$ (°C) calculée
29		372	0,5351		<del>125,39</del>
		576	0,7677		<del>152,13</del>
		636	0,8177		<del>157,87</del>
		708	0,8709		<del>163,99</del>
		816	0,9402		<del>171,95</del>
		864	0,9678		<del>175,13</del>
		1032	1,0525		<del>184,86</del>
		1224	1,1326		<del>194,07</del>
		1392	1,1923		<del>200,93</del>
		1536	1,2377		<del>206,15</del>
	1668	1,2755		<del>210,49</del>	
30		408	0,5863		<del>131,28</del>
		660	0,8361		<del>159,99</del>
		720	0,8792		<del>164,94</del>
		816	0,9402		<del>171,95</del>
		1008	1,0414		<del>183,59</del>
		1068	1,0687		<del>186,72</del>
		1176	1,1139		<del>191,92</del>
		1308	1,1635		<del>197,62</del>
		1428	1,2041		<del>202,29</del>
		1632	1,2655		<del>209,34</del>
	2004	1,3590		<del>220,09</del>	
	840	0,9542		<del>173,56</del>	



Fraction	Identification	$t_R$ (s)	log k	% en poids	T $\delta_b$ ( $^{\circ}$ C) calculée
30		912	0,9938		<del>178,11</del>
		998	1,0162		<del>180,69</del>
31		168	0,0000		---
		216	0,1963		<del>86,45</del>
		384	0,5528		<del>127,43</del>
		504	0,6990		<del>144,23</del>
		552	0,7460		<del>149,63</del>
		600	0,7884		<del>154,51</del>
		672	0,8451		<del>161,02</del>
		744	0,8953		<del>162,03</del>
		780	0,9183		<del>169,44</del>
		852	0,9611		<del>174,36</del>
		912	0,9938		<del>178,11</del>
		960	1,0182		<del>180,92</del>
		1068	1,0687		<del>186,72</del>
		1188	1,1187		<del>192,47</del>
		1296	1,1592		<del>197,13</del>
	1476	1,2194		<del>204,05</del>	
	1620	1,2621		<del>208,95</del>	
	1800	1,3102		<del>214,48</del>	
	1896	1,3339		<del>217,21</del>	

Fraction	Identification	$t_R$ (s)	$\log k'$	% en poids	T $\epsilon_b$ ( $^{\circ}C$ ) calculée
32		360	0,5166		<del>123,26</del>
		684	0,8539		162,03
		720	0,8792		<del>164,94</del>
		780	0,9183		<del>169,44</del>
		864	0,9678		175,13
		960	1,0182		<del>180,92</del>
		1080	1,0740		<del>187,33</del>
		1344	1,1761		<del>199,07</del>
		1464	1,2156		<del>203,61</del>
		1524	1,2341		<del>205,74</del>
	1632	1,2655		<del>209,34</del>	
	1728	1,2916		<del>212,34</del>	
33	Ortho-xylène	384	0,5528	29	127,43
	Propylbenzène	708	0,8709		163,99
		888	0,9810		<del>176,64</del>
		984	1,0300		<del>182,28</del>
	n-Pentylbenzène	1380	1,1883		200,47
		1488	1,2231		<del>204,47</del>
		1560	1,2448		<del>206,97</del>
	1680	1,2788		<del>210,87</del>	

Fraction	Identification	$t_R$ (s)	$\log k'$	% en poids	T <sub>éb</sub> (°C) calculée
34	Ortho-xylène	384	0,5528		127,43
	Propylbenzène	708	0,8709		163,99
	<del>Mésithylène</del>	768	0,9108		<del>168,57</del>
		804	0,9331		<del>171,14</del>
		996	1,0357		<del>182,93</del>
	Anthracène	1080	1,0740		<del>187,33</del>
		1236	1,1372		<del>194,60</del>
		1284	1,1549		<del>196,63</del>
	n-Pentylbenzène	1404	1,1963		201,39
		1560	1,2448		<del>206,97</del>
		1668	1,2755		<del>210,87</del>
		1800	1,3102		<del>214,48</del>
		1896	1,3339		<del>217,21</del>
	2028	1,3644		<del>220,71</del>	
35	Ortho-xylène	384	0,5528		127,43
	Biphényle	660	0,8361		<del>159,99</del>
		792	0,9258		<del>170,30</del>
		828	0,9473		<del>172,77</del>
		1008	1,0414		<del>183,59</del>
		1104	1,0843		<del>188,52</del>
		1248	1,1417		<del>195,11</del>
	1320	1,1671		<del>198,03</del>	

Fractions	Identification	$n_D^{20}$ (s) <sup>R</sup>	log k	% en poids	T <sub>éb</sub> (°C) calculée
35		1680	1,2788		<del>210,87</del>
		1812	1,3133		<del>214,84</del>
		1932	1,3424		<del>218,18</del>
		2064	1,3724		<del>221,63</del>
		2604	1,4771		<del>233,67</del>
		2940	1,5315		<del>239,92</del>
	n-Pentylbenzène	1416	1,2002		201,84
36	Ortho-xylène	396	0,5699	<b>13</b>	129,39
	Biphényle	660	0,8361		<del>159,99</del>
		1008	1,0414		<del>183,59</del>
		1272	1,1505		<del>196,13</del>
		1296	1,1592		<del>197,13</del>
		1596	1,2553		<del>208,17</del>
		1728	1,2916		<del>212,34</del>
	1872	1,3281		<del>216,54</del>	
37		432	0,6173		<del>134,84</del>
		1260	1,1461		<del>195,62</del>
		1008	1,0414		<del>183,59</del>
		1416	1,2002		<del>201,84</del>
		1704	1,2852		<del>211,61</del>

TABLEAUX DES RESULTAS DE L'ANALYSE DES  
FRACTIONS PETROLIERES SUR LA COLONNE  
DE  $\mu$ PORASIL

Fractions	Identification	$t_R$ (s)	$\log k'$	$T_{eb}$ calculée (°C)
1	Benzène	150	-0,0580	
4	Benzène	150	-0,0580	
15		189 198	0,1343 0,1688	
23	Méthyène  Naphthalène.	150 <del>159</del> 165 168 174	-0,0510 -0,0055 0,0263 0,0414 0,0700	200
32	Benzène  Naphthalène.	147 156 162 168 180	-0,0770 -0,0223 0,0107 0,0414 0,0969	226

### C O N C L U S I O N

La séparation des hydrocarbures aromatiques par la méthode de chromatographie liquide à haute performance a donné des résultats satisfaisants. Le temps d'analyse est de 25 minutes pour la séparation de nos produits.

Nous avons obtenu une bonne séparation, ce qui nous a permis d'appliquer cette méthode aux fractions pétrolières. Nous avons déterminé le nombre d'aromatiques présents dans chaque fraction et identifié quelques uns en nous référant aux produits purs. Le temps est de 45 minutes dans les conditions de travail adoptées. De plus on a relié le facteur de capacité  $k'$  à la température d'ébullition d'une série homologue d'aromatiques, ainsi donc nous avons déterminé la volatilité de chaque composé détecté dans les fractions par rapport à cette série homologue d'aromatiques.

L'utilisation des deux détecteurs, l'ultra-violet et le réfractif index donnerait une idée beaucoup plus complète de la composition des fractions pétrolières. Les gradients d'éluion et de solvant donneraient vraisemblablement de meilleurs résultats.


Nous souhaitons que ce travail puisse contribuer au développement de l'analyse des fractions pétrolières dans les laboratoires de l'Industrie du Pétrole, car la chromatographie liquide à haute performance est appelée à connaître un avenir aussi meilleur que la chromatographie en phase gazeuse .

## I

## ANNEXE I

PROGRAMME sur HP - 25 pour le calcul  
de la droite de régression linéaire.

01 ENTER	23 RCL 7
02 $g x^2$	24 X
03 STO + 2	25 CHS
04 R	26 RCL 4
05 x y	27 +
06 +	28 RCL 3
07 GTO 00	29 $\div$
08 RCL 5	30 STO 0
09 RCL 7	31 R/S
10 RCL 4	32 RCL 1
11 X	33 R/S
12 RCL 3	34 x y
13 $\div$	35 R
14 -	36 x
15 RCL 6	37 RCL 2
16 RCL 7	38 RCL 4
17 $gx^2$	39 $gx^2$
18 RCL 3	40 RCL 3
19 $\div$	41 $\div$
20 -	42 -
21 $\div$	43 $\div$
22 STO 1	44 GTO 00

 BIBLIOGRAPHIE

- (1) Manuel pratique de chromatographie en phase liquide.  
R. ROSSET, M. CAUDE et A. JARDY.  
VARIAN 1975.
- (2) La chromatographie en phase liquide moderne "Labo-pharma-  
problèmes et technique, 1977.  
M. CAUDE.
- (3) WATERS - Liquid Chromatography - PARIS 1970.
- (4) Chromatography in the Petroleum Industry.  
D.L. GAMIN et A.J. RAYMOND.  
J. Chromatog. Sci., 11, 625 - 638, 1973.
- (5) Rapid Hydrocarbon Group - Type Analyses by High Perform-  
ance Liquid Chromatography.  
J.C. SUATONI et R.E. SWAB.  
J. Chromatog. Sci., 13, 361 - 366, 1975.
- (6) Reversed - phase chromatography of some aromatic  
Hydrocarbons. Structure - retention relationships.  
R.B. SLEIGHT.  
J. Chromatog., 83, 31 - 38, 1973.
- (7) Separation of Hydroaromatic and Polycyclic Aromatic  
Hydrocarbons and Determination of Tetralin and Naphtalene  
in Coal - Derived Solvents.  
J.F. SCHABRON, R.J. HURTUBISE et H.F. SILVER.  
Anal. Chem. 49 (14), 2253 - 2260, 1977.
- (8) Contribution à l'étude des fractions pétrolières par



Chromatographie en phase liquide et par Infra - Rouge.  
Proposé par S.E. CHITOUR et étudié par H. KADE E.N.P.  
ALGER. 1978.

- (9) Le pétrole - Raffinage et Génie Chimique. Tome I  
P. WUTHIER.  
Editions Technip 1972.

