

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

6/79

UNIVERSITÉ D'ALGER

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département Génie Chimique

## PROJET DE FIN D'ETUDES

Sujet : EVALUATION DU PETROLE BRUT ALGERIEN  
RASTOMB PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE  
GAZEUSE .

Proposé par :

S.E. CHITOUR  
Dr. ES-SCIENCES

Etudié par : R. MOUSSAOUI



Année Universitaire : 1978-1979



///)

///)es parents

///)on frère

///)a soeur

Je dédie ce modeste travail

o-o-o-o-o-o-o-o

Je tiens à assurer Monsieur C H I T O U R de toute ma reconnaissance pour l'aide précieuse et l'intérêt qu'il a porté à mon projet.

J'adresse mes remerciements les plus vifs à Monsieur BELLABES pour l'amabilité avec laquelle il a bien voulu assurer la présidence du jury, à MM. GUERMOUCHE, RAHAL et Madame BOUSLAMA pour avoir accepté d'en faire partie.

Je tiens à remercier l'ONRS de nous avoir permis de mener à bout ce travail.

Je tiens à remercier M<sup>elle</sup> A. KHIROUN pour la frappe d'une partie de ce projet.

MEMBRE DU JURY  
\*\*\*\*\*

PRESIDENT :

Monsieur BELABBES Maitre Assistant

EXAMINATEURS :

Monsieur GUERMOUCHE Maitre de Conférences

Monsieur R A H A L Maitre de Conférences

Monsieur CHITOUR Maitre de Conférences

INVITEE :

Madame BOUSLAMA Ingénieure Directrice du département  
Raffinage et chimie de l' I . A . P .

**II** O M M A I R E  
\*\*\*\*\*

	PAGE :
I        INTRODUCTION	1
II       Définition et principe de la distillation TBP	2
III      Généralité sur la chromatographie en phase gazeuse	
III.1   Coefficient de partage	5
III.2   Paramètres intervenant dans une analyse chromatographique et leur influence sur les séparations caractéristiques de retention	
III.3   Principe de la chromatographie en phase gazeuse	7
III.4   Methodes d'analyse qualitative	11
F/	
IV       PARTIE EXPERIMENTALE	
IV.1    Caracteristiques de l'appareillage utilisé	12
IV.2    Recherche des conditions de travail	
IV.3    Analyse qualitative	13
- exploitation des résultats	33
IV.4    Analyse quantitative	36
- Exploitation des résultats	44
IV.5    Comparaison des méthodes chromatographiqueet experimentales	46
V	
V        CONCLUSION	50
VI	
VI       EXTRACTION DES N-PARAFFINES SUR L'UREE	
VI.1    But	51
VI.2    Voies utilisées pour l'extraction des n-paraffines	51
VI.2.1  Extraction sur tamis moleculaire 5 A	52
VI.2.2  Extraction sur l'urée	53
VI.2.3  Tentative experimentale	54

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

La connaissance de la composition d'un pétrole brut permet de rentabiliser d'une façon optimale son optimisation.

Le but de notre travail est justement de connaître la composition chimique des fractions pétrolières issues de la distillation d'un pétrole brut RASTOMB, pour pouvoir situer les paraffines (qualitativement et quantitativement) en vue de les utiliser pour la synthèse des tention-actifs.

Plusieurs travaux concernant l'évaluation de fractions pétrolières provenant du pétrole brut Algérien de HASSI-MESSAOUD, ont été déjà réalisés (1), (2), (3), (4) et plusieurs techniques ont été utilisées comme la chromatographie en phase gazeuse, la chromatographie en liquide, la résonance magnétique nucléaire.

La première partie de notre travail fait suite à celui qui a été effectué dans une précédente étude (5) et concerne l'évaluation des coupes pétrolières de 16 à 42 du point de vue qualitative et quantitative en chromatographie en phase gazeuse.

Une deuxième partie surtout bibliographique concerne le mode d'extraction des paraffines, à ce sujet une première étude a été effectuée (11) sur les tamis moléculaires 5A, pour notre part nous nous intéresserons à l'utilisation de l'urée.

## DEFINITION ET PRINCIPE DE LA DISTILLATION T.B.P.

La T.B.P. dite "True Boiling point" est une distillation permettant de séparer les hydrocarbures d'une coupe pétrolière suivant leur température d'ébullition.

A cet effet nous utilisons une colonne à garnissage en discontinu fonctionnant avec un taux de reflux de dix et comportant une vingtaine d'étages théoriques. Cette distillation est appelée T.B.P. du fait que nous recueillons en tête de colonne tous les constituants à l'état pur de la coupe et ceci dans l'ordre de leur point d'ébullition croissant.

La courbe T.B.P. croit du point d'ébullition du constituant le plus volatile à celui du constituant le plus lourd. 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.

Si le mélange est complexe (cas d'un pétrole brut) on aura une courbe T.B.P. continue, la succession de paliers n'est plus visible car les constituants sont très nombreux.

Nous avons opéré la distillation du pétrole brut RAMTOMB. La distillation s'est faite d'abord à pression atmosphérique et nous avons recueilli 25 fractions de cinq degrés d'écart ENVIRON, en suite nous avons continué à distiller le résidu atmosphérique sous vide et nous avons recueilli ainsi 20 fractions de dix degrés d'écart environ [5].

Les caractéristiques des fractions pétrolières recueillies à pression atmosphérique et sous vide sont données dans les tableaux 1 & 2. Pour chacune des fractions, nous donnons la température d'ébullition moyenne ce qui nous permet de l'assimiler à la  $T_{mav}$  d'où possibilité de connaître par le diagramme Kuop. la masse moléculaire. D'une façon générale pour les fractions atmosphériques, l'indice de réfraction est faible ce qui signifie une tendance paraffino-naphténique, ce qui n'est pas le cas des fractions lourdes où l'indice de réfraction est plus important, ce qui veut dire que nous avons un pourcentage d'aromatique relativement plus important.

CARACTÉRISTIQUES DES FRACTIONS RÉCOLTÉES RÉCUEILLIES  
 de fractions recueillies à pression atmosphérique.

n° FRACTION	T <sub>66</sub> (°C) (moyenne)	d (à 20°C)	n (à 20°C)	M
1)	< 72	---	---	---
2) (*)		---	---	---
3)		---	---	---
4	72	0,718	1,3958	86
5	77	0,719	1,3974	88
6	83	0,724	1,3996	92
7	88	0,732	1,4032	95
8	92	0,740	1,4065	96
9	98	0,741	1,4068	100
10	103	0,7462	1,4069	102
11	108	0,7463	1,4070	105
12	112	0,7474	1,4072	107
13	114	0,748	1,4077	109
14	120	0,7488	1,4091	112
15	130	0,7586	1,4131	117
16	133	0,7648	1,4162	118
17	138	0,7673	1,4169	121
18	144	0,7679	1,4170	125
19	146	0,7696	1,4180	126
20	152	0,7744	1,4214	129
21	159	0,7804	1,4245	133
22	166	0,7834	1,4268	137
23	171	0,7848	1,4269	140
24	175	0,7861	1,4280	143
25	181	0,7944	1,4320	145

(\*) les premières fractions n'ont pas pu être analysées car les quantités recueillies étaient très faibles et de plus volatiles.

Tableau 1

b/ fractions recueillies sous vide

n° FRACTION	n	d	P.A (°C)	M	t <sub>max</sub> (°C)
26	1,4390	0,806	63	136,5	171
27	1,4373	0,802	62	148	188
28	1,4405	0,807	65	162	208
29	1,4438	0,815	67	166	214,3
30	1,4469	0,822	69	183	238,6
31	1,4492	0,827	72	185	242,3
32	1,4541	0,837	70	198	260
33	1,4579	0,844	73	207	273
34	1,4620	0,850	74	219	287,8
35	1,4658	0,856	75	232	302,2
36	1,4659	0,856	76	238	306,7
37	1,4656	0,856	79	252	320
38	1,4689	0,860	80	258	325,7
39	1,4731	0,870	80,5	266	336,7
40	1,4773	0,877	81	278	349,2
41	1,4814	0,880	79	292	360,7
42	1,4869	0,888	78	294,5	363,5

### III GENERALITES SUR LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE.

La chromatographie est une methode physique de séparation des divers constituants d'un mélange. Les échanges de matières ont lieu entre deux phases distinctes dont l'une est stationnaire et à grande surface tandis que l'autre est fluide et mobile.

Dans le cas où la phase stationnaire est solide, le phénomène responsable de la séparation est l'adsorption; ~~donc~~ le cas où elle est liquide c'est le coefficient de partage.

La chromatographie gaz-liquide appelé aussi chromatographie de partage est la plus utilisée des méthodes chromatographiques en phase gazeuse.

#### III 1/Coefficient de partage.

Si on introduit un soluté quelconque en tête de colonne, celui-ci sera poussé par le gaz vecteur et il s'établira en chaque point un équilibre entre la fraction de soluté Retenu par la phase stationnaire et celle qui subsiste dans la phase mobile (5).

On appelle coefficient de partage  $K$ . le rapport.  
Masse de soluté par unité de volume de phase stationnaire.

Masse de soluté par unité de volume de phase-mobile.

#### III 2/PARAMETRE INTERVENANT Dans une analyse chromatographique et leur influence sur les séparations caracteristiques de retention

Plusieurs parametres peuvent intervenir dans une analyse chromatographique.

##### 1- Phase stationnaire.

La phase stationnaire influe sur la retention et la séparation, une colonne qui est trop imprégnée donnera des temps de retention plus longs.

Le squalène, hydrocarbure en C20 est, par exemple, efficace dans la séparation des hydrocarbures : paraffines, naphènes et aromatiques. Les produits ayant des points d'ébullition de plus en plus élevés **ne** necessient des phases stationnaires très stables, généralement à base d'asphalte ou de silicones (10).

C'est le cas de l'apiezon L, de l'OVI7 et de la SE30 pour les hydrocarbures ayant des polarités, ~~il~~ est conseillé d'utiliser des colonne polaires dont les constantes de Mac Reynolds sont élevés.

La première partie de l'étude (5) a été réalisée en chromatographie en phase gazeuse, le liquide stationnaire utilisé est la squalène, le rapport étant du chromassorb 80-100 AW-DMCS

2-Longueur de la colonne.

La longueur d'une colonne ordinaire est comprise entre 0,50 et 6 mètres. Là encore, la longueur de la colonne est en relation directe avec l'efficacité de séparation et le temps de rétention souhaité. La longueur d'une colonne a pour effet d'allonger la rétention des pics.

Le diamètre influe sur la séparation et la forme des pics.

3-Température de colonne.

Elle influe d'une manière remarquable sur la séparation des constituants d'un mélange quelconque. Selon le type de chromatogramme, on pourrait voir dans quel sens il faut modifier la température de la colonne.

Si les pics sont très serrés diminuer la température, par contre si le chromatogramme met longtemps pour sortir augmenter la température.

De toutes les façons, un optimum est à chercher et cet optimum sera fonction de la longueur de la rétention et du facteur de séparation.

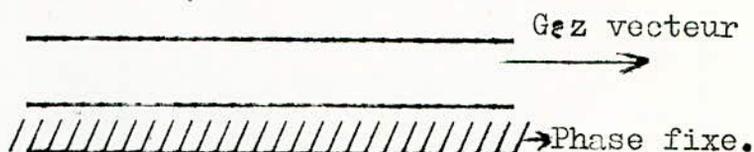
4-PRESSION DU GAZ VECTEUR.

Elle a pour rôle de pousser le soluté à travers la colonne. Une augmentation de pression donc du débit du gaz vecteur aura pour effet de réduire la rétention au dépend de la séparation.

### III 3-PRINCIPE DE LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE.

La chromatographie en phase gazeuse de partage exige la présence :

- d'une phase stationnaire (liquide déposé sur un support)
- d'une phase gazeuse mobile
- d'une colonne tubulaire où ces phases peuvent se rencontrer.



La colonne tubulaire dans laquelle a lieu la séparation des constituants est remplie par une phase stationnaire qui est un liquide dispersé sur un rapport solide (le chromosorb), de manière à offrir une très grande surface d'échange. L'échantillon à analyser est introduit sous forme de vapeur dans le courant de gaz et est entraîné par lui à travers la colonne.

Le gaz vecteur balaie la colonne avec une vitesse constante. Du fait de la solubilité sélective dans la phase liquide stationnaire, les constituants du mélange portés par le gaz vecteur, se déplacent à travers la colonne à des vitesses différentes et tendent à se séparer en bandes.

A la sortie de la colonne, les constituants du mélange vont donc apparaître dans un ordre correspondant à leur mobilité plus ou moins grande dans la colonne.

Le gaz vecteur choisi est souvent une substance telle que l'hélium ou l'azote.

Un détecteur traduit leur passage échelonné sous forme de signaux électriques qui sont ensuite enregistrés sur le papier enregistreur. Chaque constituant apparaît sous forme de pic ayant une allure gaussienne et l'ensemble de tous les pics constituent le chromatogramme.

Les différents éléments d'un appareil de chromatographie sont :

- la chambre d'injection qui a pour rôle de vaporiser l'échantillon introduit à l'aide d'une microsiringne.
- la colonne de séparation peut-être en métal (en général en acier inoxydable) ou en verre.

- le dispositif de régulation
- le débitmètre pour la mesure du débit du gaz vecteur
- le détecteur qui indique la présence et mesure la quantité des constituants sortant de la colonne.

Le schéma de principe d'un chromatographe est donné par la figure n° 1.

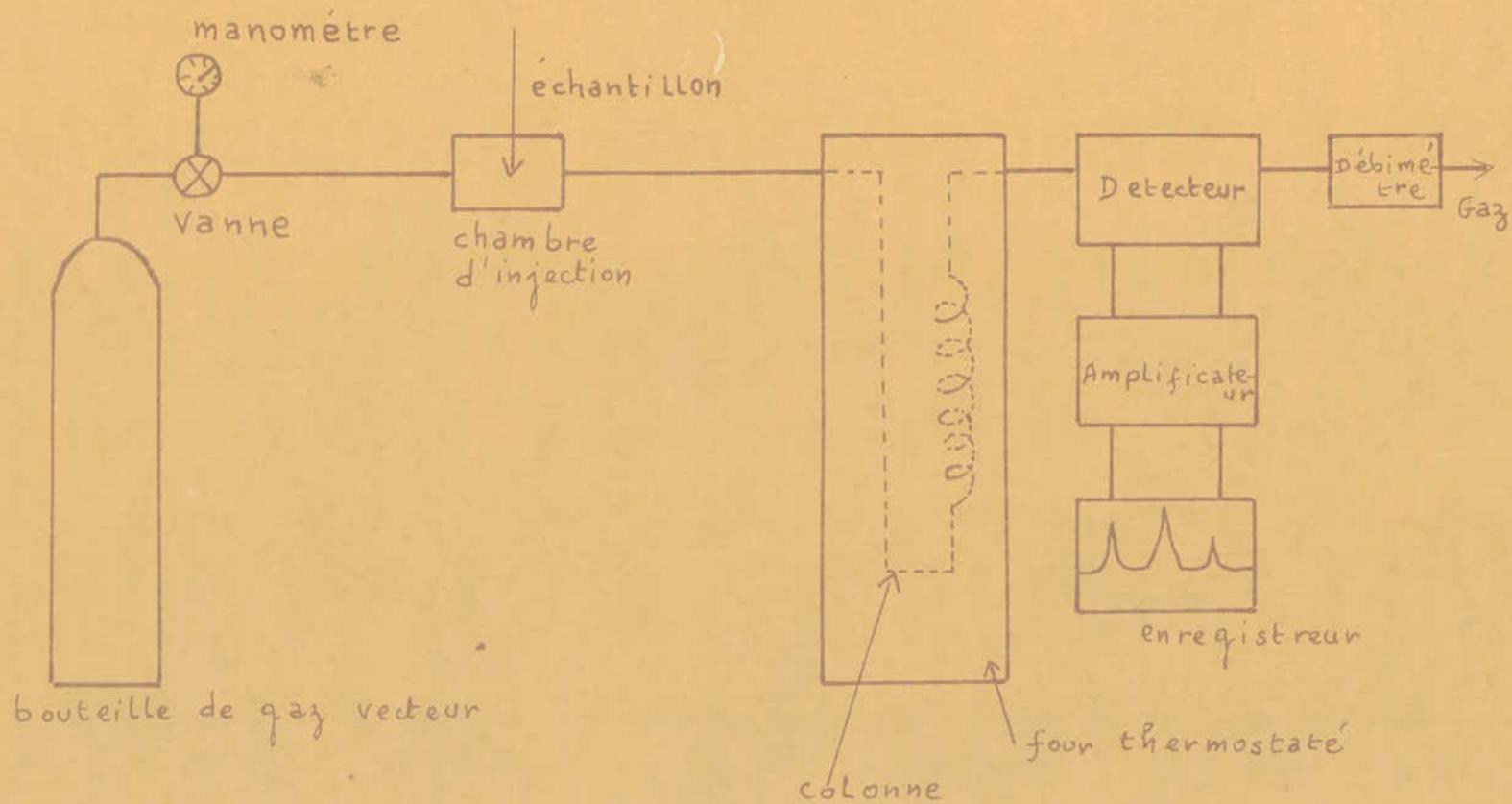
Le chromatogramme type est donné par la figure n° 2 chaque pic est caractérisé par :

- $T_r$  : temps de rétention du soluté dans la colonne.
- $T_r'$  : temps de rétention réduit du soluté
- $T_a$  : temps de rétention de l'air
- $D_r$  : distance de rétention du soluté.
- $D_r' = d_r - d_a$  : distance de rétention réduite du soluté.

Le temps de rétention est obtenu en divisant la distance de rétention par la vitesse du papier enregistreur.

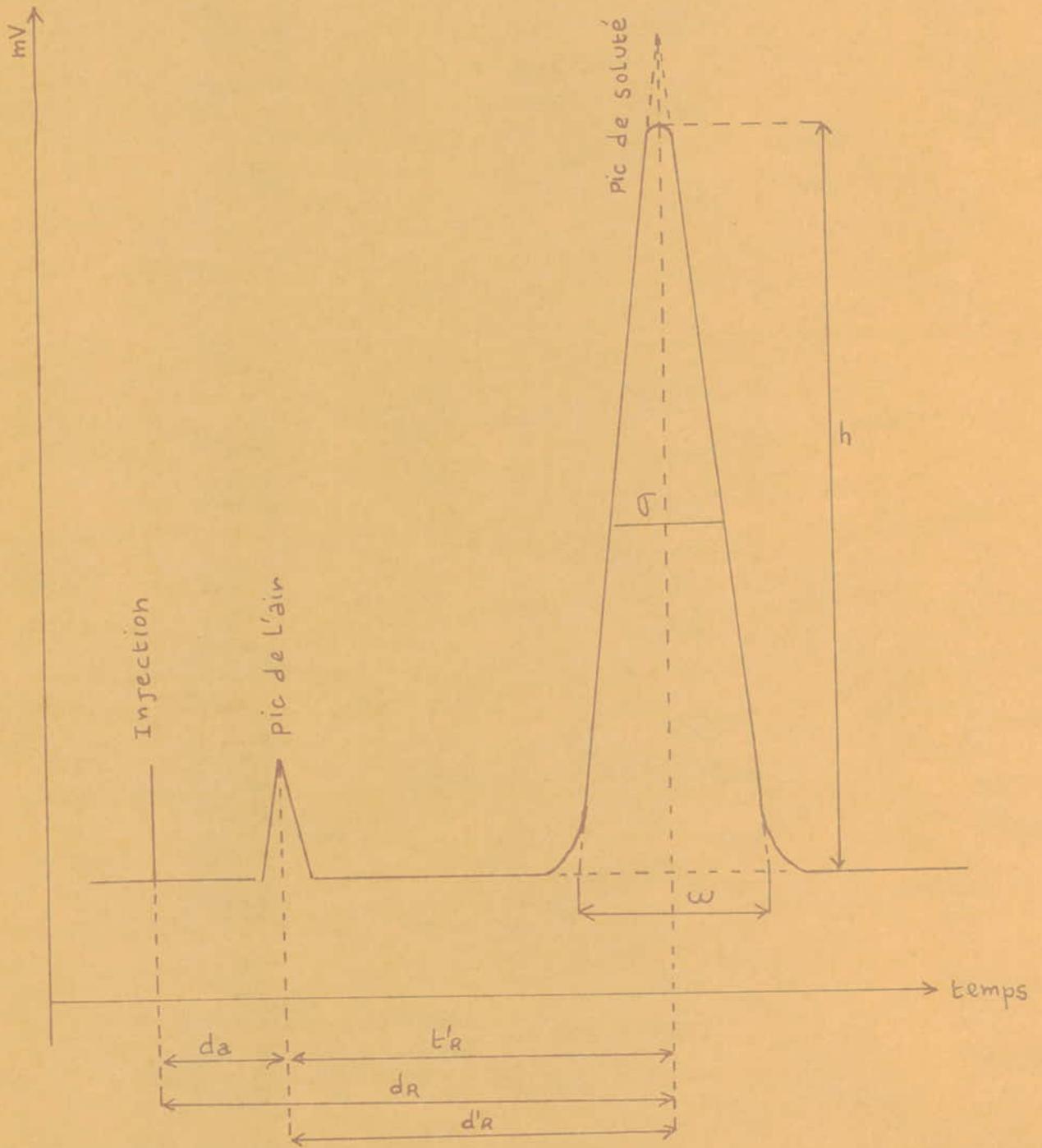
$\sigma$  = demi largeur du pic en les points d'intersection de celui-ci avec ses tangentes d'inflexion.

$W$  = largeur du pic à la base.



SCHEMA DE PRINCIPE D'UN CHROMATOGRAPHE

figure n°1.



CHROMATOGRAMME - TYPE

figure n°2.

## II 4 - METHODES D'ANALYSE QUALITATIVE.

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

1/La méthode de l'étalon interne:

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

2/La méthode des indices de KOVATS permet d'identifier les pics chromatographiques en tenant compte de l'élué du produit correspondant entre deux alcanes normaux pris comme références. Par définition, l'indice de KOVATS d'un alcano normal est égal à  $100Z$  avec  $Z$  représentant le nombre d'atomes de carbones. [6], [7].

L'indice de KOVATS ( $I$ ) d'un composé  $i$  élué entre deux alcanes normaux à  $Z$ . et  $(E+n)$  atomes de carbones est donné par la relation suivante :

$$I = 100Z + 100 \frac{\log(d'r)_i - \log(d'r)_Z}{\log(d'r)_{Z+n} - \log(d'r)_Z}$$

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

Cette relation est valable à température constante car la pente  $a$  de cette droite varie avec ce facteur.

A température constante, les indices de KOVATS varient avec la nature de la phase.

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.

Connaissant  $(D'r)_i$  d'une substance inconnue, nous calculons le  $\log(D'R)_i$  et nous déduisons  $I$  de la première courbe, ensuite nous tirons la température d'ébullition que nous appellerons de KOVATS de la deuxième courbe pour donner enfin un nom à cette substance.

Dans notre cas nous avons jumelé les deux méthodes, l'indice de KOVATS de la substance inconnue nous permet d'atteindre la "température de rétention de KOVATS" qui nous permet de chercher dans les tables (physical constants of hydrocarbons C1 TO C10, hand Book of chemistry and physics) l'hydrocarbure  $X$  ayant la température la plus approchante. Si nous disposons de la substance  $X$  pure, son injection avec la fraction permet de confirmer et dans certains cas, la présence de cet hydrocarbure.

#### IV PARTIE EXPERIMENTALE/

##### IV 1-CARACTERISTIQUES DE L'APPAREILLAGE UTILISE.

L'appareil de chromatographie que nous avons utilisé est un appareil HEWLETT PACKARD 5706, celui-ci comprend - deux détecteur à ionisation de flamme et deux détecteurs à catharomètre.

- un four dans lequel peuvent être placées deux colonnes.
- la colonne utilisée est une colonne en APIEZON L réparti sur du chromosorb 80-100, sa longueur est de 2,44mètres, son diamètre interieur 4mm et son diamètre exterieur est de 6mm;

Avant d'utiliser cette colonne nous l'avons d'abord conditionnée pendant 24 heures à une temperature de 100°C et un débit de 20 ml/mn d'azote.

Sa temperature minimale d'utilisation est de 50°C, tandis que sa temperature maximale d'utilisation est de 300°C. Le taux d'imprégnation de cette colonne est de 20%

- Le gaz vecteur utilisé est de l'azote.

##### IV 2-RECHERCHE DES CONDITIONS DE TRAVAIL.

Avant de commencer à injecter les fractions pétrolières, nous avons d'abord essayé de trouver les meilleurs conditions de travail en faisant varier le débit et la temperature, pour une quantité injectée donnée sur la colonne APIEZON L.

Nous injectons en premier lieu les hydrocarbures purs connus; l'optimisation dépend des paramètres suivants

- la colonne ( phase stationnaire).
- débit du gaz vecteur.
- temperature de colonne
- la quantité injectée : car il y a une limite à partir de laquelle la colonne se sature.

Une fois que nous avons trouvé les conditions opératoires nous procédons à l'injection des fractions pétrolières dont on veut identifier les constituants.

Il est évident que pour chaque serie de fractions, les conditions opératoires vont changer, de ce fait une nouvelle recherche des conditions opératoires est opérée.

IV 3. ANALYSE QUALITATIVE.

Les composés identifiés par les méthodes des indices de KOVATS sont confirmés par la méthode de l'étalon interne. La méthode de l'étalon interne consiste à injecter le produit avec la fraction. Si l'étalon figure dans celle-ci, nous remarquons que dans le chromatogramme fraction+étalon ; il ya une exaltation du pic soupçonné : ce qui prouve que c'est bien l'hydrocarbure recherché.

Il faut signaler que l'injection de l'étalon interne ne se fait que quand on applique la méthode des indices de KOVATS (6), (7) et les températures de rétention de "KOVATS" Nous allons expliquer cette méthode en prenant comme exemple le pic n° 14 de la fraction 16.

- le pic n° 14 donne un temps de rétention de 170 secondes!
- en se reportant à la courbe des n alcanes injectés dans les mêmes conditions que la fraction n°14 on trouve une température de KOVATS  $T_k = 111,75^\circ\text{C}$ .
- le corps ayant une température la plus approchante est le toluène.
- l'injection du toluène pur (étalon MERCK pour analyse en chromatographie en phase gazeuse) confirme la présence du toluène.

Nous avons résumé dans les tableaux 3 à 9 les conditions opératoires des fractions 16 à 42 en donnant les temps de rétention de chaque pic ainsi que les températures de KOVATS correspondantes. Nous donnons les chromatogrammes des fractions : 16, 26, 33, 36, et 42 qui englobent tous les pics repérés (figures : 3, 4, 5, 6, 7)!

Les 140 hydrocarbures identifiés avec ou sans la méthode de l'étalon interne sont donnés dans les tableaux 10 à 16 ; nous donnons de même leur température d'ébullition, leur densité et leur masse moléculaire (8), (9), (10)!

Les hydrocarbures portant l'astérisque ne sont pas confirmés par des étalons de référence (le laboratoire n'en disposant pas). Nous verrons que les suppositions faites ne cadrent pas toujours avec les valeurs trouvées par d'autres méthodes!

FRACTIONS : 16 - 17 - 18 - 19 - 20

$T^{\circ}$  colonne =  $60^{\circ}\text{C}$  ;  $T^{\text{ure}}$  du detecteur =  $250^{\circ}\text{C}$

$T^{\text{ure}}$  de la chambre d'injection =  $200^{\circ}\text{C}$

débit du  $\text{N}_2$  =  $25 \text{ ml/mn}$  ; vitesse du papier =  $0,5 \text{ inch/mn}$ .

quantité injectée =  $0,2 \mu\text{l}$ .

Tableau 3.

n° Pic	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
d'r (mm)	22	29	31,5	34	36	40	43	49,5	57,5	65,5	69,5	74
log d'r	1,34	1,46	1,49	1,53	1,55	1,60	1,63	1,69	1,75	1,81	1,84	1,86
I	694	725	732	742	747	760	767	782	798	813	820	825
T(°C)	96,5	105,75	107,5	110,25	111,75	115	117	120,75	125	129	131	132,5
t'r (sec)	103	137	149	160	170	189	203	234	271	309	328	349
n° Pic	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32 <sub>x</sub>	33	34
d'r (mm)	83	90,5	94	101	109,5	117,5	130	142	168	179	189	200
log d'r	1,91	1,95	1,97	2,0	2,03	2,07	2,11	2,15	2,22	2,25	2,27	2,30
I	838	848	853	861	869	879	889	900	917	925	930	938
T(°C)	135,75	138	139,5	141,5	143,25	144,75	148,25	150,82	155	156,75	158	159,75
t'r (sec)	392	427	444	477	517	555	614	671	794	845	893	945
n° Pic	35	36	37	38	39	40	41	42				
d'r (mm)	219,5	234	248	263	290	303,5	341	360				
log d'r	2,34	2,36	2,39	2,41	2,46	2,48	2,53	2,55				
I	948	953	961	966	978	983	996	1000				
T(°C)	162	163,25	165	166,25	169	170,25	173,25	174,1				
t'r (sec)	1037	1105	1171	1242	1370	1434	1611	1700				

Fraction n° 16 du pic n° 11 au pic n° 32 -  
 " n° 17 " " n° 11 au pic n° 33 -  
 " n° 18 " " n° 11 " " n° 35 -  
 " n° 19 " " n° 16 au pic 37 -  
 " " 20 du pic n° 19 au pic 42 -

# FRACTIONS : 21 - 22 - 23 - 24 - 25

T<sub>ure</sub> colonne = 60°C ; T<sub>ure</sub> detecteur = 250°C

T<sub>ure</sub> de la chambre d'injection = 200°C

débit de N<sub>2</sub> = 30 ml/mn ; vitesse du papier = 0,25 inch/mn.

quantité injectée 0,2 µl.

Tableau 4.

n° pic	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
d <sub>r</sub> (mm)	25	28,5	30	32	36	—	39,5	43	47	51	57,5	63,5	67,5	74,5	81,5
log d <sub>r</sub>	1,39	1,45	1,47	1,50	1,55	—	1,59	1,63	1,67	1,70	1,75	1,80	1,82	1,87	1,91
I	800	815	820	827	840	—	850	859	870	877	889	902	907	920	930
T(°C)	125,7	129,75	131	132,75	136,5	138	138,75	140,75	143,5	145,25	148,25	151,5	152,75	155,75	158
t <sub>r</sub> (se)	236	269	283	302	340	—	373	406	444	482	543	600	638	704	770
n° pic	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
d <sub>r</sub> (mm)	87	91	99,5	107	110	119	128,5	135,5	147,5	158,5	160,5	181,5	188	205,5	220
log d <sub>r</sub>	1,93	1,95	1,99	2,02	2,04	2,07	2,10	2,13	2,16	2,20	2,205	2,25	2,27	2,31	2,34
I	935	940	950	958	962	970	977	985	992	1003	1004	1016	1021	1031	1038
T(°C)	159,5	160,75	163	164,75	165,75	167,5	169	170,75	172	174,5	175	177,5	178,75	180,75	182,5
t <sub>r</sub> (se)	822	859	940	1011	1039	1124	1214	1280	1393	1497	1516	1715	1776	1941	2078
n° pic	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58					
d <sub>r</sub> (mm)	240	248	260	271	284,5	298	309,5	323,5	339	377,5					
log d <sub>r</sub>	2,38	2,39	2,41	2,43	2,45	2,47	2,49	2,50	2,53	2,57					
I	1048	1051	1056	1061	1066	1071	1078	1080	1086	1096					
T(°C)	184,25	185	186	187	188	189	190	190,75	192	193,5					
t <sub>r</sub> (se)	2268	2343	2456	2560	2688	2816	2924	3056	3203	3567					

Fraction	n° 21	du pic	n° 19	au pic	45
"	n° 22	" "	n° 19	" "	47
"	n° 23	" "	n° 25	" "	51
"	n° 24	" "	n° 25	" "	54
"	n° 25	du pic	n° 25	au pic	58.

FRACTIONS : 26 27 - 28 - 29 Tableau 5.

T<sup>ure</sup> de colonne: 90°C ; T<sup>ure</sup> det = 250°C ; T<sup>ure</sup> chambre d'inje: 200°C  
 débit de N<sub>2</sub> = 30 ml/mn ; vitesse papier : 0,25 inch / mn ; q<sup>te</sup> injecté = 0,2 µl

n° Pic	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41
d <sub>r</sub> '(mm)	17,5	19,5	20,5	22,5	24	—	27	29	31	36,5	39,5	44,5
log d <sub>r</sub> '	1,24	1,29	1,31	1,35	1,38	—	1,43	1,46	1,49	1,56	1,59	1,64
I	900	914	920	931	940	—	954	963	972	992	1000	1015
T(°C)	150,82	154	155,5	158	160,25	160,75	163,5	165,75	167,75	172	174,1	177
t <sub>r</sub> '(sec)	165	184	193	212	226	—	255	274	293	345	373	420
n° Pic	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53
d <sub>r</sub> '(mm)	51	57,5	62,5	64,5	68,5	75	81,5	88	98	102	108,5	115
log d <sub>r</sub> '	1,70	1,76	1,79	1,81	1,83	1,87	1,91	1,94	1,99	2	2,03	2,06
I	1033	1050	1059	1064	1070	1082	1094	1102	1118	1120	1129	1138
T(°C)	181,25	184,5	186,5	187,5	188,5	191	193,5	195	198,5	199	200,75	202,5
t <sub>r</sub> '(sec)	482	543	590	609	647	708	770	831	926	963	1025	1086
n° Pic	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65
d <sub>r</sub> '(mm)	123,5	136,5	147,5	150,5	161	168,5	187	192	202	210,5	226,5	233
log d <sub>r</sub> '	2,09	2,13	2,16	2,17	2,20	2,22	2,27	2,28	2,30	2,32	2,35	2,36
I	1146	1158	1167	1170	1179	1184	1200	1202	1208	1214	1223	1226
T(°C)	204	206,5	208,25	209	210,25	211,5	214,5	215	216	217,25	219	219,5
t <sub>r</sub> '(sec)	1167	1289	1393	1422	1521	1592	1767	1814	1908	1989	2140	2201
n° Pic	66	67	68	69	70	71	72	73	74			
d <sub>r</sub> '(mm)	249,5	265	283	297,5	309,5	333	359	394	435			
log d <sub>r</sub> '	2,39	2,42	2,45	2,47	2,49	2,52	2,55	2,59	2,63			
I	1235	1243	1252	1258	1264	1272	1282	1294	1305			
T(°C)	221,5	223,25	224,75	226	227	228,5	230,5	233	235			
t <sub>r</sub> '(sec)	2357	2504	2674	2811	2924	3146	3392	3723	4110			

FRACTION n° 26 du pic n° 30 au pic n° 56  
 n° 27 " " n° 34 " " n° 61  
 n° 28 " " n° 39 " " n° 68  
 n° 29 " " n° 39 " " n° 74

FRACTIONS n° 30, 31 et 32

Tableau 6.

T<sub>ure</sub> colonne : 120°C ; Temp. du detect. = 250°C  
 T<sub>ure</sub> ch. Injection : 300°C ; quantité injectée : 0,2 µl.  
 débit gaz vecteur : 30 ml/mn ; vitesse du papier = 0,25 inch/mn.

n° Pic	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53
d <sub>r</sub> '(mm)	13	14,5	—	—	—	—	19,5	20,5	23,5	25	26,5	28,5	31	33
log d <sub>r</sub> '	1,11	1,16	—	—	—	—	1,29	1,31	1,37	1,39	1,42	1,45	1,49	1,51
I	1003	1020	—	—	—	—	1066	1072	1092	1100	1110	1120	1134	1141
T(°C)	174,5	178,5	181,25	184,5	186,5	187,5	188	189	193	194,5	196,5	198,5	204,5	203
t <sub>r</sub> '(sec)	123	137	—	—	—	—	184	193	222	236	250	269	293	312
n° Pic	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67
d <sub>r</sub> '(mm)	34,5	37	39	—	43	—	—	49,5	53,5	—	—	59	62,5	—
log d <sub>r</sub> '	1,53	1,56	1,59	—	1,63	—	—	1,69	1,72	—	—	1,77	1,79	—
I	1148	1159	1169	—	1182	—	—	1203	1214	—	—	1231	1238	—
T(°C)	204	206,5	208,5	209	211	211,5	214,5	215,25	217,5	217,75	219	220,75	222	223,25
t <sub>r</sub> '(sec)	326	349	368	—	406	—	—	467	505	—	—	557	590	—
n° Pic	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81
d <sub>r</sub> '(mm)	66,5	73	—	76	80,5	95	99,5	105	110,5	119	127,5	135,5	144,5	157,5
log d <sub>r</sub> '	1,82	1,86	—	1,88	1,90	1,97	1,99	2,02	2,04	2,07	2,10	2,13	2,15	2,19
I	1249	1263	—	1270	1277	1300	1308	1318	1326	1336	1346	1357	1364	1378
T(°C)	224,25	227	227,75	228,5	230	234	235,5	237,5	239	240,75	242,5	244,25	245,5	248
t <sub>r</sub> '(sec)	628	689	—	718	760	897	940	992	1044	1124	1204	1280	1365	1488
n° Pic	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92			
d <sub>r</sub> '(mm)	165,5	184,5	194	210	221,5	237	248	262,5	286,5	314	337			
log d <sub>r</sub> '	2,21	2,26	2,28	2,32	2,34	2,37	2,39	2,41	2,45	2,49	2,52			
I	1385	1402	1410	1423	1431	1441	1448	1455	1468	1483	1494			
T(°C)	249,25	252,5	253,75	256	257,25	259	260	261,75	263,5	266	268			
t <sub>r</sub> '(sec)	1563	1743	1833	1984	2093	2239	2343	2480	2707	2967	3184			

Fraction n° 30 du pic n° 40 au pic n° 81  
 " 31 " n° 40 " " n° 87  
 " 32 " n° 49 " " n° 92

FRACTIONS n° : 33, 34 et 35 Tableau 7.

T<sub>ure</sub> de colonne : 140°C  
 débit de N<sub>2</sub> = 30 ml/mn  
 q<sup>in</sup> injectée = 0,12 µl

T<sub>ure</sub> détecteur = 250°C ; T<sub>ure</sub> ch.I = 300°C  
 ; vitesse du papier = 0,25 inch/mn.  
 ; p<sub>e</sub> = 2,6 bars.

n° pic	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63
d <sub>r</sub> '(mm)	10,5	—	—	13	14,5	—	—	17	—	18,5	—	—	21	23	—
log d <sub>r</sub> '	1,02	—	—	1,11	1,16	—	—	1,23	—	1,26	—	—	1,32	1,36	—
I	1064	—	—	1098	1118	—	—	1148	—	1157	—	—	1180	1196	—
T(°C)	194	196,5	198,5	200	203,5	204	206,5	208,5	209	210,25	211,5	214,5	214	217	217,75
t <sub>r</sub> '(sec)	99	—	—	123	137	—	—	160	—	175	—	—	198	217	—
n° pic	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78
d <sub>r</sub> '(mm)	—	26,5	—	—	29	31,5	—	33	36,5	41,5	—	47,5	50,5	—	54,5
log d <sub>r</sub> '	—	1,42	—	—	1,46	1,49	—	1,51	1,56	1,61	—	1,67	1,70	—	1,73
I	—	1219	—	—	1235	1248	—	1254	1274	1294	—	1317	1329	—	1340
T(°C)	219	221,25	222	223,25	224	226,25	227	227,75	230,75	234,25	235	238	240,25	240,75	242
t <sub>r</sub> '(sec)	—	250	—	—	274	297	—	312	345	392	—	449	477	—	515
n° pic	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93
d <sub>r</sub> '(mm)	57	61,5	66,5	—	74,5	80,5	86	—	95	102	109	110,5	118	127,5	136,5
log d <sub>r</sub> '	1,75	1,78	1,82	—	1,87	1,90	1,93	—	1,97	2,0	2,03	2,04	2,07	2,10	2,13
I	1348	1360	1376	—	1396	1407	1419	—	1435	1447	1458	1463	1474	1486	1500
T(°C)	243,5	245,75	248,5	249,25	252	254	256	257,25	259	261	263	264,25	266	268	270,5
t <sub>r</sub> '(sec)	538	581	628	—	704	760	812	—	897	963	1030	1044	1115	1204	1289
n° pic	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108
d <sub>r</sub> '(mm)	147,5	153	164,5	171,5	181,5	192	199	211,5	224	237	252	275	291	314	335
log d <sub>r</sub> '	2,16	2,18	2,21	2,23	2,25	2,28	2,29	2,32	2,35	2,37	2,40	2,43	2,46	2,49	2,52
I	1510	1518	1530	1538	1545	1557	1562	1569	1585	1592	1604	1616	1628	1640	1651
T(°C)	272,5	274	276	277,25	278,5	280,25	281	282,25	285	286	288	290	291,75	294	295,75
t <sub>r</sub> '(sec)	1393	1445	1554	1620	1715	1814	1880	1998	2116	2239	2381	2598	2749	2967	3165

Fraction n° 33 du pic n° 49 au pic n° 101  
 " n° 34 " " " 52 au pic n° 105  
 " n° 35 du pic n° 52 au pic n° 108

1  
 Température de colonne: 180°C ; T<sub>ure</sub> du détecteur 300°C  
 T<sub>ure</sub> de la ch. I = 350°C ; débit de N<sub>2</sub> = 25 ml/mn.  
 vitesse du papier: 0,25 inch/mn. P<sub>e</sub> = 2,6 bars

n° pic	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89
d <sub>r</sub> '(mm)	11,5	—	—	—	—	—	16	—	18,5	—	—	—	—	24	25,5
log d <sub>r</sub> '	1,06	—	—	—	—	—	1,20	—	1,26	—	—	—	—	1,138	1,140
I	1305	—	—	—	—	—	1370	—	1396	—	—	—	—	1451	1460
T(°C)	237	240,25	240,75	242	243,5	245,75	248	249,25	252,75	254	256	257,25	259	262	263,5
t <sub>r</sub> '(sec)	108	—	—	—	—	—	151	—	174	—	—	—	—	226	241
n° pic	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104
d <sub>r</sub> '(mm)	—	26,5	28	31	—	—	35	38	—	41,5	43,5	45	—	—	51
log d <sub>r</sub> '	—	1,42	1,44	1,49	—	—	1,54	1,57	—	1,61	1,63	1,65	—	—	1,70
I	—	1470	1480	1500	—	—	1525	1538	—	1557	1566	1576	—	—	1600
T(°C)	264,25	265,5	267	270,5	272,5	274	275	277,25	278,5	280,5	282	283,5	285	286	287,5
t <sub>r</sub> '(sec)	—	250	264	293	—	—	330	359	—	392	411	425	—	—	482
n° pic	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119
d <sub>r</sub> '(mm)	55	59,5	67,5	70,5	77	82,5	90	94,5	99	109,5	115,5	120,5	126	133,5	143
log d <sub>r</sub> '	1,74	1,77	1,83	1,84	1,88	1,91	1,95	1,97	1,99	2,04	2,06	2,08	2,10	2,12	2,15
I	1617	1630	1660	1664	1684	1698	1716	1726	1734	1758	1767	1776	1785	1795	1808
T(°C)	290,25	292,25	296,5	297,75	300,25	302,5	305,5	307	308	311,5	313	314	315	316,5	318
t <sub>r</sub> '(sec)	519	562	637	666	727	779	850	893	935	1034	1091	1138	1190	1261	1351
n° pic	120	121	122	123	124	125	126								
d <sub>r</sub> '(mm)	149,5	157	175	184,5	194	211,5	238								
log d <sub>r</sub> '	2,17	2,19	2,24	2,26	2,28	2,32	2,37								
I	1818	1826	1848	1858	1868	1886	1910								
T(°C)	319,5	320,75	324	325	326,5	329	332								
t <sub>r</sub> '(sec)	1412	1483	1653	1743	1833	1998	2248								

Fraction n° 36 du pic 75 au pic n° 120  
 " n° 37 " " 75 au pic n° 120  
 " n° 38 " " 83 au pic n° 125.  
 " n° 39 " " 83 au pic n° 126.

Température de colonne : 210°C

Température du détecteur : 300°C

" de la chambre d'injection : 350°C

débit du gaz vecteur : 25 ml/mn

quantité injectée : 0,2 µl. de Fraction

vitesse du papier enregistreur : 0,25 inch/mn.

n° Pic	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116
d <sub>r</sub> '(mm)	17,5	—	20,5	—	23	25,5	27	30,5	32	35	—	—
log d <sub>r</sub> '	1,24	—	1,31	—	1,36	1,41	1,43	1,48	1,50	1,54	—	—
I	1604	—	1642	—	1668	1696	1706	1732	1743	1764	—	—
T(°C)	288,25	290,5	294	297,25	298,25	302,5	303,75	307,5	309	312	313	314
t <sub>r</sub> '(sec)	165	—	193	—	217	241	255	288	302,36	331	—	—
n° Pic	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128
d <sub>r</sub> '(mm)	—	41	—	45	48	—	53	56	65	69	74	81
log d <sub>r</sub> '	—	1,61	—	1,65	1,68	—	1,72	1,73	1,81	1,84	1,87	1,91
I	—	1800	—	1822	1839	—	1860	1865	1907	1923	1940	1906
T(°C)	315	317	318	320	322,5	324	325,25	326	331,25	333,75	336	339
t <sub>r</sub> '(sec)	—	387,40	—	425	453	—	501	529	614	652	699	765
n° Pic	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140
d <sub>r</sub> '(mm)	85	88	98,5	104,5	111,5	120	133	145	153,5	163	173	188
log d <sub>r</sub> '	1,93	1,94	1,99	2,02	2,04	2,08	2,12	2,16	2,18	2,21	2,23	2,27
I	1970	1976	2002	2019	2030	2052	2072	2093	2104	2120	2130	2152
T(°C)	340,25	341	345	347,5	349	352	355	358	359,5	361,5	363	366
t <sub>r</sub> '(sec)	803	831	931	987	1053	1134	1256	1370	1450	1540	1634	1776

Fraction n° 40 du pic n° 105 au pic n° 136  
 " n° 41 " " n° 105 " " n° 138  
 " n° 42 " " n° 105 " " n° 140

fraction n°: 16

0,2 µl de fraction + 6 µl d'air

T colonne = 60°C

T détecteur = 250°C

débit de N<sub>2</sub> = 25 ml/mn

P<sub>e</sub> = 2 bars.

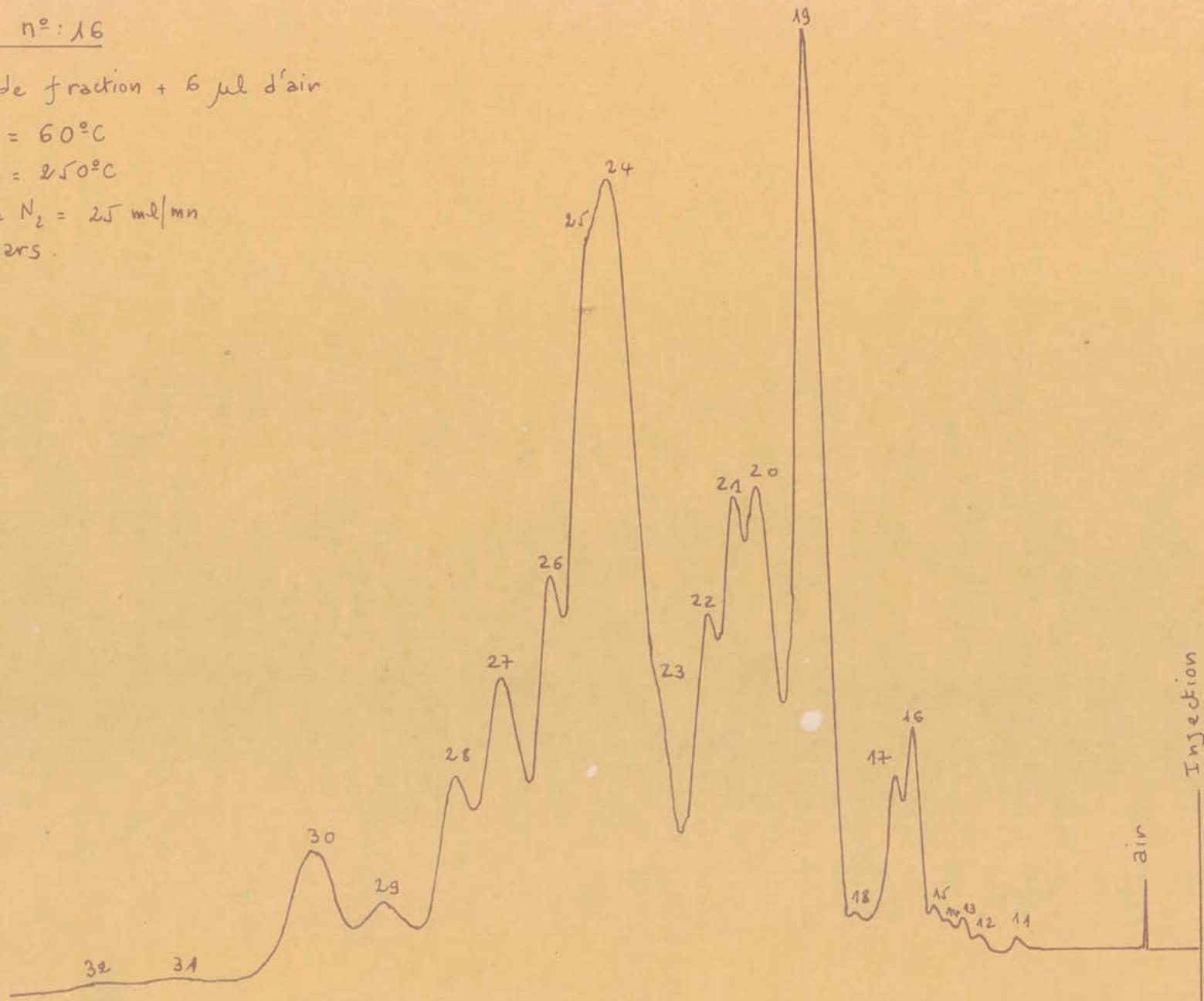


figure 3. \* 17

fraction n°26

0,2 µl de fraction + 3 µl d'air

T colonne : 90°C

T détecteur : 250°C

Débit de N<sub>2</sub> = 30 ml/mn.

P<sub>e</sub> = 2,4 bars.

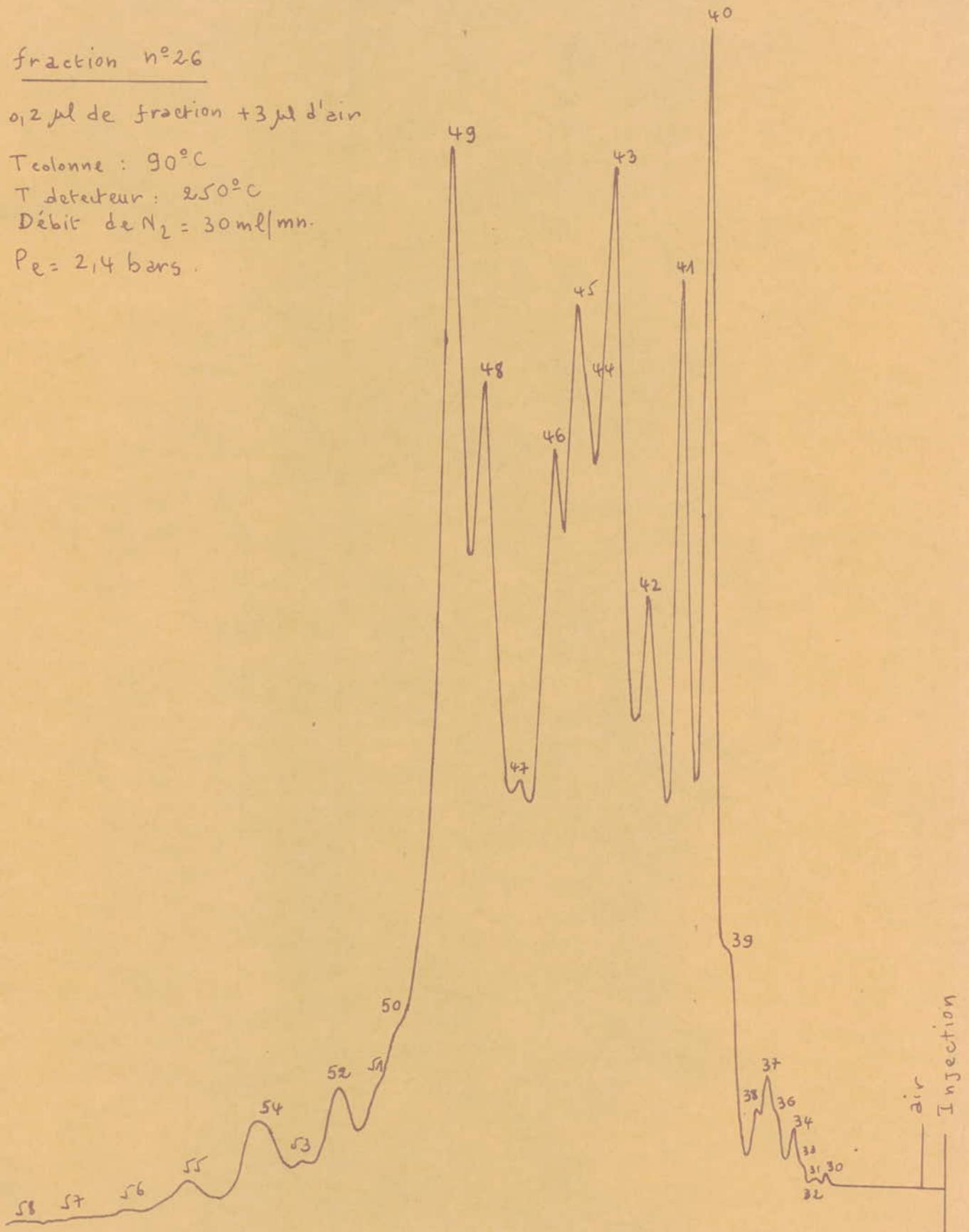


figure 4.

fraction n° 33

0,2 µl de fraction + 3 µl d'air

T colonne : 140°C

T det : 250°C

Débit de N<sub>2</sub> = 30 ml/min.

P<sub>e</sub> = 2,6 bars.

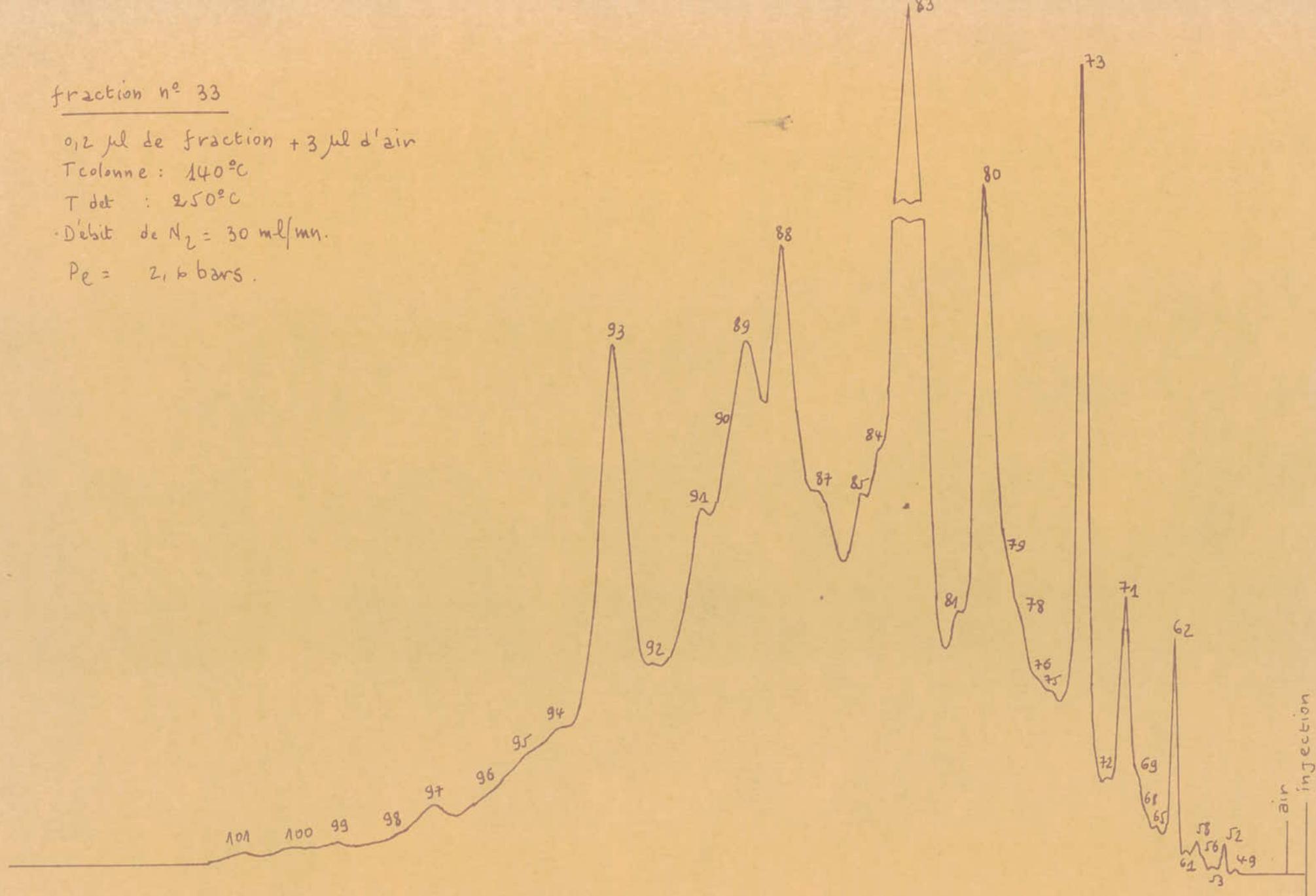


figure 5.

fraction n° 36

0,2 ml de fraction + 3 ml d'air

T colonne : 180°C

T détecteur : 300°C.

Débit de N<sub>2</sub> = 25 ml/min

P<sub>e</sub> = 3 bars.

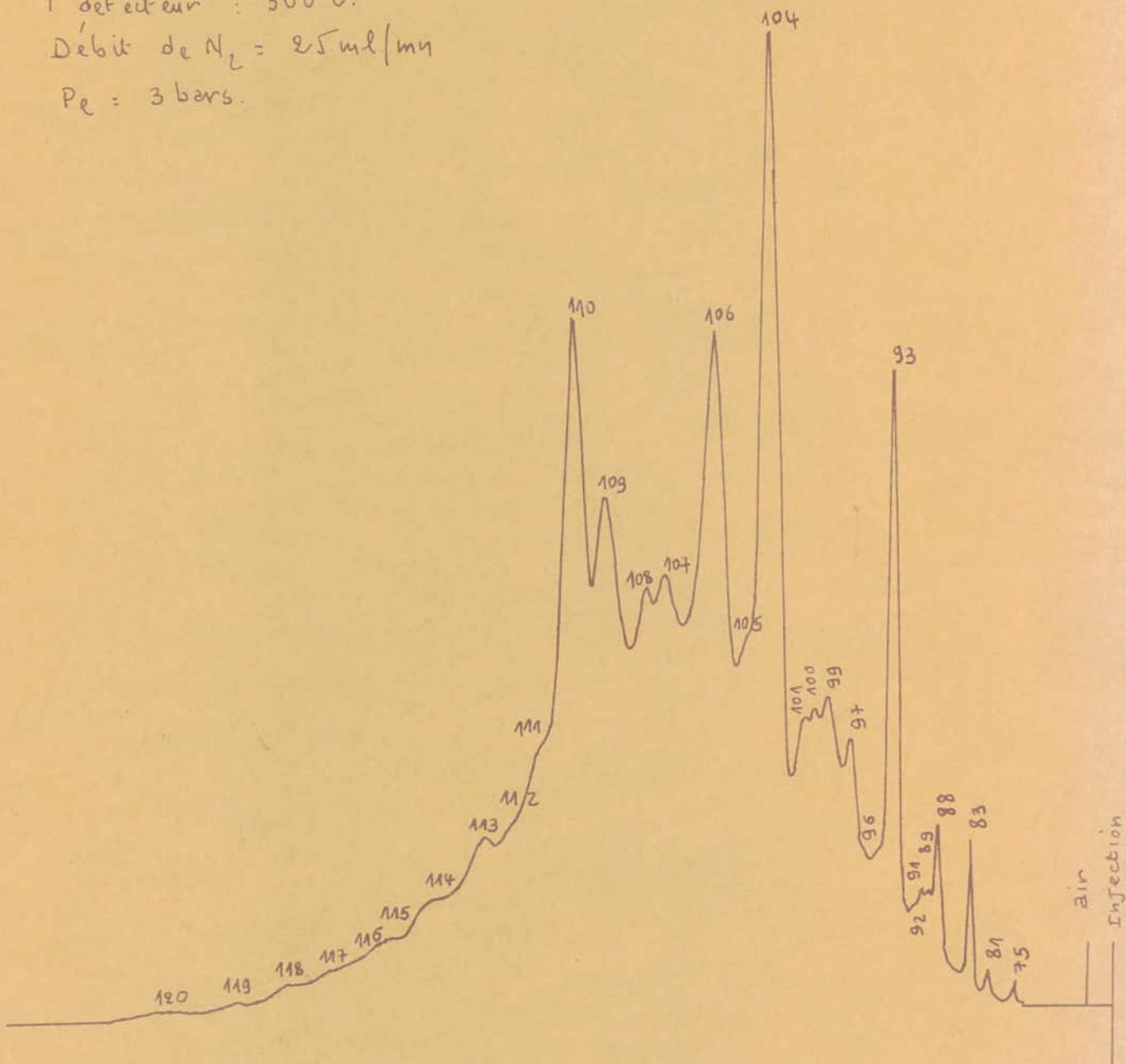


figure 6.

fraction n° 42

0,2 µl de Fraction + 3 µl d'air

T colonne = 210°C

T det = 350°C

D écart de N<sub>2</sub> = 25 ml/min.

P<sub>e</sub> = 3 bars

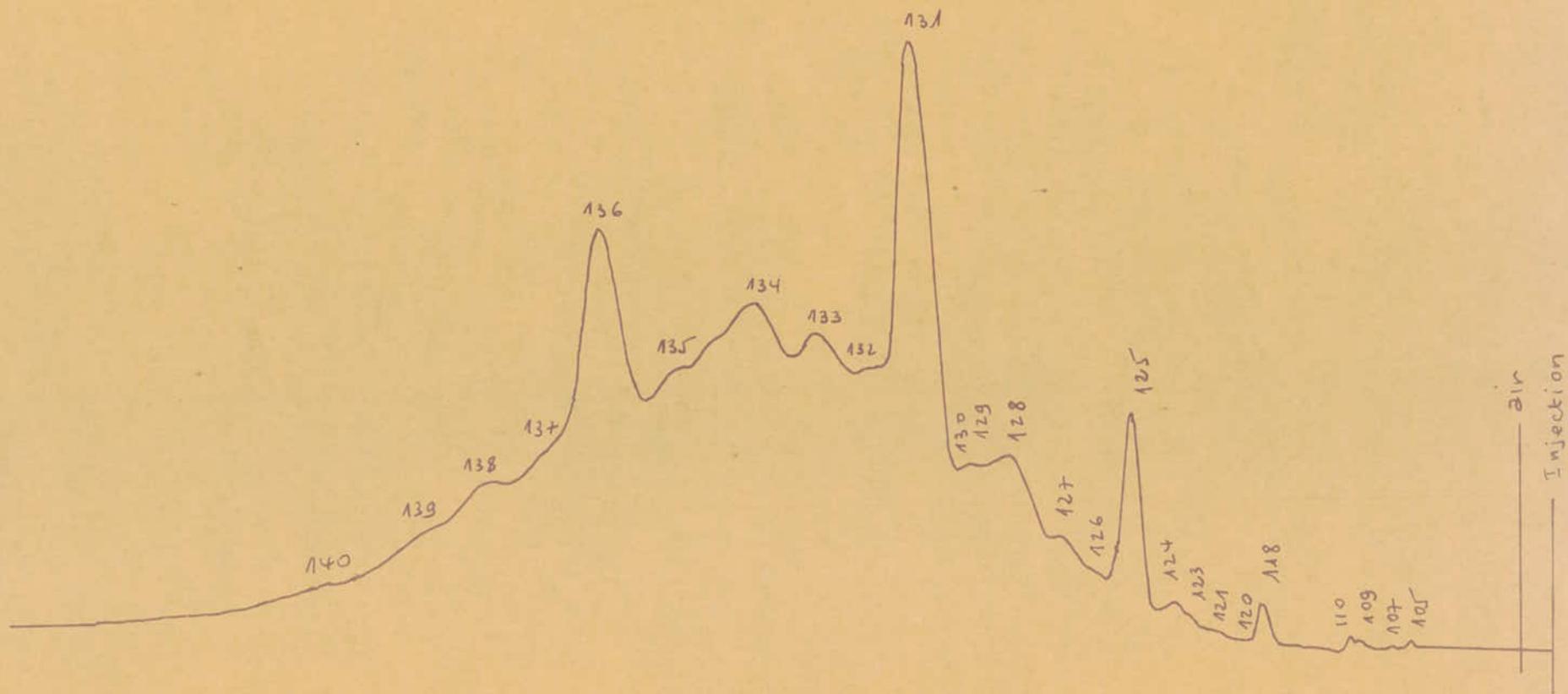


figure 7.

LISTE DES HYDROCARBURES IDENTIFIES LORS DE

L'ANALYSE QUALITATIVE DES FRACTIONS 16 à 42

N°pic	composé	Téb (°C)	P.M	d à 20°C
11	n- heptane	98,4	100,21	0,684
12	1,1,3 trimecyclopentane*	104,895	112,216	0,748
	(ou ethylcyclopentane)	103,467	98,189	0,766
13	methylcyclohexane	100,934	98,189	0,769
14	Toluène.	110,63	92,14	0,867
15	2,3,4 trimethylpentane.	113,5	114,23	0,719
16	2,3,3 trimethylpentane	114,80	114,23	0,726
17	2 methyl heptane ou	117,7	114,23	0,698
	( 3,4 dimethylhexane)	117,7	114,23	0,719
18	1, cis 2, cis 3 trans tri- mecyclopentane	123	112,216	0,779
19	n- octane	125,7	114,23	0,703
20	iso propyl cyclo pentane*	126,42	112,22	0,776
	(ou ethylcyclohexane)	(130,4)	(114,23)	(0,784)
21	tetramecyclopentane *	130,0	126,24	0,767
22	N- propyl cyclopentane	130,961	112,216	0,776
23	cis 1,2 dimecyclohexane	129,739	112,216	0,796
24	ethyl benzène	136,20	106,17	0,867
25	1,1,3 trimecyclohexane	136,64	126,24	0,779
26	phenylacetyléne	129,48	102,136	0,729
27	styrène	145,16	104,16	0,906

\* les hydrocarbures marqués d'une asterisque sont ceux qui n'ont pas été identifiés de façon certaine faute d'échantillon pur correspondant

N° Pic	COMPOSÉ	T <sub>éb</sub> (°C)	P.M	d <sub>a</sub> 20°C
28	o. xylène	144,43	106,17	0,880
29	2,2-diméthyléthane*	147,0	142,29	0,734
30	n-nonane	150,82	128,26	0,718
31	2,3,6-triméthylheptane*	156	142,286	0,734
32	N-butylcyclopentane*	156,62	126,243	0,784
33	cyclooctane	151,16	112,216	0,836
34	3,4-diméthyl-3-éthoxyhexane*	162,1°C	142,286	0,759
35	n-propylbenzène	159,241	120,195	0,862
36	4-Me-3-éthylheptane*	163	142,286	0,750
37	mesitylène	164,743	120,195	0,865
38	méthylstyrène	165,5	118,179	0,909
39	tert-butylbenzène*	169,148	134,222	0,866
40	isobutylcyclohexane*	171,290	140,270	0,796
41	butylbenzène	172,789	134,222	0,853
42	n-décane	174	142,286	0,730
43	1,3-diéthylcyclohexane	174	140	0,800
44	1-Me-3-isopropylbenzène*	175,08	134,222	0,861
45	1-Me-4-isopropylbenzène*	177,13	134,222	0,857
46	cyclononane*	178,40	126,243	0,850
47	n-pentylcyclopentane*	180,5	140,270	0,791
48	n-butylcyclohexane*	180,981	140,270	0,799

\* les hydrocarbures marqués d'une astérisque sont ceux qui n'ont pas été identifiés de façon certaine faute d'échantillon pur correspondant

Tableau 11

N°Pic	composé	T <sub>éb</sub> (°C)	P.M	d à 20°C
49	n-butylbenzène	183,305	134,222	0,860
50	1-Me-2 propylbenzène*	184,97	134,222	0,873
51	1,4 dime-2 etbenzène*	186,87	134,222	0,877
52	Trans-decahydronaphtalène*	187,31	138,254	0,869
53	1,3 dime-4 ethylbenzène*	188,24	134,222	0,876
54	Tert Amylbenzène	189	148,25	0,867
55	n-pentylbenzène	205,3	148,25	0,858
56	3 phenylheptane	190,5	148,25	0,865
57	2-Me-2,3 dihydroindène*	191,4	132,206	0,944
58	undecane normal	194,5	156,31	0,741
	(ou 1,2 dime-3 - etbenzène*)	193,95	134,222	0,892
59	tetra Me 2,4,5,7 octane*	208	170,33	0,571
60	Dodecane normal	214,5	170,34	0,751
61	1,3,5 triethylbenzène*	215	162,28	0,861
62	cyclopentylcyclohexane	215,1	152,28	0,875
63	naphtalène *	218	128	1,010
64	1,2,4 triethylbenzène*	217,5	162,28	0,873
65	phenylcyclopentane*	219	146,24	0,946
66	hexylcyclohexane *	221	168	0,806
67	1,1 diphenylpentane	223,25	307,89	0,965
68	1 phenylhexane	227	162,28	0,861.
69	heptylcyclopentane*	223	168	0,800

les hydrocarbures marqués d'une astérisque sont ceux qui n'ont pas été identifiés de façon certaine faute d'échantillon pur correspondant.

Tableau 12

N° Pic	composé	T <sub>éb</sub> (°C)	P.M.	d <sub>20</sub> <sup>20</sup>
70	1,5 - diphenyl pentane *	227,5°C	330,6	0,981
71	pentamethyl benzène *	232	148,25	0,917
72	N - Heptyl cyclohexane	235	182,34	0,812
73	Tri decane normal	234	184,37	0,857
74	phenyl cyclohexane	239	160,25	0,944
75	2 - methyl naphthaléne *	241,05	142,20	1,005
76	1 - methyl naphthaléne *	244,64	142,20	1,020
77	1,2,4,5 tetra ethyl benzène *	250	190,33	0,878
78	Di cyclo methane *	251	180,32	0,888
79	n - octyl cyclopentane *	243,5	182,34	0,8088
80	1 - phenyl heptane	246	178,29	0,860
81	2 - methyl biphenyl *	255,3	168,24	1,010
82	2,2' - dimethyl biphenyl *	256	182,27	0,992
83	Tetradecane normal	252,5	198,40	0,765
84	Diphenyl *	256,1	154,21	0,992
85	2 - ethyl - naphthaléne *	257,9	156,23	0,991
86	1 - ethyl - naphthaléne *	258,67	156,23	1,008
87	N - octyl cyclohexane	254	196,36	0,817
88	1 methyl - 4 - heptyl benzène *	261	190	0,859
89	Hexamethyl benzène	265	162,26	1,06.

Les hydrocarbures marqués d'une asterisque sont ceux qui n'ont pas été identifiés de façon certaine faute d'échantillon par correspondant.

Tableau 13.

N°Pic	composé	T <sub>éb</sub> (°C)	P.M.	d <sub>à 20°C</sub>
90	4 - methylbiphenyl*	267	168,24	1,015
91	n - octyl cyclohexane *	263,61	196,36	0,817
92	3 - methylbiphenyl*	272,7°C	168,24	1,018
93	n - pentadecane	270,5	212,41	0,770
94	2,4' - dimethylbiphenyl*	273	182,27	0,992
95	pentaethylbenzène*	277	218,39	0,898
96	1,1,2,2 tetraphenylethane*	277,2	334,47	1,015
97	3,3' dimethylbiphenyl*	280,3	182,27	0,999
98	4 benzylbiphenyl*	285	244,34	1,17
99	n - nonylcyclohexane	281,5	210,39	0,820
100	2 - benzylbiphenyl*	283	244,34	0,981
101	phenyl nonane	282	204,34	0,859
102	1,1 - diphenylethane*	286	182,27	0,999
103	n - Hexadécane	287,5	226,23	0,774
104	1,6 dime - 4 isopropyl naph- talène*	291	198,31	0,972
105	4,4' - dimethylbiphenyl*	295	182,27	0,917
106	1 - benzyl - 4 ethyl*	297	196,30	0,977
107	1,1 diphenyl pentane*	307,89	224,35	0,965
108	hexaethylbenzène*	298	246,44	0,830
109	n decylbenzène	297,88	218,37	0,859

les hydrocarbures marqués d'une asterisque sont ceux qui n'ont pas été identifiés de façon certaine faute d'échantillon pur correspondant.

Tableau 14.

N°PIC	composé	T <sub>eb</sub> (°C)	P.M	d à 20°C
110	n-heptadecane	303	240,48	0,775
111	2 n-butyl naphthalène *	310	184,27	0,969
112	n-dodecylcyclopentane*	311,22	238,44	0,819
113	n-undecylbenzène *	313,22	232,39	0,859
114	n-undecylcyclohexane*	314	238,44	0,824
115	2 n-pentyl naphthalène*	315	198,29	0,960
116	1,1 diphenylhexane*	321,02	238,36	0,960
117	1 n-Hexyl naphthalène *	322	212,32	0,961
118	n-octadecane	317	254,50	0,775
119	2 n-Hexyl naphthalène *	323,88	212,32	0,952
120	n-tridecylcyclopentane*	325,88	238,44	0,819
121	N dodecylcyclohexane	326	252,47	0,825
122	n-dodecylbenzène	327,61	246,42	0,859
123	1,5 diphenylpentane*	330,6	224,35	0,981
124	phenyl dodecane	327,61	246,42	0,859
125	n-nonadécane	330,61	268,51	0,789
126	1,1 diphenylheptane *	333,88	252,38	0,953
127	1 phenyl naphthalène *	334	204,28	1,096
128	1 n-Heptyl naphthalène *	339	266,35	0,953
129	n-tetradecylcyclopentane*	340	266,49	0,823
130	n-Tridecylbenzène *	341,27	260,45	0,858

les hydrocarbures marqués d'une asterisque sont ceux qui n'ont pas été identifiés de façon certaine, faute d'échantillon pur.

Tableau 15

N°pic	composé	Téb(°C)	P.M.	d à 20°C
131	n-eicosane*	345	282,54	0,788
132	1,1,2 triphenyl ethane*	348	258,37	1,014
133	$\alpha$ -Benzyl naphthalène*	350	218,30	1,166
134	n-tetra decyl benzène*	353,88	274,47	0,858
135	n-tetra decyl cyclohexane*	355	280,52	0,829
136	1,1,2,2 tetraphenylethane*	358	334,47	1,015
137	n-Heneicosane*	359,5	296,56	0,7784
138	1,1 diphenyl nonane*	361,5	280,44	0,941
139	n-penta decyl cyclohexane*	363	294,55	0,830
140	n-Hexa decyl cyclopentane*	366,11	294,55	0,826

les hydrocarbures marqués d'une asterisque sont ceux qui n'ont pas été identifiés de façon certaine, faute d'échantillon pur.

Tableau 16.

## EXPLOITATION DES RESULTATS./

Plusieurs remarques sont à faire :

- Sur les 140 hydrocarbures proposés, 65 sont identifiés de façon certaine.
- Pour les fractions de 16 à 27 nous avons pu identifier un nombre important d'hydrocarbures car nous avons les hydrocarbures étalons.
- Pour les fractions de 27 à 42 la plupart des hydrocarbures sont déterminés seulement à partir des températures de KOVATS. En fait ; comme nous allons le voir par la suite, les fractions de fin de distillation accusent de grandes différences avec la méthode n.d. P.A. dans le calcul des pourcentages de chaque famille d'hydrocarbure.
- La plupart des hydrocarbures de la fin sont d'après cette identification des aromatiques : ceci du fait de la valeur élevée des indices de réfraction pour les aromatiques (valeurs expérimentales); certains hydrocarbures diffèrent de la température de KOVATS quelque fois de 5° à 10°C.
- Il est possible que la méthode des indices de KOVATS ne soit pas aussi valable dans le cas des aromatiques, et dans le cas de fractions lourdes, l'écart entre la valeur expérimentale et la valeur réelle allant en s'agrandissant au fur et à mesure que la température d'ébullition augmente.
- Une tentative pour "situer" la fraction pétrolière a été faite par le calcul du KUOP à partir de la chromatographie en phase gazeuse et le KUOP expérimental à partir des données expérimentales.

Cette courbe (17) sera commentée dans le chapitre analyse quantitative.

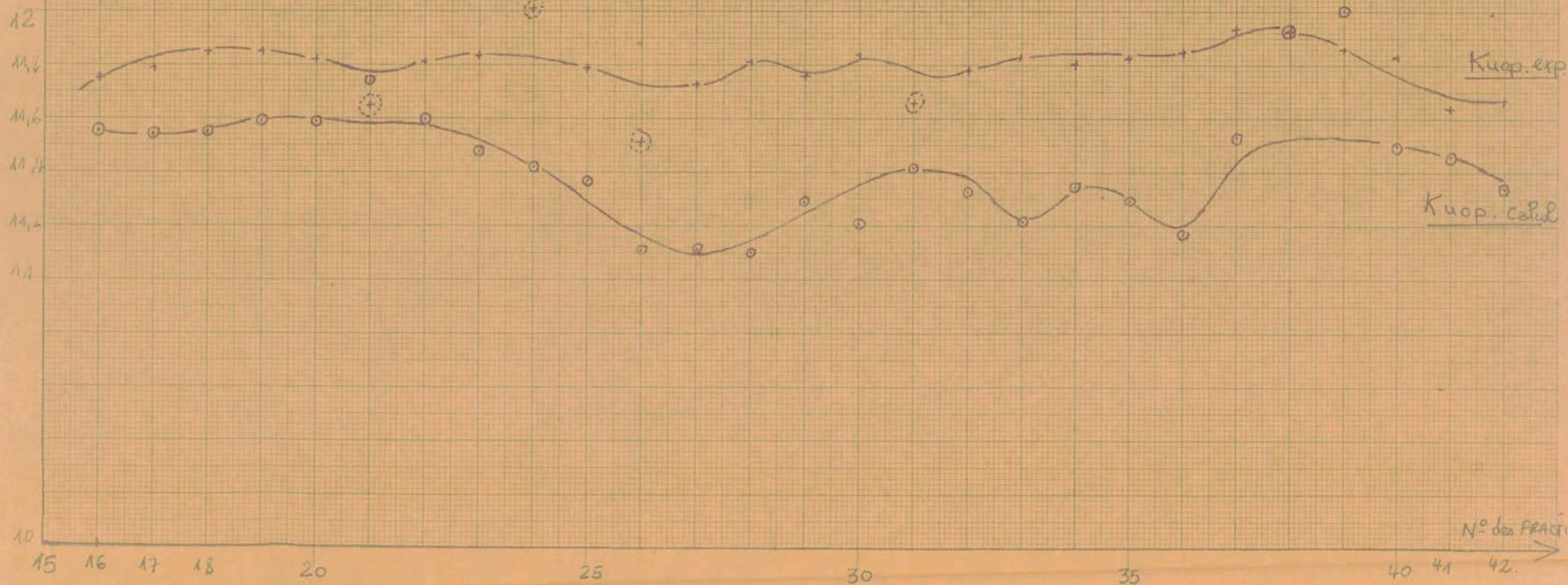
- La colonne utilisée (APIEZON L sur chromosorb AW DMCS) a été utilisée dans les conditions de séparations optimum (température basse, combinée à un débit moyen : minimum de la H.E.P.T.)

Cette colonne nous a permis de séparer les pics les plus importants ; certains pics ne sont pas séparés, mais la propriété moyenne de la coupe ne s'en trouve pas perturbée (faible concentration).

- Il est possible de séparer tous les pics, en utilisant un détecteur à ionisation de flamme (sensibilité plus élevée) et une colonne capillaire.

$\Delta K_{uop}$

Kuop en fonction en fonction des n° des fractions



COURBE 17

Les essais que nous avons faits dans les deux cas : détecteur à ionisation de flamme et colonnes capillaires avec comme phase pour l'une l'OV 30, pour l'autre l'OV101 ne nous ont pas paru concluants.

- Enfin la distillation du pétrole brut (5) donne 46 coupes, les 4 dernières n'ont pas pu être analysées par chromatographie en phase gazeuse, nous pensons aborder cette analyse par chromatographie en phase liquide.

#### IV.4 ANALYSE QUANTITATIVE/

Une fois que nous avons tenté d'identifier la majorité des pics présents dans les coupes dont le but de retrouver les propriétés globales de la fraction ( $d, MM, tMAV$ ) et les comparer à l'expérience ; nous avons procédé au calcul du pourcentage de chaque hydrocarbure présent dans la coupe ; ceci en faisant deux hypothèses très importantes et malheureusement pas toujours vérifiées :

- la concentration de chaque constituant dans la fraction est donnée en pourcentage poids.
- tous les hydrocarbures "répondent" de la même façon quand ils passent sur le détecteur.

Pour cela nous avons utilisé un calculateur intégrateur HEWLETT PACKARD 3380A qui nous a permis de mesurer par la méthode des "Aréa %" (tangente verticale) le pourcentage de chaque famille, ces résultats sont portés dans les tableaux 18 à 22 :

#### Remarque/

La méthode de la tangente verticale "escamote" dans certains cas, des pics mal séparés, nous avons dû corriger cet inconvénient en tenant compte de ce pic.

Connaissant le pourcentage poids ( $X_i$ ) de chaque hydrocarbure dans une fraction donnée ; en supposant que les propriétés : masse moléculaire, densité, température moyenne d'ébullition sont additives, on peut déterminer les propriétés moyennes de la fraction.

$$M_f = \frac{\sum X_i M_i}{\sum X_i}$$
$$D_f = \frac{\sum X_i d_i}{\sum X_i}$$
$$T_f = \frac{\sum X_i t_i}{\sum X_i}$$

POURCENTAGES POIDS

N° FRACTION N° Pic	16	17	18	19	20	21	22	23
11	0,11	0,013	Traces					
12	0,12	0,04	0,005					
13	0,28	0,048	0,009					
14	0,20	0,080	0,003					
15	0,38	0,088	0,009					
16	2,30	0,78	0,25	0,02				
17	2,18	0,81	0,21	0,014				
18	0,40	0,16	0,04	TRACES				
19	17,29	9,25	4,33	1,54	0,49	0,21		
20	7,71	4,09	1,95	0,81	0,11	0,15		
21	6,65	5,92	3,32	1,22	0,43	0,21		
22	5,76	4,82	2,78	1,08	0,23	0,15		
23	6,412	6,05	4,53	TRACES	TRACES	TRACES		
24	12,824	10,10	7,064	TRACES	TRACES	TRACES		
25	12,824	14,10	11,064	12,42	2,02	2,46	0,69	0,20
26	6,55	9,82	5,410	2,20	1,50	1,56	0,18	0,10
27	7,18	11,55	17,56	17,43	16,61	2,41	0,36	0,20
28	4,56	3,93	3,14	2,15	0,81	0,12	0,04	TRACES
29	2,08	4,89	7,17	5,99	4,14	1,48	1,22	0,18
30	4,10	11,65	23,9	37,7	37,34	26,29	10,42	3,15
31	0,07	1,01	3,16	6,84	9,89	TRACES	0,62	0,37
32	0,02	0,73	2,63	2,41	6,37	8,08	3,36	2,25
33		0,07	0,65	3,75	7,91	13,30	3,15	1,50
34			0,79	3,13	9,99	16,45	25,22	9,03
35			0,02	0,31	1,11	8,62	3,15	2,25
36				0,058	0,47	8,24	9,02	4,63
37				0,328	0,35	0,27	1,33	TRACES
38					0,15	0,30	12,05	11,09
39					0,02	1,69	4,45	6,92
40					0,02	1,75	0,11	3,51
41					0,004	1,22	0,05	1,17
42					0,02	0,03	0,08	0,98
43						3	23,3	48,45
44						2	TRACES	TRACES
45						TRACES	0,76	0,085
46							TRACES	0,46
47							0,51	1,54
48								0,97
49								0,39
50								0,23
51								0,15

Tableau 18.

POURCENTAGES      POIDS.

N <sup>o</sup> FRACTION N <sup>o</sup> Pic	24	25	26	27
25	0,002	} TRACES		
26	0,001			
27	0,002			
28	TRACES			
29	0,03			
30	0,92	0,78	0,32	
31	0,10	0,01	0,10	
32	1,35	0,19	TRACES	
33	0,70	0,25	0,01	
34	2,12	1,28	0,14	TRACES
35	0,70	0,17	TRACES	TRACES
36	0,58	0,49	0,06	0,44
37	Traces	TRACES	0,20	0,58
38	3,36	1,81	0,06	0,44
39	1,65	0,44	1,05	0,20
40	1,80	0,78	9,46	1,88
41	1,07	0,98	8,65	2,52
42	1,08	2,15	7,38	2,09
43	53,19	44,99	14,25	6,40
44	TRACES	TRACES	TRACES	TRACES
45	14,88	17,56	10,65	9,14
46	TRACES	TRACES	7,93	6,08
47	4,13	4,34	0,88	2,21
48	6,47	15	15,12	8,85
49	2,25	1,48	15,36	31,63
50	1,35	1,48	2,88	6,39
51	0,90	0,49	1,92	4,21
52	0,90	1,35	0,84	1,86
53	0,27	0,59	0,09	0,46
54	0,18	0,49	0,90	4,54
55		0,29	1,08	1,54
56		0,30	0,65	0,17
57		0,28		2,94
58		1,97		0,49
59				0,49
60				1,96
61				2,45

TABEAU 19.

POURCENTAGES POIDS .

N <sup>o</sup> FRACTION N <sup>o</sup> Pic	28	29	30
39	0,27	TRACES	
40	0,47	0,108	0,07
41	0,49	0,326	0,08
42	0,16	0,217	} TRACES
43	1,50	0,544	
44	TRACES	TRACES	
45	3,05	0,76	
46	1,86	0,544	0,47
47	3,70	0,326	0,31
48	7,41	1,197	0,03
49	25,93	8,70	5,69
50	TRACES	1,85	1,00
51	4,05	TRACES	0,48
52	4,02	1,96	0,20
53	TRACES	TRACES	} TRACES
54	13,43	7,07	
55	8,34	6,96	6,81
56	0,63	2,17	3,47
57	1,91	3,7	TRACES
58	0,63	TRACES	2,26
59	1,28	3,15	} TRACES
60	TRACES	26,55	
61	11,79	TRACES	26,62
62	2,35	2,50	3,09
63	1,08	2,61	} TRACES
64	0,27	2,0	
65	1,36	3,808	3,28
66	TRACES	2,502	0,58
67	2,21	5,22	TRACES
68	0,81	2,39	2,10
69		3,26	15,71
70		2,502	TRACES
71		1,523	1,05
72		1,85	2,10
73		2,50	16,9
74		1,088	1,9
75			0,99
76			TRACES
77			1,57
78			TRACES
79			1,68
80			0,62
81			0,31
82			0,15
83			0,86

Tableau 20.

POURCENTAGES POIDS

N° FRACTION n° pic	31	32	33	34	35	36	37	38	39
40	0,004								
41	0,002								
42	} TRACES								
43									
44									
45									
46	0,10								
47	0,06								
48	TRACES								
49	1,65	0,38	} TRACES						
50	0,23	0,08							
51	0,35	0,08							
52	0,11	} TRACES	0,111	} TRACES	} TRACES				
53	} TRACES					0,111			
54			0,11	0,111					
55	2,43	0,20	} TRACES						
56	1,10	0,13							
57	TRACES	TRACES		} TRACES	} TRACES				
58	0,46	0,13	0,111						
59	} TRACES	} TRACES	} TRACES						
60									
61	13,2	4,78	0,111	} TRACES	} TRACES				
62	1,47	1,59	0,89			0,42	0,26		
63	} TRACES	} TRACES	} TRACES						
64									
65	0,17	1,59	0,334	} TRACES	} TRACES				
66	0,21	0,03							
67	TRACES	TRACES							
68	3,01	1,50	0,111	} TRACES	} TRACES				
69	11,67	3,04	0,445						
70	TRACES	TRACES	TRACES						
71	0,40	0,50	1,335	0,14	0,26				
72	4,02	1,00	1,222	TRACES	TRACES				
73	31,8	26,29	5,784	1,39	0,26				
74	1,36	3,54	TRACES	TRACES	} TRACES				
75	6,83	1,77	1,112	0,28					
76	4,55	3,54	1,001	0,69	0,13	} TRACES	} TRACES		
77	2,37	0,26	1,001	TRACES	TRACES				
78	0,18	0,32	1,001	0,42	0,13				
79	3,63	1,30	1,446	TRACES	TRACES				
80	2,54	6,73	7,341	2,79	0,78	} TRACES	} TRACES		
81	0,72	0,38	1,891	0,97	0,26			0,205	1,39
82	0,36	0,53	TRACES	TRACES	TRACES	TRACES	TRACES		
83	2,71	29,73	19,244	7,53	2,34	0,61	0,46	0,21	0,222
84	0,11	0,71	0,334	1,81	0,26	} TRACES	} TRACES	} TRACES	} TRACES
85	1,04	2,5	3,893	1,25	0,52				
86	0,11	1,79	TRACES	TRACES	TRACES				
87	1,04	1,90	5,339	2,23	1,69				
88		0,81	9,566	7,25	2,48	0,82	1,16	0,21	0,222
89		1,90	10,122	4,46	1,82	0,20	0,233	TRACES	TRACES

Tableau: 21.

POURCENTAGES POIDS

n° FRACTION n° PIC	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42
90	0,54	TRACES	3,35	1,56	TRACES						
91	0,13	7,00	3,347	1,30	0,409	TRACES	TRACES	TRACES			
92	0,13	2,892	1,67	0,91	0,205						
93		9,677	22,73	12,38	4,51	2,56	0,42	0,222			
94		1,557	3,48	2,08							
95		1,78	4,46	1,82	TRACES	TRACES	TRACES				
96		2,336	4,18	TRACES	1,434	0,69					
97		0,667	5,16	5,99	2,45	1,39	0,42				
98		0,556	1,53	4,43	TRACES	TRACES	TRACES				
99		2,222	5,02	6,13	2,66	0,93	0,42	TRACES			
100		1,00	2,93	3,91	2,05	0,69	0,21				
101		0,334	3,07	4,95	4,09	1,39	0,21				
102			1,67	3,65	TRACES	TRACES	TRACES				
103			2,510	22,03							
104			1,39	2,22	13,11	6,53	2,73	1,111			
105			1,81	3,65	3,07	2,09	TRACES	TRACES	0,25	0,21	
106				5,867	13,934	7,46	3,58	1,333	TRACES		
107				2,74	5,532	3,96	1,89	0,888	0,25		
108				3,13	4,92	3,26	1,05	0,888	TRACES	TRACES	
109					9,22	12,12	6,95	3,111	0,25		
110					10,24	13,986	8,63	4,888	0,50	0,21	
111					4,508	4,66	2,31	1,333	0,50	0,21	TRACES
112					3,073	3,49	2,73	0,888	0,25	0,21	
113					3,28	6,52	4,21	2,222	0,25	0,21	
114					3,073	6,99	6,95	3,111	1,75	0,62	
115					1,23	4,43	7,16	3,555	TRACES		
116					1,23	2,79	3,58	TRACES	TRACES	TRACES	
117					1,02	1,39	TRACES				
118					1,02	5,13	20,21	22,22	7	3,13	0,225
119					1,23	2,56	6,31	4,888	TRACES	TRACES	TRACES
120					0,41	1,63	4,63	3,555	2,50	0,83	TRACES
121							4,63	9,333	3,50	1,04	0,225
122							4	6,888	TRACES	TRACES	TRACES
123							1,894	6,444	4,75	2,08	0,225
124							1,68	5,33	7	2,71	0,675
125							2,736	10,66	17	8,77	3,603
126								6,66	6,75	3,34	1,126
127										5,22	1,576
128										8,77	3,603
129										3,34	2,252
130										4,38	2,477
131										17,95	15,54
132										12,73	5,504
133										6,68	9,684
134										5,22	17,567
135										5,22	7,207
136										3,34	14,414
137										2,08	3,153
138										1,46	4,504
139											3,603
140											3,828

Tableau 22.

Tableau 23.

fraction n° 23 (Tab<sup>(=c)</sup> moy. = 171), d exp. = 0,7848

N° Pic	% POIDS	% P x T	% P x M	% P x d	N° Pic	% POIDS	% P x T	% P x M	% P x d
25	0,20	27,33	25,25	0,155	46	0,46	82,06	58,07	0,391
26	0,10	12,95	10,213	0,072	47	1,54	277,97	216,015	1,218
27	0,20	29,03	20,83	0,181	48	0,97	175,55	136,06	0,775
28	TRACES	—	—	—	49	0,39	71,49	52,346	0,335
29	0,18	26,46	25,612	0,132	50	0,23	42,54	30,87	0,200
30	3,15	475,08	404,02	2,261	51	0,15	28,03	20,133	0,131
31	0,37	52,72	52,645	0,271					
32	2,25	352,39	284,04	1,764					
33	1,50	226,74	168,32	1,254					
34	9,03	1463,76	1284,84	6,854					
35	2,25	358,29	270,44	1,939					
36	4,63	754,69	658,784	3,472					
37	TRACES	—	—	—					
38	11,09	1835,39	1310,60	10,080					
39	6,92	1170,50	928,82	5,992					
40	3,51	601,23	492,35	2,793					
41	1,17	202,16	157,04	0,998					
42	0,98	170,52	139,44	0,715					
43	48,45	8430,3	6783	38,76					
44	TRACES	—	—	—					
45	0,085	15,056	11,408	0,072					
—	—	—	—	—					

Total : % POIDS = 100  
 " : % P x T = 16881,95  
 " : % P x M = 13541,43  
 " : % P x d = 80,77

Ture moy. = 169  
 M " = 135  
 d " = 0,807

Tableau 24. FRACTION N° 33 (Teb moy) = 273°C ; d<sub>exp.</sub> = 0,844 à 20°C

N° Pic	% Poids	% P <sub>xT</sub>	% P <sub>xM</sub>	% P <sub>xd</sub>	N° Pic	% Poids	% P <sub>xT</sub>	% P <sub>xM</sub>	% P <sub>xd</sub>
49	} Traces	—	—	—	75	1,112	268,047	158,126	1,117
50					76	1,001	244,884	142,342	1,021
51					77	1,001	250,05	190,50	0,879
52	0,111	20,791	15,346	0,096	78	1,001	251,252	180,500	0,888
53	0,111	20,894	14,898	0,097	79	1,446	332,10	263,663	1,170
54	0,111	20,979	16,455	0,096	80	7,341	1805,886	1308,826	6,313
55	} Traces	—	—	—	81	1,891	482,77	318,14	1,909
56					82	Traces	—	—	—
57					83	19,244	4859,11	3818,00	14,721
58	0,111	21,589	17,350	0,082	84	0,334	85,537	51,506	0,331
59	} Traces	—	—	—	85	3,893	1004	608,203	3,857
60					86	Traces	—	—	—
61	0,111	23,865	18,013	0,095	87	5,339	1356,10	1048,366	4,361
62	0,89	191,44	135,53	0,778	88	9,566	2496,73	1817,54	8,217
63	} Traces	—	—	—	89	10,122	2682,33	1642,395	10,729
64					90	Traces	—	—	—
65	0,334	73,146	48,844	0,316	91	7,00	1844,57	1374,52	5,719
66	} Traces	—	—	—	92	2,892	788,65	486,55	2,94
67					93	9,677	2617,6	2055,5	7,451
68	0,111	25,197	18,013	0,095	94	1,557	425,06	283,8	1,544
69	0,445	99,235	74,76	0,356	95	1,78	493,0	388,7	1,598
70	Traces	—	—	—	96	2,336	647,54	781,32	2,371
71	1,335	309,72	197,913	1,224	97	0,667	186,96	121,57	0,666
72	1,222	287,17	222,819	0,992	98	0,556	158,46	136,85	0,65
73	5,784	1353,456	1066,396	4,956	99	0,222	62,49	46,70	0,182
74	Traces	—	—	—	100	1,00	283,28	244,58	0,98
					101	0,334	94,19	68,25	0,286

Total  
 " % P 100  
 " % P<sub>xT</sub> 25575  
 " % P<sub>xM</sub> 18927,7  
 " % P<sub>xd</sub> 87,7

d = 0,877  
 T = 255,75  
 M = 189



EXPLOITATION DES RESULTATS/

De l'examen de l'analyse ponderale des fractions, il ressort deux constatations.

- D'une façon générale nous avons bien pu identifier les paraffines et connaître leur pourcentage poids, leur distribution au travers des fractions est gaussienne, sauf pour les fractions C6 où nous n'avons que la branche décroissante. Toutes les paraffines sont représentées sur l'abaque 1.

- Le pourcentage de chaque normale paraffine dans chaque fraction et donc dans une série de fractions consécutives (coupe large) permet de prévoir la quantité maximum de normale paraffine récupérable par les procédés industriels d'adsorption par <sup>Tamis</sup> moléculaire 5A ou 13 X, et par chlattration avec l'urée ; par exemple si nous nous intéressons au tétradécane ; la coupe 32 en contient environ 30% les coupes 32 & 33 contiennent environ 24,50% mais sur une coupe 250-280°C qu'il est possible industriellement de récupérer par distillation.

COMPARAISON DES METHODES CHROMATOGRAPHIQUES ET  
EXPERIMENTALES/

Determination des propriétés globales+ /

Une façon de confirmer les résultats expérimentaux : pourcentage de chaque famille d'hydrocarbures densité, masse moléculaire, température moyenne d'ébullition est d'exploiter les résultats de l'analyse qualitative et de l'analyse quantitative.

D'abord, nous avons repris le tableau d'analyse n, d, PA déjà déterminé (5) et qui permet de déterminer le pourcentage de chaque famille d'hydrocarbure pour les fractions 26 à 42, les résultats figurent dans les tableaux 25, 26.

Les résultats obtenus en chromatographie en phase gazeuse pour la détermination des différentes séries d'hydrocarbures sont portés sur le tableau 27 ; la comparaison des deux séries de valeurs est loin d'être bonne et cela pour plusieurs raisons que nous citerons plus loin.

Il n'a pas été possible de déterminer expérimentalement le pourcentage de chaque famille d'hydrocarbures pour les coupes de 16 à 25 (la méthode n,d,m, donnant des résultats négatifs pour le pourcentage d'aromatique).

## Exploitation des resultats :

Les resultats du tableau (25) montent une bonne similitude entre l'experience et le calcul à partir de l'exploitation des chromatogrammes .

- De la coupe 16 à 25 ( distillation atmosphérique ) les densités calculées sont légèrement plus grandes que les densités experimentales ( ecart maximum 4 % ), les masses moleculaires sont par contre relativement plus faible ( ecart maximum de 5 % ) . Cela est du au fait que les hydrocarbures determines seulement à partir des indices de KOVATZ, sont choisie comme etant des naphtés ou des aromatiques, ce qui fait que leur densité est plus élevée que celle des paraffines, mais leur masse moleculaire est plus faible; l'ecart de température intervenant pas d'une façon preponderante ( ecart maximum 3 % ) si l'on remarque qu'une iso paraffine a une température d'ebullition plus elevés qu'une normale paraffine pour le même rapport H / c .

- A partir de la coupe (26) jusqu'à la coupe 42; le nombre d'hydrocarbure decelé seulement par la methode des indices de KOVATZ devient de plus en plus important au fur et a mesure que la coupe s'alourdit . Les densités calculées sont plus grandes que celles experimentales, par contre la masse moleculaire est plus faible; ceci pourrait s'expliquer par trois raisons differentes .

- La methode des indices de KOVATZ n'est valable et ceci l'experience le confirme, que pour des normaux alcanes, ou des structures qui n'en different pas trop du point de vue du comportement sur une colonne de chromatographie en phase gazeuse : ce sera le cas des iso paraffines, des cycloalcanes substitués par une chaine paraffinique longue ou des aromatiques substitués de la même façon .

- Cette méthode n'est valable aussi que pour les premières series; car pour les hydrocarbures lourds les conditions operatoires ne sont pas aussi reproductibles .

- Les hydrocarbures choisis dans les fractions sous vide pour la plupart des aromatiques ayant des chaines sibstitués, le rapport H/E est quand même faible ce qui fait que leur densité sera élevée et leur masse moleculaire faible .

\* Neanmoins il faut signaler que l'ecart entre les valeurs experimentales et calculé reste tout de même dans des limites acceptables; d'ailleurs les valeurs du Kuop ( tableau 28 ) et courbe (47) donnent une idée de la nature des fractions pétrolières, aussi bien l'experimentalement que par calcul nous remarquons que la tendance paraffino-naphtenique .

Enfin il nous a sembler utile de comparer les valeurs des % de chaque famille d'hydrocarbure par la méthode n d p A et la méthode chromatographique; Tableau (27) et tableau (26) . Les resultats sont à première vue très différents cela peut être du à deux causes .

- Tous ces pics ne sont pas confirmés par la méthode de l'etalon interne; il est probable que les hydrocarbures proposés sont différents des vrais hydrocarbures .

- Tous ces hydrocarbures sont plus ou moins substitués par une chaîne paraffinique plus ou moins longue, le fait de décider si l'hydrocarbure aura un comportement d'une paraffine ou d'un aromatique , permet de situer cet hydrocarbure en chromatographie, ce qui fait que le pourcentage de chaque famille changera . Ce qui explique cette grande différence dans les pourcentages , c'est le cas par exemple de la fraction (26), le pourcentage de naphéne parait correcte, si on assimile la majorité des aromatiques substitués à des " paraffines " le pourcentage de paraffine sera très élevé et les valeurs experimentales se rapprocheront des valeurs calculées à partir de la chromatographie .

## CONCLUSION

-o-o-o-o-o-o§o-o-o-o-

/)/otre travail a consisté principalement en l'analyse par chromatographie en phase gazeuse de 27 fractions pétrolières issues de la distillation T.B.P du pétrole brut ROSTOMB.

\* L'analyse qualitative nous a permis d'identifier avec certitude la moitié des 140 hydrocarbures reperés, les autres hydrocarbures ont été analysés par la méthode des températures de KOVATZ; méthode dont nous avons signalé les limites dans le cas de notre analyse .

\* Il est probable qu'avec une colonne capillaire, nous possions denombrier plus d'hydrocarbures, mais ces derbiers seront en très faible quantité et ne perturberaient pas les propriétés globales de la coupe .

Nous avons pu faire l'analyse quantitative, ce qui nous permet de calculer quelques propriétés ( densité, température d'ebullition moyenne, masse moleculaire) que nous avons comparées aux valeurs experimentales ; l'accord est meilleur pour les fractions dont nous avons reperé la majorité des hydrocarbures .

Cette analyse quantitative nous a permis de même de "situer" les normales paraffines et de calculer leur teneur dans les fractions pétrolières . Ces normales paraffines seront par la suite estraités pour pouvoir être fonctionnées; nous présentons à ce sujet une étude bibliographique succinte sur les deux voies principales d'extraction; les tamis moleculaire et l'urée .

## EXTRACTION DES N-PARAFFINES SUR L'UREE

### I - But :

Le but de cette étude consiste à extraire les normales paraffines à partir du pétrole en vue de les utiliser comme matières premières pour la fabrication de détergents bio-dégradables, de plastifiants, de protides pour l'alimentation du bétail et des volailles.

### II - Voies utilisées pour l'extraction des N-Paraffines.

Différentes voies sont utilisées pour l'extraction des normales paraffines à partir du pétrole.

Les techniques telles que : La distillation, la cristillation ne nous permettent pas de séparer les composés à points d'ébullition voisins.

Les procédés les plus utilisés sont :

- Séparation des alcanes normaux sur tamis moluculaire 5A.
- Procédé prévoyant la mise en oeuvre du carbamide ( urée ), ce procédé est le plus intéressant pour la séparation d'alcanes normaux à partir du pétrole.

## II-1 - Séparation des normales paraffines sur tamis moléculaire 5A

Les tamis moléculaires sont des silico-aluminates, ils sont obtenus par cristallisation en phase gazeuse et sous l'action de la chaleur de gels de silico-aluminates ( 12 ).

- La séparation sur tamis moléculaire est basée sur le fait que seules les molécules ayant un diamètre inférieur ou égal aux diamètres des pores peuvent être retenues.

Même les hydrocarbures à longue chaîne non ramifiée liée à un groupement cyclique tel que le n-décyl - cyclohexane ne sont pas retenus ( 13 ).

L'échantillon de pétrole doit subir préalablement un fractionnement pour le séparer en une coupe d'aromatiques et une coupe de saturés et c'est cette dernière qui est soumise à l'action des tamis moléculaires.

L'adsorption de ces normales paraffines peut avoir lieu en phase liquide ou en phase gazeuse.

En phase liquide nous pouvons utiliser comme méthodes de travail :

### 1 - Le contact et la filtration :

L'insertion des n-paraffines sur tamis moléculaires 5A s'effectue à reflux en présence d'un solvant ( isooctane ou benzène ), ensuite pour récupérer ces normales paraffines nous détruisons les tamis par H.F.

### 2 - La percolation :

La méthode consiste à faire passer un échantillon de pétrole ( généralement une coupe d'hydrocarbures saturés ) à travers une colonne de tamis moléculaire type 5A et ceci en présence d'un éluant qui entrainerait les hydrocarbures non adsorbés.

D' CONNOR et NORRIS ( 14 ) étudient une coupe 100°F - 600°F et utilisent comme éluant de l'isopentane, l'élution dure 2 heures.

La teneur en n-paraffines est déterminée par pesée de la colonne avant et après adsorption. Pour la récupération de ces n-paraffines, ils effectuent une extraction avec du n-pentane.

- Séparation des n-paraffines par chromatographie en phase gazeuse avec comme phase stationnaire des tamis moléculaires type 5A.

La méthode a été développée par BARALL et BAUMANN ( 15 ) pour l'analyse des hydrocarbures normaux de C<sub>7</sub> à C<sub>20</sub>.

## SEPARATION DES N-PARAFFINES SUR L'UREE

Certains procédés utilisent le carbamide à l'état cristallisé, d'autres l'utilisent sous formes de solution.

Le procédé utilisant l'urée peut être réalisé suivant plusieurs versions technologiques ( 16 ), ( 17 ), ( 19 ) utilisant des réacteurs soit avec brassage de la masse réactionnelle, soit avec pompage des matières premières pétrolières à travers une couche fixe de carbamide cristallisé.

Ces procédés nous permettent d'isoler à partir du pétrole un certain nombre de paraffines normales sans les séparer.

### Procédés utilisés

Pour séparer les normales paraffines des isoparaffines, des naph-  
tènes et des aromatiques, le procédé consiste à soumettre la fraction pétro-  
lière à un contact avec du carbamide cristallisé et ceci en présence d'un  
activant, l'activateur est utilisé dans le cas où le carbamide est insuffi-  
samment pur. Comme activateur, nous pouvons citer l'acétone, le méthyl -  
ethylcétone et les alcools.

La mélange est porté dans un réacteur dans lequel est placé un agitateur  
électrique. Nous récupérons ainsi un complexe formé par les normales paraf-  
fines et l'urée, et un filtrat ne contenant pas de normales paraffines.  
A partir de ce complexe, nous pouvons récupérer les alcanes normaux adsorbés  
et ceci en le détruisant.

### Décomposition du complexe :

Diverses méthodes sont utilisées pour détruire le complexe urée +  
alcanes normaux.

La méthode la plus satisfaisante ( 18 ) consiste à ajouter de l'eau à ce  
complexe pour le dissoudre, nous obtiendrons ainsi deux phases :

- Les impuretés qui sont sous forme liquide ou solide
- Les n-paraffines.

Les deux phases ainsi obtenues peuvent être facilement séparer, il suffit  
d'utiliser une ampoule à décanter.

Réciproquement, le complexe d'urée peut être chauffé en présence d'un solvant  
non complexant ( 18 ) tel que : le benzène, l'isooctane ou le tétrachlorure  
de carbone dans lesquels l'urée est insoluble.

Les impuretés peuvent être extraites du complexe par distillation.

Les paraffines normales récupérées sont analysées par chromatographie en  
phase gazeuse.

Il ya un autre procédé ( 19 ) d'extraction des n-paraffines à partir du  
pétrole ; ce procédé consiste à traiter le mélange d'hydrocarbures liquides  
avec une solution supersaturée d'urée dans un mélange d'un acide nitrile  
monocarboxylique, spécialement  $m_e$  CN, avec \_ 1-10% par poids d'eau à 20-  
30°.

On obtient ainsi un complexe de n-alcanes et urée, ce complexe peut être cassé par chauffage à une température supérieure à 50°C, et l'urée peut être recristallisé.

Le complexe est séparé par centrifugation.

#### TENTATIVE EXPERIMENTALE

Pour pouvoir se faire une idée du processus d'adsorption, nous avons fait l'essai avec un mélange binaire contenant un aromatique ( Toluène ) et une paraffine normale ( n-octane ).

Nous avons pris 20 ml de toluène, 20 ml de n-octane et 15 g d'urée cristallisée, le tout est porté dans un réacteur ( ballon à fond plat ) muni d'un agitateur électrique ( voir schéma ).

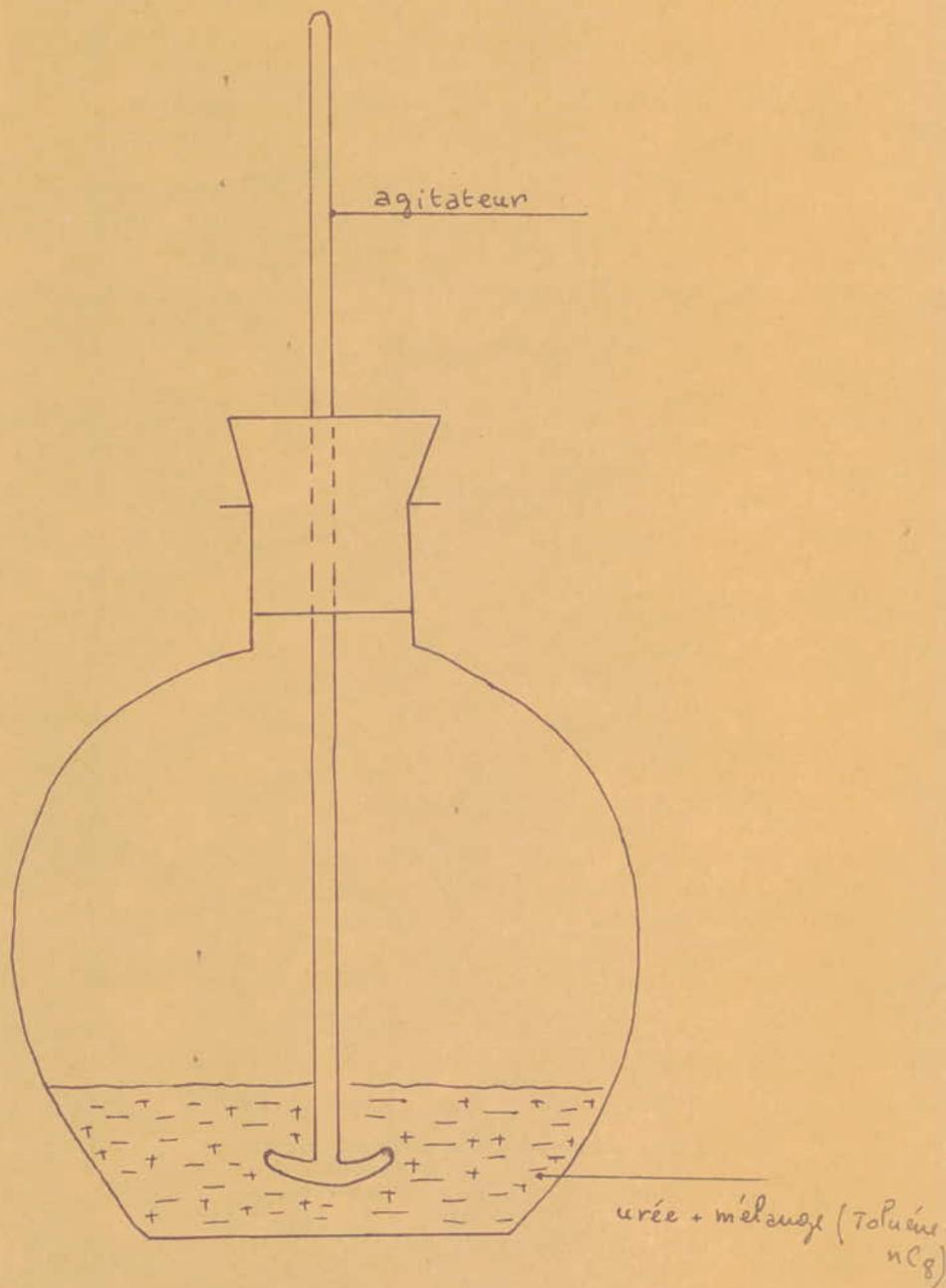
Nous avons relevé des échantillons à 9h, 10h, 11h, 13h ; chacune des solutions est filtrée à pression atmosphérique et des filtrats analysés par chromatographie en phase gazeuse ne nous donnent pas de résultat concluant ( le n-octane ne s'adsorbe pas ).

Dans un deuxième essai, nous avons pris toujours un mélange de toluène et de n-octane, mais cette fois-ci 20 ml de toluène + 20 ml de n-octane + 10 g d'urée, après 12 heures de contact, nous avons pris un échantillon de filtrat et après 24 heures, nous avons pris un deuxième échantillon. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse des deux échantillons nous a montré que le n-octane ne s'est pas adsorbé ( normalement après adsorption, le pic du n-octane dans le filtrat doit disparaître complètement ou partiellement alors que ce n'est pas le cas ).

Cette anomalie peut être due à deux causes :

- La cinétique d'adsorption dans le temps de l'expérience n'est pas assez grande pour prétendre à une adsorption.
- Le réactif utilisé ( urée ) a perdu sa propriété de réaliser un complexe avec la paraffine.

Ce travail doit se poursuivre pour essayer d'extraire les n-paraffines.



SCHEMA POUR EXTRACTION  
DES NORMALES PARAFFINES

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

(1) Contribution a la determination de coupes pétrolières pouvant servir de base à l'élaboration d'un détergent.

Proposé par S.E. CHITOUR, étudié par A. BENSABI 1976/1977.

P : 9,11

(2) Analyse par chromatographie en phase gazeuse d'une série de fractions pétrolières.

Proposé par S.E. CHITOUR, étudié par Melle D. LABGAA. 1977/1978

P : 4,14,15.

(3) Contribution à l'étude des fractions pétrolières par chromatographie en phase liquide et par infra-rouge.

Proposé par S.E. CHITOUR, étudié par H. KADI. 1977/1978.

P : 7

(4) Analyse des fractions pétrolières par chromatographie en phase gazeuse, par infra-rouge et par R.M.N.

Proposé par S.E. CHITOUR, étudié par Melle MESBOUA. 1977/1978

(5) Mise en oeuvre de deux pétroles bruts et évaluation du pétrole brut algériens RASTOMB.

Proposé par S.E. CHITOUR, étudié par Melle A. ABDELADIM. 1978/1979

P : 51, 59, 60,62.

(6) Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse par J. TRANCHANT.

Editeurs : MASSON et C<sup>ie</sup>. 1968

P : 5,7,116,190.

(7) Extrait des sciences et techniques :

application de la chromatographie en phase gazeuse sur divers colonnes capillaires à l'analyse de fraction pétrolières

par B. WALLAERT. Volume 103 - n° 16 - Octobre 1970

P : 2042 - 2052

(8) Physical constants of hydrocarbons C<sub>1</sub> to C<sub>10</sub>

Prépared by ASTM committee D2 on petroleum products and lubricants and API research project 44 on hydrocarbons and related compounds ASTM

(9) Hand book of chemistry by LANGE

(10) Techniques de l'ingénieur.

P1. Mesures et analyses

P ..765-1 - 767-11

(11) Contribution à l'adsorption des n-paraffines sur tamis moléculaires

Proposé par S.E. CHITOUR, étudié par Melle R. AMARI. 1977/1978

P : 11, 16, 18.

(12) R. PAFIN " Techniques de l'ingénieur " Génie Chimique \*\* J 2730

(13) R. PETIT et R. PALLAUX

Chimie Analytique -46 n° 9 ( Septembre 1974 )

.../...

(14) J.G. O' CONNOR and M.S. NORRIS

Analytical chemistry - 32 n° 6 ( Mars 1960 )

(15) E.M BARALL, II and F BAUMANN 701 - 706

Joumolof G.C. ( August 1964 ) 256 - 260

(16) Procédé de séparation d'alcanes normaux à partir de matières provenant du pétrole. Invention de VLADIR ALEXANDROVICH MATISHEV

27 Août 1976. P : 1 - 18

(17) Document du C.N.R.S.

Isolation of n-paraffins from kerosine.

Première page n° 15 - dernière page n° 19.

(18) Document du C.N.R.S.

UREA and THIOUREA complexes in separating organic compounds.

Première page n° 216 - dernière page n° 221

(19) Revue de I.F.P. F R A N C E .

