

VALORISATION DES HUILES ET IDENTIFICATION DES GAZ DE COMBUSTION PROVENANT DE LA DISTILLATION DU GRÈS BITUMINEUX DE BEMO- LANGA

par M. RABESIAKA Jean,
Mme RABARISOA Isabelle,
M. RAFENOMANANTSOA Alphonse

Etablissement d'Enseignement Supérieur
des Sciences — Service de Chimie
BP 906, Antananarivo

Abstracts :

The present report is following at our publication titled: « Recherches effectuées à l'Établissement d'Enseignement Supérieur des Sciences (Université de Madagascar) en 1973-1974 sur un procédé d'extraction d'huile à partir du Grès bitumineux de Bemolanga » (1).

In this publication, we have presented a final system developed for a good operating of the process. By the process, we can have :

- making the operating of the continuous furnace ;
- stabilizing the combustion front on a determined level in accordance with the flow of injected air ;
- putting up matter and calorific balance during stabilized tests ;
- making oil which represent the permanent state.

The present volume is according to an examination of the valorisation of oil and an analysis of combustion gas produced during DBM tests.

This work contains to essential parts :

- II. — Valorization of oils ;
- III. — Analysis of combustion gas.

Résumé :

Le présent texte fait suite à notre publication intitulée : « Recherches effectuées à l'Etablissement d'Enseignement Supérieur des Sciences de l'Université de Madagascar en 1973-1974 sur un procédé d'extraction d'huiles à partir du Grès bitumineux de Bemolanga » (1).

Dans cette publication, nous avons présenté un dispositif final mis au point pour le bon fonctionnement du procédé. Grâce à ce procédé, nous avons pu :

- faire fonctionner le four à alimentation continue ;
- stabiliser le front de combustion à un niveau déterminé suivant le débit d'air injecté ;
- établir des bilans matière et calorifique au cours des essais stabilisés ;
- produire une huile représentative de l'état stable.

Le présent volume se rapporte à l'étude de la valorisation des huiles et à l'analyse des gaz de combustion produits au cours des essais DBM.

Ce texte renferme deux grandes parties :

- I. — Valorisation des huiles.
- II. — Analyse des gaz de combustion.

PREMIÈRE PARTIE
VALORISATION DES HUILES

I. Teneur en eau (2)

1. Principe :

La teneur en eau des huiles obtenues lors des essais DBM est déterminée suivant la norme NF T 60-113 (mai 1970) équivalente à la méthode ASTM D 95-62.

Le principe est le suivant : l'eau contenue dans la prise d'essai est entraînée par distillation à reflux d'un solvant non miscible à l'eau, le xylène. Après condensation, l'eau se sépare du solvant, et s'accumule dans le tube de recette gradué, de forme convenable (appareil de Dean-Stark). Le liquide d'entraînement retourne dans le récipient de distillation.

2. Appareillage (voir fig. 1)

Il comprend essentiellement :

- un récipient de distillation ;
- un dispositif de chauffage ;
- un réfrigérant droit ;
- des tubes de recette.

3. Réactifs :

- 100 millilitres d'huile provenant des DBM ;
- du xylène de densité 0,860 distillant entre 136°C et 140°C.

4. Résultats :

La teneur en eau de l'échantillon peut être exprimée suivant la formule :

$$A = \frac{\text{Pourcentage en masse}}{\text{ou volume}} = \frac{\text{Volume d'eau dans le tube de recette}}{\text{Masse ou volume de la prise d'essai}}$$

p. 100

DBM ₁₀₋₁₀ <i>bis</i>	0,35
DBM ₁₁	0,30
DBM ₁₂₋₁₂ <i>bis</i>	0,50
DBM ₁₃₋₁₃ <i>bis</i>	0,25
DBM ₁₄	0,30
DBM ₁₆	0,50
DBM ₁₉	0,10
DBM ₁₈	0,10
DBM ₂₀	0,20

DBM ₂₁	0,30
DBM ₂₂	0,10
DBM ₂₄	0,70
DBM ₂₅	0,30
DBM ₂₆	0,10
DBM ₂₇	0,60

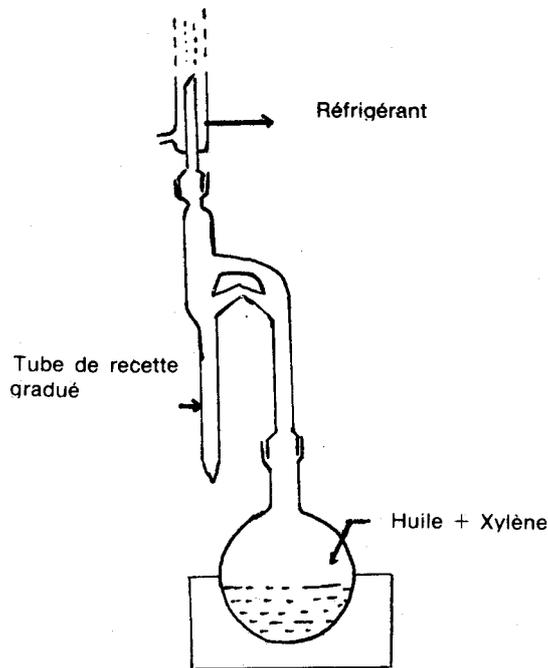


Fig. 1. — Teneur en eau

II. Teneur en asphaltènes (2)

La teneur en asphaltènes est déterminée suivant la norme NF T 60-115 équivalente à la méthode IP 143-57.

1. Principe :

La teneur en asphaltènes d'un produit pétrolier est le pourcentage en masse des constituants, insolubles dans l'heptane normal, dans les conditions de l'essai, mais solubles dans le benzène à chaud.

La prise d'essai est traitée à l'ébullition par l'heptane normal, puis les matières insolubles, consistant principalement en asphaltènes et en certains constituants paraffineux, sont séparés par filtration. Les constituants paraffineux de l'insoluble sont extraits à l'heptane normal chaud, les asphaltènes sont ensuite extraits au benzène et isolés par évaporation de ce solvant.

2. Appareillage. (Voir fig. 2 à 5)

Il comprend :

- un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux muni d'un tube de garde (fig. 2) ;
- une fiole conique et des filtres en papier pour analyses, de fine porosité de 110 millimètres de diamètre (fig. 3) ;
- un appareil d'extraction (Soxhlett) (fig. 4) ;
- un bain de vapeur une coupelle d'évaporation (fig. 5).

3. Réactifs :

- Heptane normal ;
- Benzène pur pour analyse ;
- une prise d'essai inférieure à 10 grammes.

4. Résultats :

La teneur en asphaltènes de la prise d'essai « A » est donnée par la formule :

$$A = \% \text{ en masse} = \frac{m_1}{m_2} \times 100$$

dans laquelle m_1 est la masse des asphaltènes recueillis,
 m_2 est la masse de la prise d'essai.

$$\text{Bitume de référence: } \begin{array}{l} m_1 = 0,3388 \text{ g} \\ m_2 = 3,803 \text{ g} \end{array} \quad A = 8,90 \text{ p. } 100$$

$$\text{DBM}_{16} \begin{array}{l} m_1 = 0,3119 \text{ g} \\ m_2 = 5,2771 \text{ g} \end{array} \quad A = 5,89 \text{ p. } 100$$

$$\text{DBM}_{25} \begin{array}{l} m_1 = 0,126 \text{ g} \\ m_2 = 8,098 \text{ g} \end{array} \quad A = 1,55 \text{ p. } 100$$

$$\text{DBM}_{26} \begin{array}{l} m_1 = 0,0737 \text{ g} \\ m_2 = 3,44 \text{ g} \end{array} \quad A = 2,14 \text{ p. } 100$$

Remarque :

Le bitume de référence est obtenu par extraction faite à partir du Grès bitumineux de Bemolanga, au moyen du tétrachlorure de carbone dans un Soxhlett. Après évaporation de CCl_4 , il reste le bitume de référence.

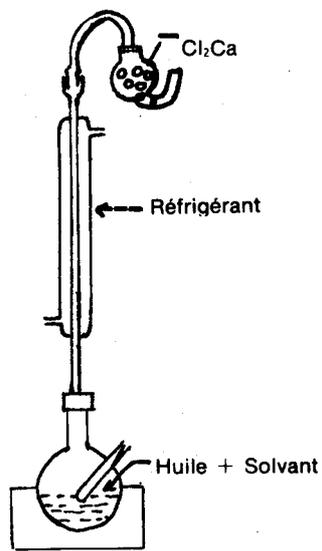


Fig. 2. — Chauffage à reflux

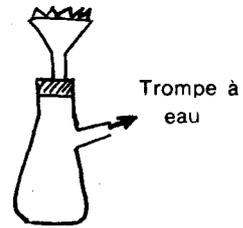


Fig. 3.

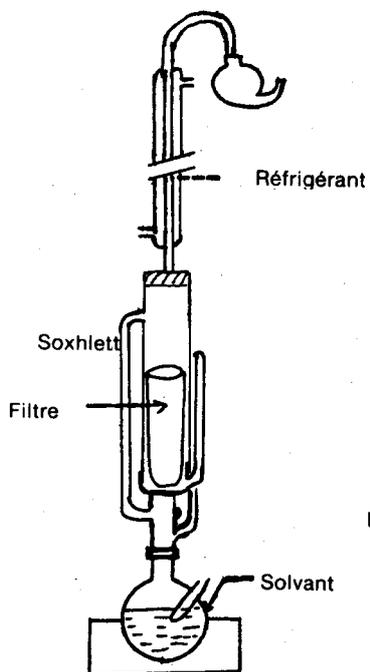


Fig. 4 — Extraction par le pentane normal puis par le benzène

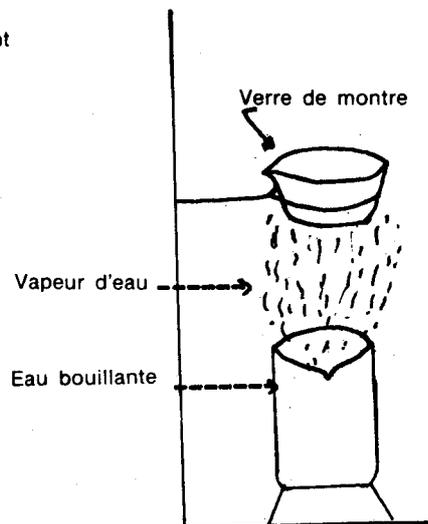


Fig. 5. — Séchage sur bain de vapeur

III. Indice Conradson (2)

Le résidu Conradson est déterminé suivant la norme NF T 60-116 équivalente à la méthode ASTM D 189-65.

1. Principe.

Le principe de la méthode est basé sur le fait suivant : une masse connue du produit à examiner est introduit dans un creuset convenable. On chauffe le creuset pour enflammer le produit, on poursuit la combustion puis on effectue la pyrolyse. Après refroidissement, on pèse le résidu ainsi obtenu.

2. Appareillage (voir fig. 6).

Il comprend essentiellement :

- Un creuset intérieur ;
- Un creuset intermédiaire ;
- Un creuset extérieur ;
- Un support en fil métallique ;
- Un bloc isolant ;
- Une hotte ;
- Un brûleur ;
- Un support de l'ensemble de l'appareil : « K ».

3. Résultats.

Le résidu Conradson de l'échantillon est donné par l'expression :

$$R = \frac{A \times 100}{P}$$

où A = masse du résidu Conradson en grammes

P = masse de la prise d'essai en grammes

Nous donnons ici les valeurs obtenues sur des échantillons prélevés sur des huiles obtenues lors des essais DBM.

DBM₁₀ R = 2,26 p. 100 ;

DBM₁₁ R = 1,286 p. 100 ;

DBM₁₆ R = 0,534 p. 100 ;

DBM₁₇ R = 2,074 p. 100 ;

DBM₂₁ R = 0,469 p. 100 ;

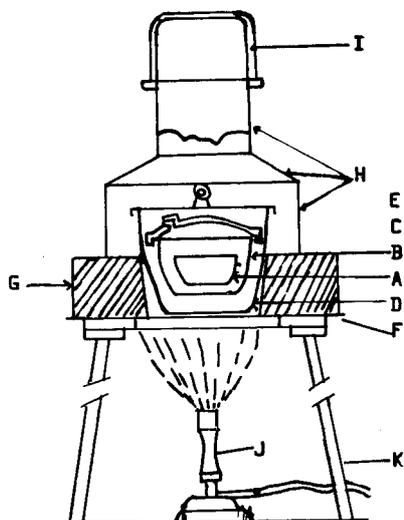
Mélange d'huiles R = 1,54 p. 100.

Remarques :

1° Nous n'avons pas de résultats pour les DBM₂₅ et DBM₂₆, faute d'huile en quantité suffisante.

2° Ces valeurs peuvent inclure les cendres en suspension dans les huiles.

Fig. 6 — Indice « CONRADSON »



- | | |
|-----------------------------|--|
| A : creuset intérieur ; | G : bloc en matière isolante (amiante) ; |
| B : creuset intermédiaire ; | H : hotte ; |
| C : couvercle intérieur ; | I : anse en fil de fer ; |
| D : creuset extérieur ; | J : brûleur ; |
| E : couvercle extérieur ; | K : support de l'ensemble. |

IV. Teneur en soufre sous forme de mercaptans (2)

Cette teneur est déterminée suivant la norme NF M 07-022 équivalente à la méthode ASTM D 1219-61.

1. Principe.

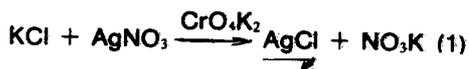
Le principe est le suivant :

Un excès de solution de nitrate d'argent est ajouté à la prise d'essai éventuellement débarrassée d'hydrogène sulfuré ; il se forme un précipité de mercaptide d'argent et l'excès de réactif est dosé par titration avec le thiocyanate d'ammonium en présence d'alun ferrique comme indicateur.

2. Appareillage et réactions chimiques.

- Appareillage : Il comporte essentiellement
- 2 microburettes ;
- des erlens rodés
- agitateur magnétique.
- Réactions chimiques et réactifs utilisés.
- solution titrée de chlorure de potassium 0,025 N ;
- solution titrée de nitrate d'argent 0,025 N. La solution de ClK sert d'étalon pour titrer la solution de nitrate d'argent en présence de solution saturée de chromate de sodium.

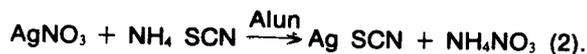
$$\text{Normalité de AgNO}_3 = \frac{\text{ml de KCl} \times \text{Normalité de la solution}}{\text{ml de AgNO}_3}$$



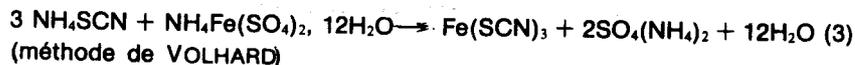
Le précipité présente une teinte légèrement rose. L'utilisation de K_2CrO_4 comme indicateur est basée sur la propriété de l'ion CrO_4^- de donner avec l'ion Ag^+ un précipité rouge brique. Ce précipité ne commence toutefois à se déposer que lorsque les ions Cl^- à doser ont été pratiquement tous précipités sous forme de AgCl (méthode de MOHR).

- Solution titrée de thiocyanate d'ammonium 0,025 N

$$\text{Normalité de NH}_4\text{SCN} = \frac{\text{ml de AgNO}_3 \times \text{Normalité de AgNO}_3}{\text{ml de la solution de NH}_4\text{SCN}}$$



L'indicateur est l'ion Fe^{3+} de la solution saturée d'aluns ferroammoniacaux $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$. En présence d'un excès de NH_4SCN dans la solution, il y a formation de thiocyanate de Fer : $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ qui est soluble dans l'eau, de couleur rouge.



HNO_3 a pour rôle d'empêcher l'hydrolyse et de détruire la couleur brune de la solution.

Analyse de la prise d'essai.

Dans une fiole conique à bouchon rodé, peser un poids M de la prise d'essai, débarrassée de l'hydrogène sulfuré. Diluer cette prise d'essai avec

15 millilitres d'alcool. Ajouter à la burette exactement 15 millilitres de solution de NO_3Ag , boucher la fiole conique, agiter énergiquement pendant .5 minutes.



L'excès de réactif est dosé par titration avec NH_4SCN en présence d'alun ferrique comme indicateur coloré. (Les réactions sont les mêmes qu'en (2) et (3).

3. Résultats.

La teneur en soufre sous forme de mercaptans se calcule comme suit

$$\text{Soufre mercaptan p. 100 en masse} = \frac{(V_1N_1 - V_2N_2) \times 0,032 \times 100}{M}$$

où V_1 = volume total en millilitres de la solution de nitrate d'argent ajouté à la prise d'essai.

N_1 = Normalité de la solution de nitrate d'Ag.

V_2 = Volume total en millilitres de la solution de thiocyanate d'ammonium utilisée pour la titration en retour.

N_2 = Normalité de la solution de thiocyanate d'ammonium

M = Masse de la prise d'essai.

Mélange d'huiles :

a. Titre de la solution de nitrate d'argent :

Pour neutraliser 25 ml de KCl 0,025 N, il faut 25,6 ml de AgNO_3 , d'où la normalité de la solution.

$$N_1 = \frac{25 \times 0,025}{25,6} = 0,0244$$

b. Titre de la solution de thiocyanate d'ammonium :

Pour titrer 10 ml de thiocyanate, il faut 9,68 ml de AgNO_3 , d'où la normalité de NH_4SCN .

$$N_2 = \frac{9,68 \times 0,0244}{10} = 0,0236$$

c. Teneur en soufre mercaptans :

Pour une prise d'essai de masse :

$$M = 8,3711 \text{ g}; \text{ S \%} = 0,00643 \pm 0,0001$$

Pour une prise d'essai de masse :

$$M = 8,7929 \text{ g} ; S \% = 0,00638 \pm 0,00010$$

d'où la teneur moyenne en soufre mercaptan du mélange d'huiles :

$$S \% = \frac{0,00643 + 0,00638}{2} = 0,0064 \pm 0,0001$$

DBM₂₁ — Huile totale :

a. En utilisant les solutions titrées de AgNO₃ et de NH₄SCN préparées lors de l'essai précédent, nous avons :

Pour une prise d'essai de masse :

$$M = 7,5884 \text{ g} ; S \% = 0,0058 \pm 0,0001$$

b. En utilisant des solutions nouvellement préparées de thiocyanate d'ammonium et de nitrate d'argent :

— il faut 10,32 ml d'AgNO₃ pour titrer 10 ml de KCl 0,025 N, d'où :

$$N_1 = \frac{10 \times 0,025}{10,32} = 0,0242$$

Normalité de NH₄SCN : Pour titrer 10 ml de NH₄SCN, il faut 10,40 ml d'AgNO₃, d'où :

$$N_2 = \frac{10,40 \times 0,0242}{10} = 0,252$$

Pour une prise d'essai de masse :

$$M = 1,1580 \text{ g} ; S \% = 0,0063 \pm 0,0003$$

d'où la teneur moyenne en soufre mercaptan de l'huile DBM₂₁ est :

$$S \% = \frac{0,0058 + 0,0063}{2} = 0,0060 \pm 0,0002$$

Distillats DBM₂₁.

Au cours des analyses $N_1 = 0,0244$ $N_2 = 0,0236$

a. Distillat passant entre 22^o5 et 146^oC sous 20 millimètres de Hg, soit de 115^oC à 266^oC sous 760 millimètres de Hg.

Pour $M = 5,1774 \text{ g} ; S \% = 0,0054 \pm 0,0001$

b. Distillat passant entre 146^o et 193^oC sous 20 millimètres de Hg, soit de 266^oC à 323^oC sous 760 millimètres de Hg.

Pour $M = 9,2480 \text{ g} ; S \% = 0,0054 \pm 0,0001$

c. Distillat passant entre 193°C et 239°C sous 20 millimètres de Hg, soit de 323°C à 371°C à 760 millimètres de Hg.

Pour M = 5,1120 g ; S % = 0,0064 ± 0,0001

d. Distillat passant entre 233°C et 25°C sous 20 millimètres de Hg, soit de 371°C à 390°C sous 760 millimètres de Hg.

Pour M = 6,5791 g ; S % = 0,0083 ± 0,0002.

Distillats DBM₂₅

a. Fraction passant entre 30°C et 160°C sous 15 millimètres de Hg, soit de 121°C à 291°C sous 750 millimètres de Hg.

Pour M = 2,8082 g ; S % = 0,0014 ± 0,0002

b. Fraction passant entre 160° et 196°C sous 15 millimètres de Hg, soit de 291°C à 323°C sous 760 millimètres de Hg.

— Normalité de AgNO₃ : N₁ = 0,0242

— Normalité de NH₄SCN : N₂ = 0,0252

Pour M = 2,4294 g ; S % = 0,0079 ± 0,0002

c. Fraction passant entre 196°C et 234°C sous 20 millimètres de Hg, soit de 323°C à 366°C sous 760 millimètres de Hg.

Pour M = 1,5284 g ; S % = 0,0126 ± 0,0002

DBM₂₆ : Huile totale.

On utilise pour le dosage les mêmes solutions d'AgNO₃ et de NH₄SCN employés précédemment.

Masse de la prise d'essai : M = 2,5619 g

Teneur en soufre mercaptan : S % = 0,0356 ± 0,0006

Distillats DBM₂₆

a. Fraction passant entre 25° et 120°C sous 10 millimètres de Hg, soit de 133°C à 252°C sous 760 millimètres de Hg.

Pour M = 0,9257 g ; S % = 0,0217 ± 0,0003

b. Fraction passant entre 120°C et 180°C sous 10 millimètres de Hg, soit de 252 à 327°C sous 760 millimètres de Hg.

Pour M = 2,0160 g ; S % = 0,0272 ± 0,0005

c. Fraction passant entre 180° et 226° C sous 10 millimètres de Hg, soit de 327° à 384° C sous 760 millimètres de Hg.

Pour M = 1,5068 g : S % = 0,0852 ± 0,0014

d. Fraction passant entre 226° et 268° C sous 10 millimètres de Hg, soit de 384° C à 435° C sous 760 millimètres de Hg.

Pour M = 1,5565 g ; S% = 0,087 ± 0,002

V. Détermination du point d'éclair (vase clos de Pensky-Martens) [2]

La présente norme NF M 07-019 équivalente aux méthodes IP 34-67 et ASTM D 93-66 a pour objet de décrire une méthode de détermination du point éclair en vase clos, au moyen de l'appareil Pensky-Martens.

Le point d'éclair est la température minimale à laquelle il faut porter la prise d'essai pour que les vapeurs émises s'allument momentanément en présence d'une flamme, dans les conditions normales.

1. Principe :

La prise d'essai est versée dans le vase d'un appareil « Pensky-Martens » et chauffée lentement à une vitesse uniforme. On dirige la flamme d'une veilleuse dans le vase à intervalles réguliers. On note comme point d'éclair la température la plus basse pour laquelle l'application de cette flamme provoque l'inflammation de la vapeur au-dessus de la prise d'essai.

2. Résultats :

— Ne disposant pas d'huile en quantité suffisante (il en faut 250 ml d'échantillon), nous n'avons pu faire l'essai qu'avec le mélange d'huiles des différents essais et pour DBM₂₂ :

— Point d'éclair :

89° C pour le mélange ;

97° C pour DBM₂₂.

VI. Indice d'acide [2]

L'indice d'acide des huiles obtenues lors des essais DBM a été déterminé suivant la norme NF T 66-013 équivalente à la méthode IP 213/166 T — Méthode B.

1. Méthode :

Cette méthode consiste à dissoudre le produit bitumineux dans un mélange de toluène, d'éthanol et d'eau. On ajoute ensuite un léger excès d'hydroxyde de potassium et on titre le mélange en retour avec l'acide chlorhydrique en présence de bleu alcalin 6.B comme indicateur coloré.

L'indice d'acide A est égal, par convention, à la masse d'hydroxyde de potassium (exprimée en milligrammes), nécessaire pour neutraliser l'acidité d'un gramme de produit à doser.

Cet indice se calcule au moyen de la formule :

$$A = \frac{56,1(V - V')n}{m}$$

où

V = volume, en millilitres, de solution d'acide chlorhydrique utilisé pour le titrage en retour d'huile.

V' = volume en millilitres d'acide chlorhydrique utilisé pour le titrage en retour de l'essai à blanc.

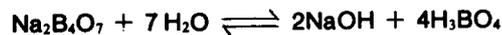
n = normalité de la solution d'acide chlorhydrique.

m = masse en grammes de la prise d'essai.

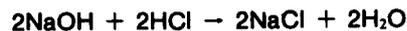
L'essai a été effectué suivant la norme en ce qui concerne le mode opératoire, sauf qu'il faut laisser la solution à titrer se reposer pendant 15 à 20 minutes, ceci dans le but de mieux voir le changement de couleur de l'indicateur.

2. Préparation de la solution titrée de HCl :

La solution titrée de HCl 0,1 N est déterminée à partir du borax comme substance de base. Au cours de sa dissolution dans l'eau, le borax s'hydrolyse d'après l'équation :



L'alcali formé lors de l'hydrolyse réagit avec HCl.



De l'addition des 2 précédentes réactions se déduit l'équation générale de la réaction considérée :



On peut ainsi préparer la solution titrée de HCl.

3. Calcul d'erreur sur l'indice d'acide :

$NV = N'V'$; N et V : normalité et volume de la solution de borax
N' et V' : normalité et volume de HCl.

$$\frac{\Delta N'}{N'} = \frac{\Delta N}{N} + \frac{\Delta V'}{V'} + \frac{\Delta V}{V}$$

$\frac{\Delta N}{N}$ concerne la solution étalon de borax, donc considéré comme nul.

$$\text{Indice d'acide : } A = \frac{56,1(V_1 - V_2) \times N'}{m}$$

$$\Delta A = A \left[\left(\frac{\Delta V_1}{V_1} + \frac{\Delta V_2}{V_2} + \frac{\Delta m}{m} \right) + \frac{\Delta N'}{N'} \right]$$

4. Appareillage :

- Burette de 2 ml \pm 0,01
- Balance de précision sensible au 1/10 de milligramme ;
- Fioles coniques rodées.

5. Résultats.

Mélange d'huiles :

DBM_{10-11-12-12 bis-13 bis-16-17-18-27-28} :

- Masse de la prise d'essai : m = 3,1321 g ;
Normalité de HCl : 0,100 N ;
Indice d'acide : A = 8,60 \pm 0,25 g ;
- Masse de la prise d'essai : m = 2,5046 g ;
Normalité de HCl : 0,1022 N ;
Indice d'acide : A = 7,78 \pm 0,15 ;
Soit en moyenne : A = 8,23 \pm 0,16.

DBM₂₁ — Huile totale.

Masse de la prise d'essai : m = 0,8089 g ;
Normalité de HCl : 0,0953 N ;
Indice d'acide : A = 4,098 \pm 0,112.

Distillats.

- a. Fraction passant entre 22°C et 146°C sous 20 millimètres de Hg, soit de 115 à 266°C à 760 millimètres.
Masse de la prise d'essai : m = 2,7615 g ;
Normalité de HCl : 0,1022 N ;
Indice d'acide : A = 1,163 \pm 0,029.
- b. Fraction passant entre 146°C et 193°C sous 20 millimètres de Hg, soit de 266°C à 323°C à 760 millimètres.
— Masse de la prise d'essai : m = 3,3498 g ;
Indice d'acide : A = 0,959 \pm 0,030 ;
— Masse de la prise d'essai : m = 2,5697 g ;
Indice d'acide : A = 0,959 \pm 0,030 ;
Soit en moyenne : A = 0,959 \pm 0,030.

c. Fraction passant entre 193° et 233°C sous 20 millimètres de Hg, soit de 323° à 371°C à 760 millimètres.

- Masse de la prise d'essai : $m = 2,4425$ g ;
Indice d'acide : $A = 1,643 \pm 0,048$;
- Masse de la prise d'essai : $m = 1,3676$ g ;
Indice d'acide : $A = 1,845 \pm 0,050$;
Soit en moyenne : $A = 1,744 \pm 0,050$.

DBM₂₆ — Huile totale.

- Masse de la prise d'essai : $m = 1,0479$ g ;
- Normalité de HCl = 0,0953 N ;
- Indice d'acide : $A = 5,918 \pm 0,020$.

Distillat.

Distillat passant entre 120 et 180°C sous 10 millimètres de Hg, soit de 252° à 327°C à 760 millimètres.

- Masse de la prise d'essai : $m = 2,5121$ g ;
- Normalité de HCl = 0,0993 N ;
- Indice d'acide : $A = 0,022 \pm 0,004$.

DBM₂₅ — Résidu.

- Masse de la prise d'essai : $m = 1,3696$ g ;
- Normalité de HCl : 0,1022 N ;
- Indice d'acide : $A = 6,028 \pm 0,170$.

Distillats.

a. Fraction passant entre 30°5 et 160°C sous 15 millimètres de Hg, soit de 121°C à 291°C sous 760 millimètres.

- Masse de la prise d'essai : $m = 4,3671$ g ;
- Normalité de HCl : 0,0993 N ;
- Indice d'acide : $A = 1,03 \pm 0,03$.

b. Fraction passant entre 160°C et 196°C sous 15 millimètres de Hg, soit de 291°C sous 760 millimètres.

- Masse de la prise d'essai : $m = 2,077$ g ;
- Normalité de HCl : 0,0993 N ;
- Indice d'acide : $A = 2,414 \pm 0,058$.

VII. Indice de brome [2]

- L'indice de brome des huiles obtenues lors des essais DBM a été déterminé suivant la norme NF M 07-017 équivalente à la méthode ASTM D 1159-66.

— L'indice de brome est la masse en grammes de brome réagissant sur 100 grammes de l'échantillon dans les conditions normalisées. Cet indice est une indication de la quantité de constituants insaturés, réactifs au brome, mais ne permet pas une identification de ceux-ci.

1. Principe :

La prise d'essai, en solution dans le tétrachlorure de carbone est traitée entre 0 et 5°C par un excès de bromure — bromate en présence d'acide acétique. L'excès de brome est réduit au moyen d'iodure de potassium et l'iode libéré est dosé par titrage avec une solution de thiosulfate de sodium.

Remarque :

Ne disposant pas d'appareil de titrage ampérométrique, nous avons observé que le point final de la réaction de titrage correspond au développement d'une couleur jaune stable.

L'indice de brome est déterminé pour les distillats légers passant avant 325° dans les conditions normales. Il se calcule d'après la formule :

$$I = \frac{(V_1 - V_0) N \times 7,99}{M}$$

où

V_1 = Volume en millilitres de solution de bromure — bromate utilisé pour le titrage de la prise d'essai.

V_0 = Volume en millilitres de solution de bromure — bromate utilisé pour l'essai à blanc.

N = Normalité de la solution de bromure — bromate.

M = Masse en grammes de la prise d'essai présente dans la partie aliquote.

2. Appareillage :

Il comprend essentiellement :

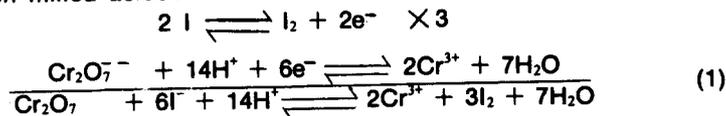
- des fioles coniques de 500 millilitres bouchées à l'émeri ;
- des fioles jaugées bouchées à l'émeri ;
- des pipettes de précision ;
- des burettes de 25 millilitres et 50 millilitres, graduées en 0,1 ml ;
- une microburette de 5 millilitres graduées en 0,01 ml.

3. Réactions chimiques :

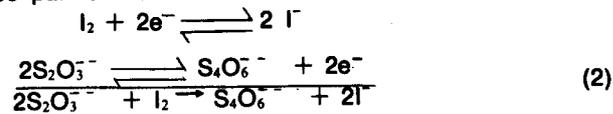
Titration de la solution de thiosulfate de sodium $\approx 0,1$ N par le blochromate de sodium 0,1 N.

$$\text{Normalité de thiosulfate} = \frac{10 \times \text{normalité de Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2}{\text{ml de S}_2\text{O}_3\text{Na}_2}$$

En effet, en milieu acide :



L'iode libéré est dosé par le thiosulfate de sodium



Titration de la solution de *bromure-bromate*.

Titre de la solution de bromure-bromate :

$$\frac{\text{ml de S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 \times \text{normalité de S}_2\text{O}_3\text{Na}_2}{5 \text{ ml de bromure-bromate}}$$

En effet, on utilise les réactions d'oxydation dues à l'ion bromate BrO_3^-



Les ions BrO_3^- sont réduits en Br^- . Au moment où apparaît dans la solution un excès de bromate, Br^- réagit tout de suite avec BrO_3^-



Le brome libre se forme par interaction de KBrO_3 en milieu acide.



Ensuite intervient la réaction de dosage (2) de l'iode libérée de la réaction (6) par le thiosulfate.

4. Résultats :

L'indice de brome de l'échantillon est donné par l'expression :

$$I = \frac{(V_1 - V_0) N \times 7,99}{M}$$

DBM₁₆

Distillat passant entre 49° et 131°C sous 15 millimètres de Hg.

Normalité de thiosulfate : 0,0897 N ;

Normalité de bromure-bromate : 0,43 N ;

Masse de la prise d'essai : 3,8591 g ;

Masse utilisée lors du dosage : 0,38591 g ;

Indice de brome : 37,33.

2. Dosage du même indice :

Normalité de thiosulfate : 0,1018 N ;

Normalité de la solution de bromure : 0,5041 N ;

Indice de brome : 38,59 ;

Soit en moyenne : 37,96 ;

Répétabilité : 38,59 — 37,33 = 1,26.

Distillat DBM₂₅

Fraction passant entre 30^o5 et 165^oC sous 15 millimètres de Hg, soit de 121^oC à 291^oC à la pression atmosphérique.

Masse de la prise d'essai : 1,861 g ;

Normalité du thiosulfate : 0,1006 N ;

Normalité de la solution de bromure : 0,4995 N ;

Indice de brome : 36,67.

VIII. Teneur en gas-oil (2)

Elle est déterminée suivant la norme ASTM.

1. Principe :

L'huile dont la teneur en gas-oil est à déterminer, est placée dans un ballon avec de l'éthylène-glycol. Le gas-oil est extrait par entraînement à la vapeur et recueilli dans un tube de recette gradué. L'essai est terminé lorsque la quantité de gas-oil recueilli reste constante.

2. Appareillage (voir fig. 7)

Il comprend :

- un ballon à fond rond ;
- un dispositif de chauffage ;
- un réfrigérant ;
- un tube de recette gradué.

3. *Réactifs.* — 50 centimètres cubes d'huile ; — 180 centimètres cubes d'éthylène-glycol p.a.

4. Résultats :

$$\text{Pourcentage en gas-oil } G = \frac{\text{Volume de gas-oil recueilli} \times 100}{\text{Volume de la prise d'essai}}$$

L'étude a été faite sur les huiles obtenues lors des essais DBM.

DBM₁₆ G = 24 p. 100 ;

DBM₁₁ G = 23 p. 100 ;

DBM₁₃ G = 24 p. 100 ;

DBM₂₁ G = 24,6 p. 100 ;
DBM₂₂ G = 28 p. 100 ;
DBM₂₄ G = 28 p. 100 ;
DBM₂₅ G = 24,3 p. 100 ;
DBM₂₆ G = 24 p. 100.
Mélange d'huile = 24,8 p. 100.

Remarque :

Le mélange d'huile est constitué par les huiles obtenues lors des essais 10 bis, 11, 12, 12 bis, 13 bis, 16, 17, 18, 27, 28.

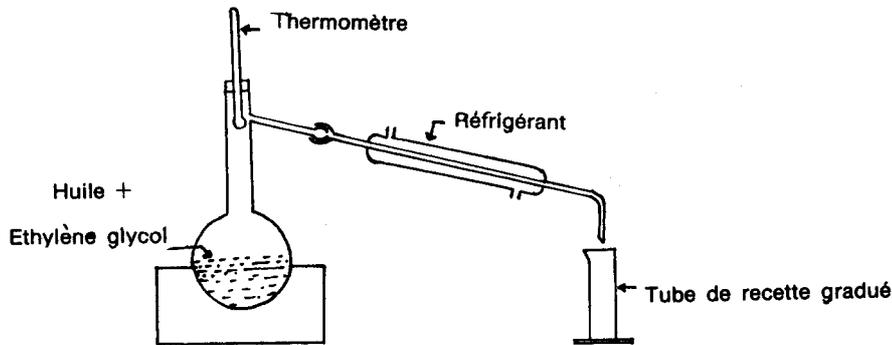


Fig. 7 — Teneur en gas-oil

B. INTERPRÉTATION DES RESULTATS

1. Huile totale

Avant de passer à l'interprétation des résultats, il nous paraît utile de mentionner ici les conditions dans lesquelles ces expériences ont été réalisées. Les premiers essais, à savoir DBM₁₀ à DBM₂₀, consistent en une reprise des essais en statique, avec un débit plus ou moins fixe, sans front de combustion stabilisé ni fonctionnement en continu de l'appareil.

Les essais qui suivent, DBM₂₁ à DBM₂₇, ont été effectués avec débit fixe, front de combustion stabilisé et fonctionnement en continu de l'appareil.

Ces conditions étant *rappelées*, essayons maintenant de tirer de ces résultats une notion sur la *Valorisation de ces Huiles*.

Nous référant au tableau 1, il est facile de constater que, *quelles que soient* les conditions expérimentales, la teneur en eau et la densité des huiles sont presque invariables :

Densité : $0,915 < d < 0,926$

Teneur en eau : $0,1 \% < T. \text{ eau} < 0,3 \%$

TABLEAU I

N° des essais	Viscosité en CSK	Teneur en eau (p. 100)	Teneur en gas oil (p. 100)	Indice de trome	Indice d'acide	Indice Conradson (p. 100)	Teneur en asphaltène (p. 100)	Teneur en soufre mercaptan	Densité
DBM ₁₀	101,67 (30° C)	0,35 (V)				2,26 (P)			0,920 à 22° C
DBM ₁₁	32,84 (37° C)	0,30	23 (V)			1,29 (P)			0,916 à 23° C
DBM ₁₈	26,04 37°8 C	0,50							0,921 à 22°5 C
DBM ₁₈	42,50 37°8	0,25	24						0,922 à 22° C
LBM ₁₄		0,30							0,882 à 25° C
DBM ₁₆		0,50	24 (V)	37,96		0,53 (P)	5,87 (P)		0,926 à 26° C
DBM ₁₇						2,074 (P)			0,908 à 27° C
DBM ₁₅	40,98 37°8	0,10							0,921 à 26° C
DBM ₁₉		0,10							
DBM ₂₀	42,66 37°3	0,20			4,098 ± 0,112	0,469 (P)		0,0060 ± 0,0002	0,916 à 22°5 C
DBM ₂₁		0,30	24,6						
DBM ₂₂	27,14 37°8	0,10	28						0,915 à 22° C
DBM ₂₅	47,76 30° C	0,30	24,3	36,67	6,028 ± 0,170		1,55 (P)		0,925 à 20° C
DBM ₂₆	60,25 30° C	0,10	24		5,918 ± 0,020		2,14 (P)	0,0356 ± 0,0006	0,923 à 22° C
Mélange d'huile									
DBM ₂₄	44,76 30° C	0,70	24,8		8,23 ± 0,20	1,54 (P)		0,0064 ± 0,0001	0,921 à 22° C
DBM ₂₆		0,10							
DBM ₂₇	41,17 30° C	0,60							0,925 à 22° C

— La teneur en gas-oil est à peu près constante : aux environs de 24 pour cent. Elle est maximum pour DBM₂₂ et DBM₂₄, où elle atteint 28 pour cent du volume d'huile produite.

— Quant à la viscosité, elle est très influencée par les conditions de l'expérience, se situant en général aux environs de 40 CSK, elle tombe à 27 CSK dans le cas de DBM₂₂. Or, pour cette expérience les conditions sont les suivantes :

- Débit d'air : 100 m³/h/m²
- Front stabilisé : 7
- Marche en continu de l'appareil.

— L'indice d'acide croît progressivement avec l'augmentation du débit d'air.

- DBM₂₁ : 4,098 ± 0,112, avec comme débit d'air : 50m³/h/m²
- DBM₂₆ : 5,918 ± 0,020, débit d'air : 200 m³/h/m²
- DBM₂₅ : 6,028 ± 0,170, ceci concerne les résidus.
- Mélange d'huiles : 8,23 ± 0,20 ceci concerne les essais effectués sans débit fixe, ni stabilisation du front.

— L'indice de brome est assez *constant*. Sa valeur, étant inférieure à 40 pour cent, montre que l'huile est à base de constituants saturés.

— L'*indice* Conradson permet une classification des huiles en 3 catégories :

- celles dont $I_c > 2$
- celles dont $1 < I_c < 2$
- celles dont $I_c < 1$.

La stabilisation du front de combustion entraîne une diminution de l'indice Conradson. En effet :

Pour DBM₂₁ : 0,469 pour cent en poids (front stabilisé en 7).

Mélange d'huiles : 1,54 pour cent (mélange des huiles obtenues au cours des essais non stabilisés) ;

— La teneur en asphaltènes des huiles dépend largement de la stabilisation du front et du débit d'air injecté.

De 5,87 pour cent en poids lors des essais à front non stabilisé, elle se trouve réduite de moitié au cours des expériences à front stabilisé, et baisse également lorsqu'on diminue le débit d'air :

DBM₁₆ : 5,87 pour cent (front stabilisé, 50 m³/h/m²)

DBM₂₆ : 2,14 pour cent (front stabilisé, 200 m³/h/m²)

DBM₂₅ : 1,55 pour cent (front stabilisé, 150 m³/h/m²).

Notons que la teneur en asphaltène du bitume de référence est de 8,9 pour cent en poids. Ce bitume de référence a été obtenu par extraction

par solvant (Soxhlett), suivie de l'évaporation de ce solvant. Les huiles ont donc perdu une grande partie de leurs asphaltènes au cours de la distillation du grès.

— Toute augmentation du débit d'air entraîne une montée en flèche de la teneur en soufre mercaptan des huiles. De 0,0060 pour cent en masse pour un débit de $50 \text{ m}^3/\text{h}/\text{m}^2$, elle se voit multipliée presque par 10: 0,0356 pour cent, lorsque le débit passe de 50 à $200 \text{ m}^3/\text{h}/\text{m}^2$.

Ainsi donc, il nous est facile de constater que deux facteurs principaux :

- stabilisation du front de combustion à un niveau déterminé ;
- débit d'air injecté,

exercent leur influence sur la teneur en soufre mercaptan et en asphaltène, l'indice d'acide et l'indice Conradson, ainsi que sur la viscosité des huiles produites.

Par contre, la densité, la teneur en eau et en gas-oil, ainsi que l'indice de brome gardent à peu près la même valeur quelles que soient les conditions expérimentales.

2. Distillats d'huile

— Les huiles obtenues au cours des essais DBM₁₆, DBM₂₅, DBM₂₆ ont subi une distillation à basse pression. Les résultats obtenus sont consignés sous forme de tableau (II):

— Toute augmentation du débit d'air entraîne une variation du point initial dans le même sens.

DBM₂₁: $50 \text{ m}^3/\text{h}/\text{m}^2$

DBM₂₅: $150 \text{ m}^3/\text{h}/\text{m}^2$

DBM₂₆: $200 \text{ m}^3/\text{h}/\text{m}^2$

P.I = 115°C sous 760 millimètres de Hg ;

P.I = 121°C sous 760 millimètres de Hg ;

P.I = 133°C sous 760 millimètres de Hg.

— Les fractions les plus lourdes sont aussi celles renfermant les acidités les plus accentuées et la teneur en soufre mercaptan la plus forte.

— La courbe de distillation de ces huiles est représentée sur la figure 9.

Des remarques précédemment énumérées, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

Deux grands groupes de traits caractéristiques de ces huiles peuvent être considérés :

— Ceux à valeur à peu près constante :

- $0,1\% \leq \text{Teneur en eau} \leq 0,3\%$ (pourcentage en volume) ;
- Teneur en gas-oil aux environs de 24 pour cent en volume ;
- $0,915 \leq \text{Densité} \leq 0,926$;
- Indice de brome aux environs de 38 pour cent.

TABLEAU II

Numéro des essais	Fraction d'huile	Point initial	P. 100 (volume)	P. 100 (V) du distillat total	Teneur en mercaptan	Acidité	Indice de brome	Conditions expérimentales
DBM ₂₁	115° à 266° C 266° à 323° C 323° à 371° C 371° à 390° C	115° C Densité 0,830 } 0,880 } 0,906 } 0,935 }	15 15 20 15	80 p. 100 dont 15 p. 100 re- présentent la partie très visqueuse d'> 0,936.	0,0054 ± 0,0001 0,0054 ± 0,0001 0,0064	0,952 ± 0,028 0,960 ± 0,030 1,743 ± 0,050		Débit d'air : 50 m³/h/m². Front stabilisé : 7.
DBM ₂₅	121° à 291° C 291° à 323° C 323° à 370° C	121° C Densité 0,862 } 0,894 } 0,912 }	15 10 15	40 p. 100 le reste représente la partie non distil- lable.	0,014 ± 0,002 0,079 ± 0,002 0,0126 ± 0,002	1,03 ± 0,03 2,414 ± 0,058	36,67	Débit d'air : 150³/h/m². Front stabilisé : 7.
DBM ₃₀	133° à 252° C 252° à 327° C 327° à 384° C 384° à 435° C	133° C Densité 0,855 } 0,898 } 0,922 } 0,971 }	15 17 16 22	86 p. 100 dont 16 p. 100 re- présentent la partie très visqueuse d'> 0,971.	0,0217 ± 0,0003 0,0272 ± 0,005 0,0852 ± 0,0014 0,0870 ± 0,002	0,020 ± 0,004 0,560 ± 0,009 1,330 ± 0,002		Débit d'air : 200m³/h/m². Front stabilisé : 7.

— Ceux qui sont fonction des conditions expérimentales :

- Acidité ;
- Viscosité ;
- Indice Conradson ;
- Teneur en asphaltènes.

Des vingt-sept essais réalisés, DBM₂₂ semble présenter les conditions les plus réquises pour la production d'huile de valeur à peu près acceptable.

En effet, pour cette expérience,

- Le rendement en huile est le plus fort : 73,6 % du poids de grès traité.
- La teneur en eau est la plus faible : 0,1 du volume d'huile.
- La teneur en gas-oil est la plus élevée : 28 % du volume d'huile.
- La viscosité présente sa valeur minimale 27,14°CSK à 37°8.

De plus nous avons pu remarquer que toute augmentation du débit d'air fait diminuer plus ou moins les caractéristiques des huiles.

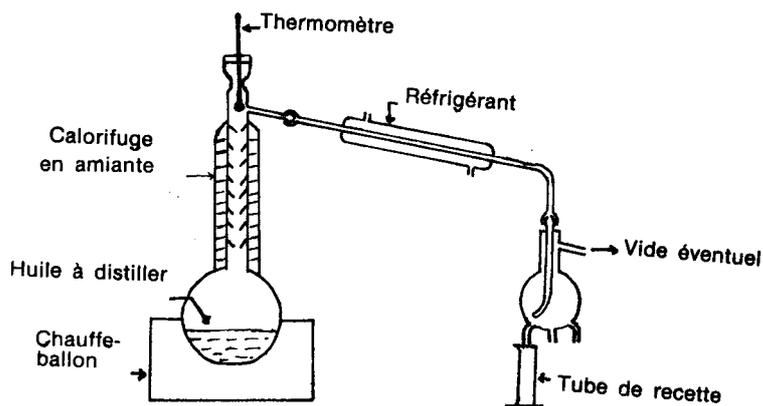
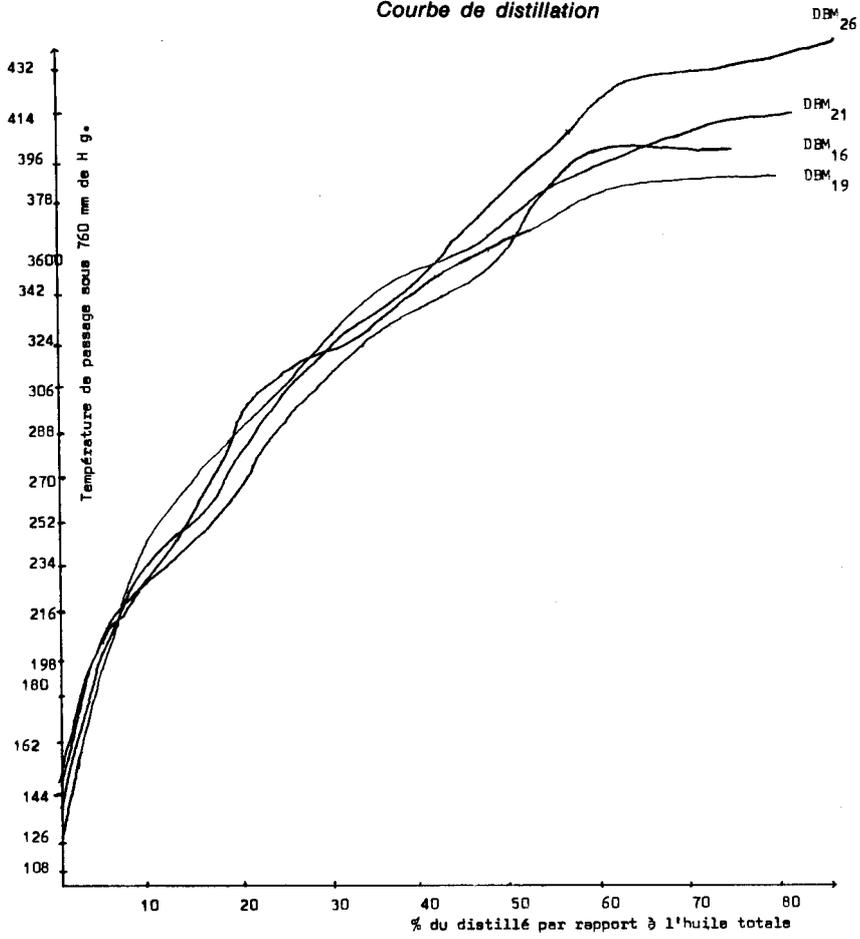


Fig. 8. — Distillation sous vide

Courbe de distillation



NB. DBM₁₆: 50 m³/h/m², front stabilisé en 7

DBM₁₉: 100m³/h/m², front non stabilisé: 5, 6, 7;

DBM₂₁: 50m³/h/m², front stabilisé: 7;

DBM₂₆: 200m³/h/m², front stabilisé: 7.

DEUXIÈME PARTIE

ANALYSE DES GAZ DE COMBUSTION

Identification des gaz.

Elle comporte deux étapes :

- Préparation des gaz étalons ;
- Analyse proprement dite.

I. Matériels

Il s'agit de matériels courants de laboratoire et d'appareils d'analyse :

- un meuble des analyseurs (analyse de CO, CO₂, O₂) ;
- une chromatographie en phase gazeuse.

II. Préparation de gaz étalons (3)

On prépare un certain nombre de gaz supposés susceptibles de provenir de la distillation du grès bitumineux. On injecte ensuite ces gaz en chromatographie, et on a ainsi un certain nombre de gaz étalons.

Les gaz provenant du grès de Bemolanga sont ensuite analysés en chromatographie et identifiés à partir de leur temps de rétention.

Conditions expérimentales :

Voie I : Tamis moléculaire 5 Å ;

Voie II G PS — huile de silicone DC 200
— chromosorb 80-100 meshes
long : 8 mètres.

Pour les 2 voies :

Four 40°C ;

Cellule et injecteur 60°C ;

Hélium 40 ml/mn ;

Papier 5 mm/mn.

1. *Air.* — Des injections d'air ont donné les pics suivants :

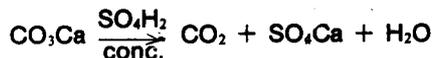
Voie II :

Incondensable (O₂ + N₂) 4 minutes
Un petit pic 28/5 minutes
Ce pic sera identifié ultérieurement.

Voie I :

O₂ 7/5 minutes
N₂ 12/5 minutes

2. CO₂ a été préparé par action de SO₄H₂ concentré sur du carbonate de calcium selon le schéma de la figure 10.



2'. C₁ ou méthane a été identifié à partir du butane de Tamatave.

Temps de rétention de C₁ 4 minutes 36 secondes

Résultats :

Voie II :

CO₂ apparaît 4 minutes 36 secondes après l'injection ;
Incondensable 4 minutes.

Le petit pic inconnu lors de l'injection de l'air n'est autre que celui du CO₂ de l'air.

Voie I :

O₂ 7/5 de minutes après l'injection
N₂ 12/5

Vérification :

Le gaz (CO₂) préparé trouble l'eau de chaux.

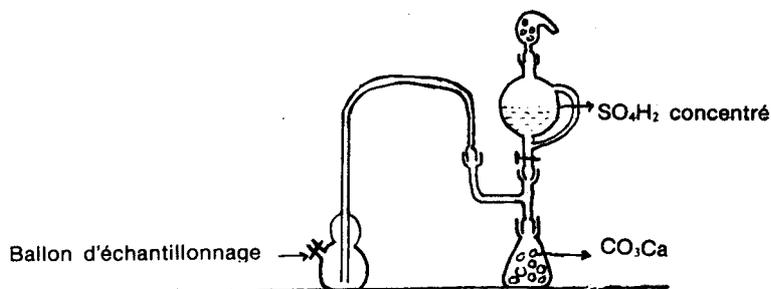
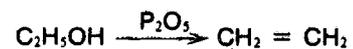


Fig. 10. — Préparation de CO₂

3. C₂ ou éthylène

Principe :

La déshydratation des alcools conduit aux alcènes correspondants.



L'éthanol a été purifié selon une méthode qui sera exposée ultérieurement lors de la préparation des alcènes en C_4 . Cet éthanol purifié est ensuite déshydraté et le gaz obtenu injecté en chromatographie.

Voie II :

- Incondensable ;
- CO_2 de l'air ;
- C_2H_4 ou C_2 après 6 minutes 12 secondes.

Vérification :

Ce gaz a donné un test positif au Br_2 dans CCl_4 .

4. CO

Un prélèvement du gaz d'échappement des voitures suivi de chromatographie a donné les pics :

Voie II :

- Incondensable ;
- CO_2 .

Voie I :

- C_2 ;
- N_2 ;
- CO après 9 minutes ;
- Pic après 1 minute (à identifier).

5. H_2

Ce gaz est obtenu par action de HCl concentré sur du magnésium en copeaux, selon la figure : (voir fig. 11)

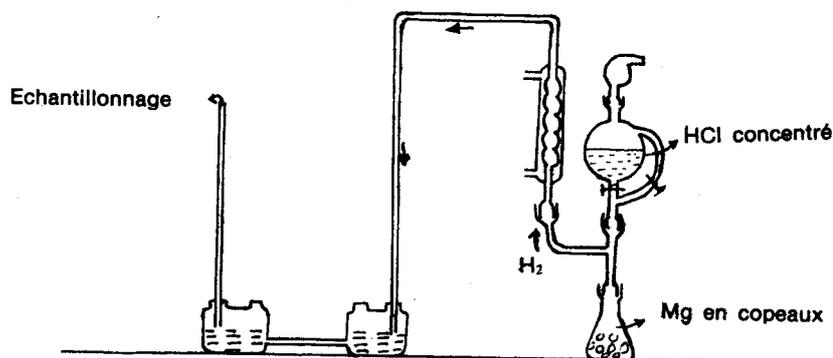


Fig. 11. — Préparation de l'hydrogène

Résultats :

Voie I :

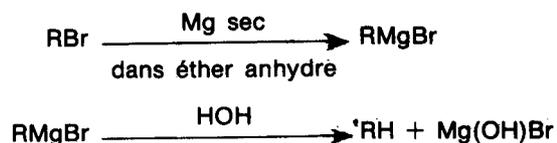
H ₂	1 minute
O ₂	7/5 minutes
N ₂	12/5 minutes

Le petit pic sorti 1 minute après l'injection du gaz d'échappement de voiture n'est autre que l'hydrogène.

Voie II : H₂ ne sort pas.

6. C₂ ou éthane

La préparation s'effectue par synthèse magnésienne suivie d'hydrolyse du magnésien obtenu.



Ce principe de base est utilisé dans la préparation des hydrocarbures saturés.

Produits de départ :

- 40 g de C₂H₅Br dans 10 ml d'éther anhydre ;
- 8 g de Mg en solution dans l'éther ;
- Glace ;
- Eau distillée.

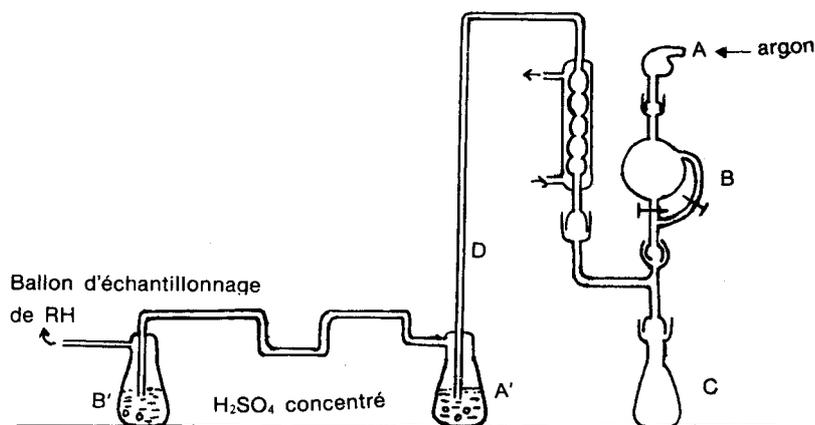


Fig. 12. — Préparation de RH

1° On fait arriver en A de l'argon. Dans l'ampoule B, on met RBr + 10 ml d'éther anhydre, dans C le magnésium + éther anhydre, le tout sur un mélange de glace et de sel.

2° Lors de l'hydrolyse, on branche le ballon d'échantillonnage en D, pour recueillir le gaz obtenu.

Préparation de C_2H_5MgBr

Elle se fait sous atmosphère de gaz inerte (argon) car les magnésiens sont très sensibles à l'action de l'oxygène de l'air.

On verse le contenu de l'ampoule en très petite quantité sur le magnésium en solution dans l'éther anhydre pour amorcer la réaction. Puis, goutte à goutte, le reste du contenu de l'ampoule de sorte que la réaction soit tout juste entretenue.

Afin d'éviter que la réaction s'emballe, on opère sur un bain glacé. Lorsque tout le bromure est introduit, on continue à agiter magnétiquement jusqu'à ce que le magnésium ait disparu.

Hydrolyse

L'eau distillée étant dans l'ampoule, on la verse goutte à goutte sur le mélange réactionnel, celui-ci étant toujours maintenu sur le bain glacé. Réaction très exothermique. On recueille le gaz obtenu dans un ballon préalablement vidé que l'on met à la place de A. Puis on prélève le gaz pour la chromatographie.

Résultat Voie II - Incondensable ;

- CO_2 de l'air ;
- C_2H_6 après 6 minutes 36 secondes.

8. C_3^- ou propylène

La déshydratation du propanol purifié par P_2O_5 permet d'obtenir C_3^- qui sort 11 minutes 12 secondes après l'injection.

9. C_3 ou propane

Même procédé expérimental que pour C_2 , soit dans la préparation du gaz, soit dans le prélèvement pour la chromatographie. Sauf qu'ici on part de C_3H_7Br .

— C_3 après 11 minutes, 48 secondes.

10. IC_4 ou isobutane

Même préparation que pour C_2 et C_3 mais en utilisant l'isobromobutane.
La chromatographie a donné les pics suivants :

Voie II :

- Incondensable ;
- CO_2 ;
- IC_4 après 18 minutes, 36 secondes ;
- un pic après 24 minutes, 24 secondes qui devrait être celui de NC_4 provenant de l'isomérisation de IC_4 .

11. Mélange de C_2 - C_3 - IC_4 provenant des précédentes préparations

On a les pics suivants :

- C_2 après 6 minutes, 36 secondes ;
- IC_4 après 18 minutes, 36 secondes ;
- le présumé NC_4 après 24 minutes, 24 secondes ;
- C_3 après 11 minutes, 48 secondes.

12. NC_4 . Même préparation que pour les autres hydrocarbures saturés mais en partant du n-bromobutane.

Résultat :

- NC_4 après 24 minutes, 24 secondes ;
- IC_4 après 18 minutes, 36 secondes.

Donc le présumé NC_4 obtenu au cours de la préparation de IC_4 est bien NC_4 . Il y a aussi isomérisation de NC_4 en IC_4 due au fait que les réactions sont très exothermiques.

Récapitulations :

Toutes ces préparations ont abouti au tableau suivant et dans les conditions suivantes :

- Four à $40^\circ C$;
- Cellule et injecteur à $60^\circ C$;
- Hélium 40 ml/mn ;
- Papier 5 mm/mn.

Voie II :

- PS — huile de Silicone DC 200 :
 - chromosorb 80 — 100 meshes ;
 - 8 mètres de long.

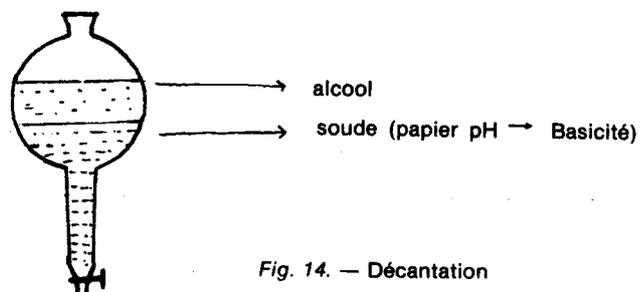


Fig. 14. — Décantation

On recueille la phase organique (supérieure) qu'on sèche sur Cl_2Ca et qu'on filtre. Le filtrat est ensuite distillé.

* Distillation

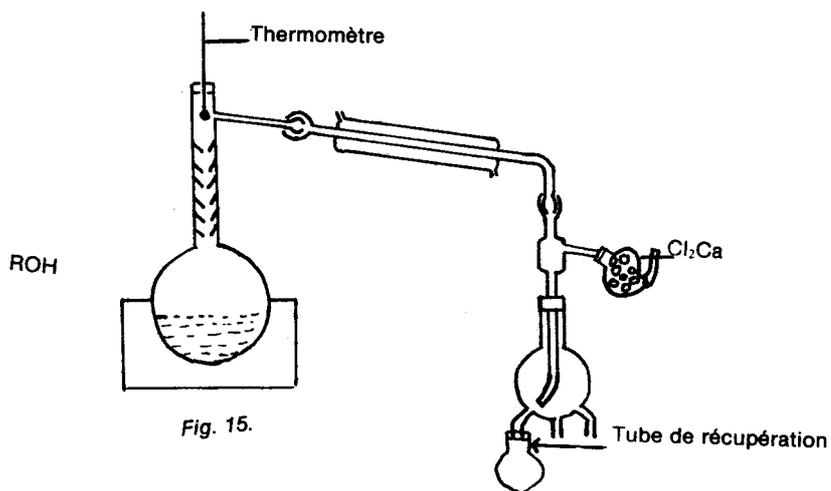


Fig. 15.

Passage de l'isobutanol = 102°C ;
 Passage butanol — 2 = 96°C ;
 Passage butanol — 1 = 114°C .

La déshydratation de chacun de ces alcools purifiés suivie de chromatographie a donné les pics suivants :

Déshydratation de l'isobutanol :

Des pics après 22' 25' 24" 28' 24"

Temps de rétention en minutes	Inc	C ₁	CO ₂	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	IC ₄	NC ₄
	4'	4' 36"	5' 36"	6' 12"	6' 36"	11' 12"	11' 48"	18' 36"	24' 24"

Voie I: Tamis moléculaire 5 Å.

Temps de rétention en minutes	H ₂	O ₂	N ₂	C ₁	CO
	5'	7'	12'		44'

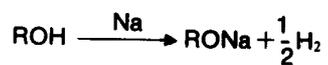
13. Préparation des alcènes en C₄

La déshydratation des alcools en C₄ donnera les alcènes correspondants. Plusieurs étapes et sous-étapes dans cette préparation.

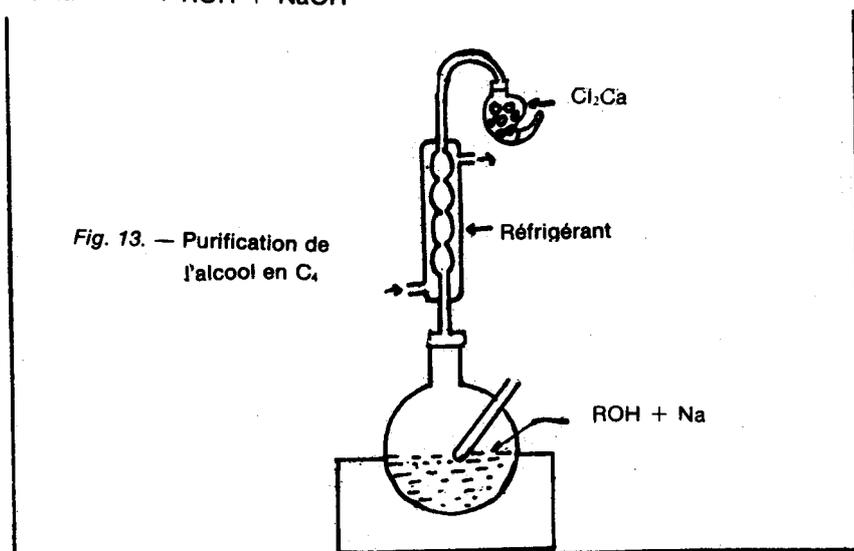
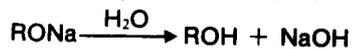
1. Préparation des alcools en C₄

— Formation de l'alcoolate

On chauffe à reflux le mélange réactionnel (fig. 13)



— Hydrolyse de l'alcoolate



Butanol — 2 déshydraté :

Des pics après 22' 25' 24'' 28' 24''

Butanol — 1 déshydraté :

Des pics après 22' 25' 24'' 28' 24''

On constate que chacun de ces alcools déshydratés donne les mêmes trois sortes de pics. Ces pics sont les pics de 3 isomères (isobutène, butène — 1, butène — 2 Cis et Trans).

Des injections d'un mélange de produits Cis—trans ont permis de conclure que le trans sort avant le Cis.

De plus, le test à la solution de Br₂ dans CCl₄ a été positif.

Tableau récapitulatif

Avec four à 40°C :

Cellule et injecteur à 60°C ;

Hélium : 40 ml/minute ;

Papier : 5 mm/minute.

IC₄ sort après 22 minutes.

C₄ sort après 22 minutes.

C₄²⁻ T sort après 25 minutes, 30 secondes.

C₄²⁻ Cis sort après 28 minutes, 24 secondes.

Inc	C ₁	CO ₂	C ₂	C ₃	C ₃	C ₃	IC ₄	IC ₄ + C ₄	NC ₄	C ₄ ²⁻ T	C ₄ ²⁻ C
4'	4' 36"	28' 5"	6' 12"	6' 36"	11' 12"	11' 48"	18' 36"	22'	24' 24"	25' 30"	28' 24"

Four 40°C ;

Cellule 80°C ;

Injecteur 70°C ;

Hélium 40 ml/mn ;

Papier 5 mm/mn.

Voie II :

Inc	C ₁	CO ₂	C ₂	C ₃	C ₃	C ₃	IC ₄	IC ₄ + C ₄	NC ₄	C ₄ ²⁻ T	C ₄ ²⁻ C
4'	4' 36"	5' 36"	6' 12"	6' 36"	10' 48"	11' 06"	17' 24"	20' 36"	22' 24"	23' 48"	26' 36"

14. Détermination des gaz en C₅

— L'identification des gaz saturés en C₅ à partir du butane de Tamatave.
Ce butane nous a été livré avec l'analyse de ses constituants.

Conditions expérimentales

Four 40°C;
Cellule et injecteur 60°C;
Hélium 40 ml/mn;
Papier 5 mm/mn.

C ₁	C ₂	C ₃	IC ₄	NC ₄	IC ₅	NC ₅	C ₆
4' 36"	6' 36"	11' 12"	18' 36"	24' 24"	42' 06"	51' 12"	77' 24"

Four 40°C;
Cellule 80°C;
Injecteur 70°C;
Hélium 40 ml/mn;
Papier 5 mm/mn.

C ₁	C ₂	C ₃	IC ₄	NC ₄	IC ₅	NC ₅
4' 36"	6' 36"	11' 06"	17' 24"	22' 24"	40' 12"	49' 06"

— Identification des gaz insaturés en C₅

On prépare ces alcènes par déshydratation de l'alcool *n* — amylique à 120° - 140°C par P₂O₅, puis par déshydratation de l'alcool isoamylique dans les mêmes conditions. Cette préparation comporte plusieurs phases :

1. Purification des alcools et distillation;
2. Déshydratation par P₂O₅ suivie de chromatographie du gaz.
3. Test à la solution de Br₂ dans CCl₄ qui a été positif.

Conditions expérimentales :

Four 40°C;
Cellule 80°C;
Injecteur 70°C;
Hélium 40 ml/mn;
Papier 5 mm/mn.

37' 18"	43' 06"	50' 48"	56'	61' 48"
37' 18"	43'	50' 36"		61' 48"

Remarques :

1. En chromatographie, les alcènes précèdent toujours les alcanes correspondants ;
2. Le pentène possède 5 isomères : pentène 1, pentène 2 Cis et Trans, isopentène avec 2 isomères ;
3. La déshydratation des alcools *n* - amylique et isoamylique ont abouti aux mêmes pics. Il y a eu donc isomérisation au cours de la préparation des gaz. On en déduit que ces pics correspondent à :

37' 18"	40' 12"	43' 06"	49' 06"	50' 48"	56'	61' 48"	
IC ₅	IC ₅	nC ₅	NC ₅	C ₅ ¹ -T	C ₅ ² -T	5 ^e isomère du pentène	

III. Analyse des gaz provenant de la combustion du grès bitumineux de Bemolanga

Cette analyse est faite suivant la méthode de l'étalon interne.

Résultats

Tableau I

	DBM ₉	DBM ₉	DBM ₁₀	DBM ₁₁	DBM ₁₂
Débit air		40(s)	40(s) - 60(s)	60s	60s
Fronts non stabilisés	9 à 1	9 à 1	9 à 1	9 à 1	9 à 1
C ₁	2,32 % (V)	1,87 % (V)	0,58 % (V)	1,13 % (V)	37,15 % (V)
C ₂	0,51	1,67	0,43	0,36	17,76
C ₃	0,15	0,81	0,14	0,32	24,48
C ₄	0,25	0,81	0,08	0,28	
C ₅	0,11	2,24	0,15	0,13	15,7
IC ₅	0,01		trace	0,03	0,56
IC ₄	0,17	0,08	0,07	0,15	2,88
NC ₄	0,06	trace	0,05	0,09	
C ₄ ² -Trans	0,02	0,11	trace	0,03	0,65
C ₄ ¹ -Cis	0,02	0,12	trace	0,19	trace
IC ₅			0,03		
IC ₅	0,01		trace	0,07	trace
C ₅		trace	trace		
NC ₅	0,03	trace		0,08	trace
C ₅ ¹ -T	0,05	0,58	trace	0,04	trace
C ₅ ² -Cis			trace		trace

Les gaz sont donnés en % par rapport au volume total de gaz produits.

Tableau II

Ce tableau montre l'influence du débit d'air injecté sur le rendement en hydrocarbures formés.

	DBM ₂₁	DBM ₂₂	DBM ₂₅	DBM ₂₆
Débit air	50 m ³ /h/m ³	100 m ³ /h/m ³	150 m ³ /h/m ³	200 m ³ /h/m ³
Front stabilisé	7	7	7	7
T° C du front	560° C	600° C.	650° C	650° C
Maximum de combustion.	700° C	710° C	700° C	

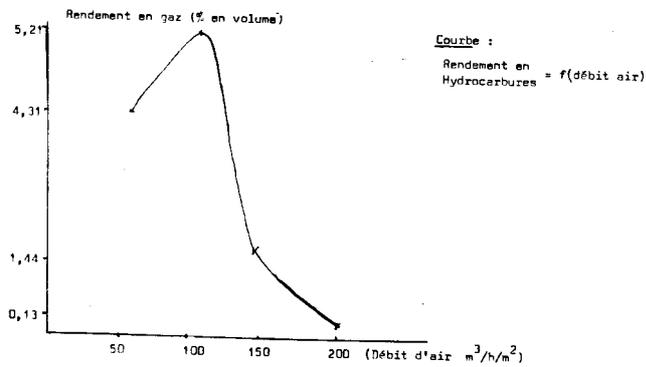
	DBM ₂₁		DBM ₂₂		DBM ₂₅		DBM ₂₆	
	P. 100 (V)	Poids en g						
C ₁	2,44	38,37	2,20	45,89	0,24	6,68	0,05	1,19
C ₂	0,19	5,23	0,93	33,80	0,30	14,61	0,008	0,39
C ₃	0,36	10,62	0,48	18,77	0,13	6,78	0,016	0,66
C ₃	trace		0,46	25,19	0,02	0,15	0,007	0,41
C ₃	0,58	23,94	0,55	31,55	0,35	26,79	0,015	0,91
IC ₄	0,21	11,97	trace	trace	trace		trace	trace
IC ₄	0,27	14,82	0,57	41,62	trace		0,11	0,85
NC ₄	0,26	14,86	0,022	1,66	0,40	40,36	0,005	0,54
C ₂ -T	trace		trace		trace		0,013	1,04
IC ₅								
Total .	4,31	119,81	5,21	198,48	1,44	95,37	0,13	5,99

Production d'huile

	DBM ₂₁	DBM ₂₂	DBM ₂₅	DBM ₂₆
Huile recueillie	59,70 % (V)	73,6 % (V)	50,5 % (V)	49 % (V)
Huile recueillie + celle des verreries	72 % (V)	82,7 % (V)	65,5 % (V)	58 %

Ces pourcentages de gaz produits sont donnés par rapport au volume de gaz sortis.

Numéros des essais	DBM ₂₁	DBM ₂₂	DBM ₂₅	DBM ₂₆
Débit d'air injecté. (m ³ /h/m ²)	50	100	150	200
Débit des fumées l/h	362,00	569,50	888,80	816,25
Nombre d'heures	7	6	5	4
Volume total de fumées (l)	2 534	3 417	4 444	3 625
Masse de C ₁ en g	38,37	45,89	6,68	1,19
Pourcentage par rapport au grès bitumineux	0,306	0,42	0,05	1,01
Masse de C ₁ à C ₄ en g	119,81	198,48	95,37	5,99
Pourcentage par rapport au grès bitumineux	0,958	1,80	0,71	0,06
Masse de C ₁ à C ₆ en g				10,19
Pourcentage par rapport au grès bitumineux				0,10
Masse des hydrocarbures saturés en g (C ₁ à C ₄)	99,76	97,87	95,37	3,3
Pourcentage par rapport au grès bitumineux	0,798	0,89	0,71	0,03
Masse des hydrocarbures insaturés en g (C ₁ à C ₄)	20,05	100,61	14,76	2,69
Pourcentage par rapport au grès bitumineux	0,160	0,91	0,11	0,03
Quantité de grès traité en g	12 500	11 000	13 500	10 500



Interprétation des résultats

1. Les essais peuvent être groupés en 2 catégories.

a. Ceux où les fronts de combustion se succèdent de 9 à 1, sans stabilisation de front. C'est le cas des essais DBM₈ à DBM₁₂.

b. Ceux où les fronts ont été stabilisés à un niveau bien déterminé :

DBM₁₃ fronts 1 et 2
 DBM₁₄ fronts 1 et 2
 DBM₂₁ à DBM₂₆ front 7

Cette stabilisation a une influence sur la nature des gaz produits.

Ce facteur annule l'apparition des hydrocarbures en C₅, alors que ceux-ci étaient bien présents dans les gaz provenant des essais DBM₈ à DBM₁₂.

2. Dans le cas de front stabilisé à un niveau bien déterminé, lorsqu'on construit la courbe.

Rendement: f(débit d'air injecté)

On a une courbe en cloche, présentant un maximum aux environs de 100 m³/h/m². Le rendement en hydrocarbures formés est donc *maximum au débit 100 m³/h/m²*.

Au-delà de ce stade, toute augmentation du débit d'air injecté est néfaste à la production d'hydrocarbures. Cette remarque est bien en accord avec celle concernant le rendement en huile.

3. Dans tous les cas (C₁ à C₄ pour les fronts stabilisés, C₁ à C₅ et quelques traces de C₆ pour les fronts non stabilisés), l'hydrocarbure prédominant est le méthane (la moitié du rendement en hydrocarbures).

4. Il y a également prédominance des hydrocarbures saturés par rapport aux insaturés comme le montre le tableau IV:

	DBM ₂₁	DBM ₂₂	DBM ₂₅	DBM ₂₆
Saturés	3,85 %	3,25 % (V)	1,12 % (V)	0,09 % (V)
Insaturés	0,46 %	1,96 % (V)	0,32 % (V)	0,03 % (V)

5. Compte tenu de leur pourcentage volumétrique et du volume de fumées produites depuis leur apparition jusqu'à la fin de l'essai, on a calculé les masses de méthane seul, d'hydrocarbures de C₁ à C₄, d'hydrocarbures saturés en insaturés, ramenées à la masse de grès traité.

La récupération en hydrocarbures en C₅ est nulle, dans le cas de front stabilisé à un niveau déterminé.

Les résultats sont consignés sous forme de tableau (tableau III)

6. Puisque les hydrocarbures en C₅ sont absents dans le cas de front stabilisé, cette stabilisation et l'augmentation du débit d'air injecté, entraînent le craquage de ces molécules en C₅.

En résumé : La récupération en hydrocarbures est maximum pour un débit d'air de 100 m³/h/m². Ces hydrocarbures sont en majeure partie saturés.

CONCLUSION GENERALE

Dans notre première publication : *Procédé d'extraction d'huile à partir du Grès bitumineux de Bemolanga*, la marche à suivre, pour faire fonctionner le four à alimentation continue et stabiliser le front de combustion à un niveau déterminé, a été tracée. Dans le présent texte, nous avons essayé de répondre, autant que notre possibilité nous le permet, à la question de :

« Valorisation des huiles et Identification des gaz provenant de la distillation du Grès bitumineux de Bemolanga ».

Concernant la partie « Gaz de combustion » ces gaz sont en majeure partie constitués d'hydrocarbures aliphatiques, saturés, avec prédominance de méthane. Les insaturés représentent environ le quart du pourcentage des saturés.

Quant à l'autre partie « Valorisation des Huiles », nous n'avons pu effectuer toutes les analyses que sur certains de nos essais DBM, faute d'huile en quantité suffisante. Les résultats mentionnés ici nous permettent cependant d'avoir déjà un certain point de vue sur les caractéristiques de ces huiles.

De la valeur des indices de brome, nous en déduisons que l'huile est à base de constituants saturés.

Si l'on considère le bitume de référence la distillation du grès fait perdre au bitume une grande partie de leurs asphaltènes.

La teneur moyenne des huiles en gas-oil est environ de 24 pour cent de leur volume.

Le point de 80 pour cent de distillation est aux environs de 400°C sous 760 mm de mercure.

Les conditions expérimentales qui seraient favorables à la production d'une huile de valeur à peu près acceptable, seraient à notre avis celles de l'essai DBM₂₂.

Sur le plan appareillage, il ne faut pas perdre de vue leur état. Ne disposant pas toujours d'appareils normalisés, nous étions obligés de nous contenter de ceux qui étaient à notre disposition. Compte tenu de ces remarques, nous pouvons considérer ces résultats comme satisfaisants dans l'ensemble.

Enfin, à notre avis, il serait intéressant de reprendre les essais à front stabilisé ; DBM₂₁, DBM₂₂, DBM₂₅, DBM₂₆, afin d'avoir à notre portée des résultats très complets. La reprise de ces expériences est cependant subordonnée à l'approvisionnement en échantillon. De tel approvisionnement hélas ! n'est pas toujours facile.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J. RABESIAKA, I. RABARISOA, A. RAFENOMANANTSOA. — *Ann. Univ. Madagascar* 1974, 11, p.
- (2) AFNOR. — *Méthodes d'essais des produits pétroliers*, Editions Courbevoie, 1970.
- (3) VOGEL — *Practical Organic Chemistry*, Editions Longmans, 1956, p. 236.