

Evolution des techniques de détermination du taux d'oléfines dans les fractions pétrolières

M. OUCHEFOUN, L. TIFOUTI; M. ZERDAOUI (*)

Résumé

La détermination du taux d'insaturation des produits pétroliers et de leurs dérivés est d'une grande importance pratique.

Les différentes techniques utilisées se basent essentiellement sur, d'une part la saturation des oléfines par des réactions d'halogénéation, d'autre part la séparation chromatographique des composés renfermant des liaisons multiples. Toutefois la plupart de ces méthodes ne donnent qu'une estimation approchée du taux d'insaturation de ces produits, et ne conviennent que pour des fractions légères.

Ce travail se propose de décrire l'évolution des techniques employées depuis le début du siècle jusqu'à nos jours.

Summary

The determination of an accurate insaturation rate in fuels petroleum products, and particularly in fuels is very important.

The different methods suggested up to now are mainly based on: the saturation by means of halogen or chromatographic separation of olefines. However most of this technics give an approximate evaluation of the insaturation rate, and are generally limited to light fractions.

In this paper we will try to describe the evolution of the investigations carried out up to the last few years.

Mots clé: Residu Atmosphérique, insaturation, Fractions pétrolières; Halogénéation.

Introduction

Les hydrocarbures restent jusqu'à présent la principale source d'énergie à travers le monde. Cependant, les substances hydrocarbonées naturelles subissent divers traitements pour en extraire des produits semi-finis ou finis, qui, à leur tour, peuvent être traités ou utilisés en l'état. Or, il est impératif, à la suite de chaque étape du procédé de traitement, d'effectuer une caractérisation du produit obtenu. Ce souci de déterminer les propriétés des hydrocarbures s'est imposé d'ailleurs comme une réelle nécessité dès l'apparition de la première raffinerie.

Entre autres caractéristiques physico-chimiques (densité, stabilité, humidité, teneur en produits sulfurés etc...), l'estimation du taux d'oléfines dans les produits pétroliers est devenue une préoccupation permanente depuis toujours.

Aussi, différentes méthodes utilisées pour mesurer le taux d'insaturation des corps gras, ont été appliquées avec plus ou moins de satisfaction dans le domaine des hydrocarbures et leurs dérivés.

Le présent travail se propose de décrire l'évolution des techniques ayant servi à déterminer le taux d'oléfines dans les produits pétroliers.

A- Caractérisation des oléfines

Dans cette partie sont exposées brièvement les principales méthodes, qui ont permis au début à caractériser les oléfines dans les corps gras et les essences naturelles. Par la suite, l'exposé sera consacré à l'évolution des techniques employées pour déterminer le taux d'insaturation dans les hydrocarbures et les produits pétroliers.

1 - Halogénéation

C'est de loin la méthode la plus courante. Cependant, elle présente, sur le plan analytique, une grande difficulté due principalement à la compétition entre réactions d'addition et de substitution [1,2]. Comme nous le verrons dans la suite de ce texte, de bons résultats ont été obtenus en utilisant un mélange bromure-bromate dans les conditions précises.

2 - Méthode au formaldéhyde

Cette méthode se base sur la formation d'une résine lorsqu'une huile, contenant des oléfines, est soumise à un

reflux en présence de formaldéhyde et d'un acide fort [1]. Cependant, la précipitation des résines n'est pas totale, et le réactif se combine avec les composés aromatiques. De plus, elle ne peut convenir aux huiles, qui sont visqueuses, et donc favorables à une co-précipitation.

3- Méthode calorimétrique

Les oléfines réagissent avec l'acide sulfurique dans un processus exothermique ; certains auteurs ont essayé de corréler quantitativement la teneur en oléfines et la chaleur dégagée au cours de la réaction chimique [4,5].

4- Méthode de précipitation à l'acétate de mercure

Les sels de mercure réagissent avec les oléfines pour donner des dérivés de compositions variées. Partant de cette constatation, une méthode de détermination des oléfines dans les fractions pétrolières légères, a été élaborée, connue sous l'appellation courante de "Test de mercuration" ou bien "Test au mercure". Le test indique la présence des composés insaturés, qui entrent en combinaison avec l'acétate de mercure alcoolique à température ordinaire, indépendamment de ceux qui subissent seulement l'oxydation.

Selon les travaux de J.Tausz et H.Wolf [6], la technique consiste à porter à ébullition la fraction pétrolière en présence d'une solution alcoolique diluée de Hg (OAc).. La partie inaltérée de la fraction est entraînée par un courant de vapeur, puis mesurée. Les hydrocarbures insaturés combinés au sel de mercure sont alors récupérés en utilisant de l'acide chlorhydrique, distillés à leur tour, et ensuite quantifiés. Cette méthode est relativement laborieuse, en effet les auteurs préconisent un reflux de huit heures, et pour pouvoir éliminer l'acide acétique, les aldehydes et les cétones, le distillat de la fraction inaltérée est lavé respectivement avec NaHSO₄..

5- Action de l'acide perbenzoïque

L'acide perbenzoïque réagit avec les oléfines et autres composés insaturés à 0°C en donnant des oxydes d'oléfines, dont l'hydrolyse conduit à des glycols [2]. Cette réaction d'oxydation est à la base d'une estimation quantitative des oléfines en faisant réagir, pendant 48 heures, des quantités connues d'acide perbenzoïque et d'une huile. Une solution d'iodure de potassium est alors ajoutée au mélange, et donne des valeurs plus élevées que celles exprimées par le nombre d'iode. Il est à signa-

ler, en effet, que cette réaction n'est pas spécifique aux olé-fines.

6- Attaque à l'acide sulfurique

L'acide sulfurique réagit avec les olé-fines pour donner cinq types de composés:

- Alcools
- Esters
- Polymères
- Produits d'oxydation
- Hydrocarbures saturés [7].

Cette attaque a été employée comme méthode de détermination des olé-fines dans certaines coupes pétrolières [6,8]. Ces dernières sont traitées deux fois de suite à l'acide sulfurique concentré, puis distillées à leur point d'ébullition. Le résidu, qui est en fait le résultat d'une polymérisation des insaturés, est considéré comme équivalent à la teneur en olé-fines présentes.

7- Extraction des olé-fines à l'aide de solvants

Certains solvants ont été utilisés pour la séparation des olé-fines et des aromatiques des autres composés. Cependant, cette séparation s'avérant incomplète, la méthode n'a pas eu de succès.

En résumé, c'est l'halogénéation, comme déjà mentionné, qui a été la plus largement employée, et qui a fait l'objet de nombreuses études pour l'améliorer. Ainsi, de par leur réactivité, tous les halogènes ont servi comme réactif à la détermination de la teneur en olé-fines. Ceci est vrai, aussi bien pour les substances plus ou moins homogènes telles les huiles végétales, les résines et les essences naturelles, que pour les produits plus complexes telles les coupes pétrolières.

Cependant les réactifs les plus utilisés, ont été l'iode et le brome, d'où les premières dénominations de ces techniques : "Valeur en iode" et "Valeur en brome". Plus tard on voit apparaître les termes "indice d'iode" ou "indice de brome".

Cette caractéristique indique depuis, le nombre de milligrammes d'iode ou de brome consommé par cent grammes de produit. Il existe aussi les expressions de "nombre de brome" ou "nombre d'iode", qui désignent quant à elles, le nombre de grammes d'halogène fixés par cent grammes de composé.

B- Détermination du taux d'olé-fines dans les coupes pétrolières

1) Emploi du brome et du couple bromure-bromate

Cette partie est consacrée aux principaux travaux dont les auteurs ont tenté de déterminer les indices de brome ou d'iode de produits pétroliers d'origines diverses, en se servant de techniques d'halogénéation. Les études sont exposées avec détails afin de révéler les difficultés rencontrées. Celles-ci limitent, en effet, sérieusement le champ d'application de ces méthodes.

Ainsi Akunianz publie, successivement en 1896 et en 1897 [9], des déterminations des "valeurs en iode" d'huiles pétrolières brutes. En 1900, S.Takano [10] détermine lui aussi la "Valeur en iode" d'une huile brute en utilisant une solution d'iode dans le chloroforme. Grete [11], étudia quant à lui, le taux d'insaturation des huiles brutes et gaz-oils.

Pour ce qui est du brome comme réactif analytique, nous citerons les travaux de :

- Mc Arthur [12], en 1888, sur l'évaluation des "Valeurs en brome" de naphtas, d'huiles lubrifiantes et de cires paraffiniques.

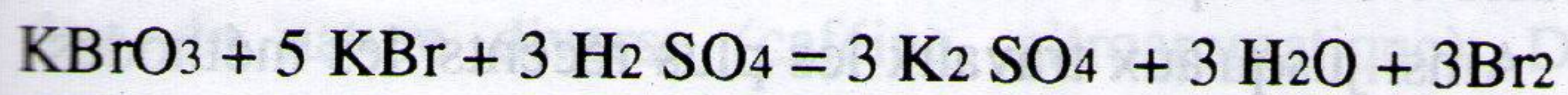
- P.C. Mc Ilhney [13], en 1899, sur l'évaluation des "Valeurs en brome", avec détermination du taux d'insaturation et de substitution, de naphtas lourds, d'huiles neutres et de paraffines.

Mais ce sont Hubl [14], Wijz [15] et Hanus [16], qui élaborèrent les premières méthodes de détermination du "nombre de brome", en se servant d'une solution d'iodohalogénure (par ex.: I-Br) comme agent de saturation. Malheureusement leurs techniques ne donnent des résultats satisfaisants qu'avec certains composés. Des valeurs trop élevées sont généralement obtenues, dues à la compétition non contrôlée des réactions de substitution et d'addition. Ce n'est qu'en 1922 que l'on voit apparaître un travail complet sur le nombre d'iode et de brome des produits pétroliers [9]. En effet E.M.Johansen, mesurant la quantité d'halogénure d'hydrogène résultant de la substitution, tente d'évaluer l'importance de cette dernière réaction.

En réalité la plupart de ces travaux ne donnent qu'une indication relative sur un "taux d'insaturation fictif" du produit pétrolier étudié. Effectivement, les résultats obtenus correspondent à la consommation globale de brome

ou de l'iode, résultant de l'halogénéation du produit considéré. Cette dernière est assimilée, à tort, à la détermination du taux d'oléfines. Cependant, quelques auteurs comme nous l'avons mentionné ci-dessus, ont tenté de préciser la part de la substitution intervenant lors de cette réaction. Toutefois la correction apportée, de l'avis des auteurs est contraignante et peu sûre [9].

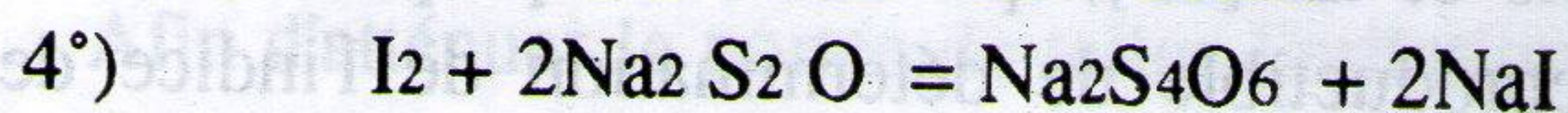
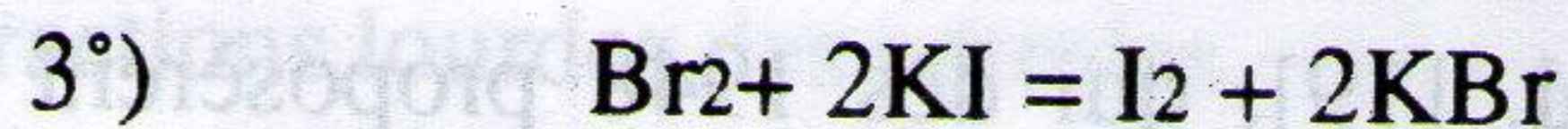
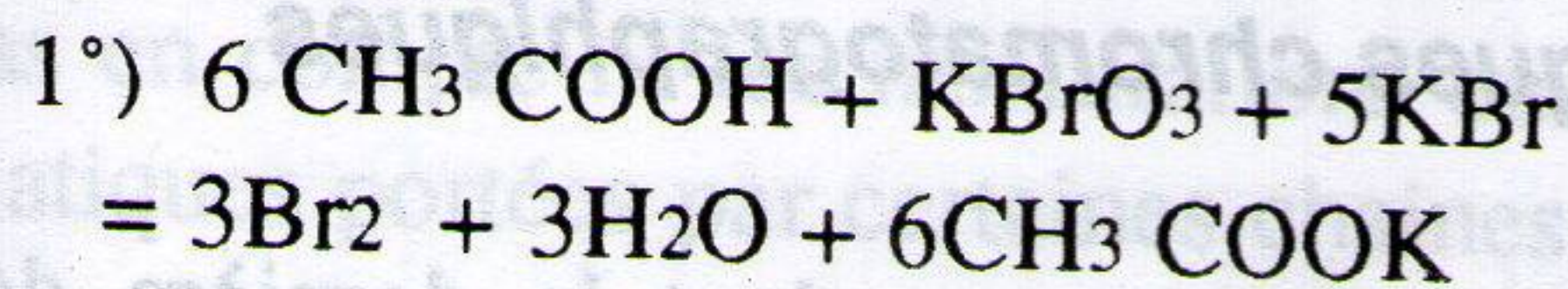
Ceci a conduit certains chercheurs de tenter de s'en affranchir en minimisant, le plus possible, la réaction de substitution [17]. Ceci semble théoriquement possible à J.M. Levine, qui postula que cinétiquement la réaction d'addition évolue plus rapidement que la réaction de substitution. Une concentration en brome suffisamment faible dans le milieu réactionnel devrait favoriser l'addition au détriment de la substitution. Pour ce faire J.M. Levine [17] fait générer le brome, in situ, par action de l'acide sulfurique sur le couple bromure-bromate.



La détermination du "nombre de brome" consiste, dans ces conditions, à opérer avec un excès de brome, qui est dosé indirectement par addition d'iodure de potassium. L'iode libéré est titré à l'aide d'une solution étalon de thiosulfate de sodium. D'ailleurs, c'est cette méthode, qui a été reprise vers les années 1940 [28] par "American Society for Testing and Material" (ASTM) comme technique conventionnelle de détermination d'oléfines et des composés aromatiques dans les distillats pétroliers, et enregistrée sous la norme ASTM. Standard D.875-46T. Toutefois, on doit noter que l'acide sulfurique utilisé initialement pour générer le brome, à partir du couple bromure-bromate, a été remplacé par de l'acide acétique afin de minimiser la formation de résines polymériques. De plus, il est important de signaler que, même si celle-ci a servi à déterminer le taux d'insaturation de produits de "cracquage", à haut point d'ébullition, les résultats qu'elle fournit ne peuvent pas être assimilés à un taux d'oléfines. En revanche elle permet d'évaluer d'une manière satisfaisante les teneurs en oléfines des essences, kérosène et gaz-oils.

Nous reportons dans ce qui suit les réactions chimiques intervenant dans les différentes étapes, ainsi que les concentrations des réactifs utilisés.

a) Procédure:



b) Réactifs:

- Solution standard : KBr/KBrO₃ à 0,5 N
- Solution standard : Na₂S₂O₃ à 0,1 N
- Tétrachlorure de carbone
- Iodure de potassium à 15 %
- Solution d'amidon à 0,5 %
- Acide acétique.

Enfin, l'essor rapide de l'industrie pétrochimique a poussé les analystes à mettre au point des méthodes plus rapides et appropriées à des dosages systématiques, tel le contrôle de qualité de matières premières, de produits de fabrications finis ou semi-finis. Dans ce secteur de l'activité industrielle, des différentes méthodes citées précédemment, c'est de nouveau l'halogénéation qui a été retenue pour la détermination routinière des teneurs en oléfines dans les fractions pétrolières. Nous verrons plus loin dans cet exposé, que d'autres techniques récentes sont venues s'ajouter à cette dernière, mais demeurent d'emploi limité à cause d'une mise en oeuvre laborieuse et délicate.

Enfin, pour conclure ce point, on retient que les méthodes, exposées jusqu'ici, présentent 3 types d'inconvénients majeurs [8] :

- i) Variation considérable des résultats avec les paramètres expérimentaux (prise d'essai de l'échantillon, quantité de l'agent d'halogénéation utilisé, temps de contact et température du système).
- ii) Difficulté de distinguer, à l'aide de l'halogénéation, les réactions d'addition et de substitution.
- iii) Point d'équivalence difficilement détectable à cause d'interférences dues aux colorations des produits pétroliers.

De ce fait, de nombreux travaux pour améliorer ces méthodes ont été entrepris.

2) Emploi du brome généré par électrolyse dans des dosages coulométriques et spectrométriques

Pour atténuer toutes les difficultés énumérées ci-dessus, et disposer d'une méthode rapide et efficace, les analystes optèrent pour des techniques électrochimiques.

Les pionniers, dans ce domaine, sont incontestablement H.D. Dubois et al. [19], qui dès 1948 proposèrent une méthode reproductible de détermination de l'indice de brome. Cela consiste à doser directement les insaturés par une solution de bromure de potassium comme agent halogénant. Le point d'équivalence est alors déterminé par une détection électrochimique, évitant ainsi toute interférence de coloration est effectuée à froid pour favoriser la substitution.

Le dosage est stoppé dès la détection du point d'équivalence, défini par l'apparition d'un flux de courant. La différence de potentiel appliquée aux électrodes de platine est 0,5 volt. On note que c'est cette méthode qui a été classée, sous le matricule ASTM.D.1159.55T, comme technique standard de détermination du "nombre de brome" des produits pétroliers.

La titration coulométrique des composés insaturés a été mise en oeuvre pour la première fois en 1953 par F.Cuta et al. [20] en utilisant du chlore généré électrochimiquement ("chlore naissant") pour le dosage d'acides insaturés à longues chaînes. Trois ans plus tard, F.A.Leissey et al. [21] mirent au point un appareil automatique de dosage ampérométrique pour la détermination de l'indice de brome, le brome étant toujours généré électrochimiquement. Une telle méthode nécessite le recours à un dispositif expérimental comportant deux couples d'électrodes :

- L'un assurant la génération du brome
- L'autre permettant la détermination du point d'équivalence

Cette technique fut ensuite modifiée par l'utilisation d'une détection photométrique du point d'équivalence, et fut appliquée à la détermination du nombre de brome des fractions pétrolières légères [22]. Le dispositif expérimental comporte en plus de l'électrode génératrice de brome, une source lumineuse monochromatique (365nm), et une détection photo-électrique. On enregistre la variation du potentiel électrique, qui est proportionnelle à la concentration du brome en solution, aux bornes de la cellule photo-électrique. Ce potentiel demeure constant tant que le brome est consommé aussi rapidement qu'il est généré. Il croît linéairement, dès la fin de la réaction de bromation, c'est à dire dès l'apparition d'un excès de brome en solution. Certes la détermination du point d'équivalence n'est plus empirique, néanmoins on se heurte à un problème d'ordre cinétique : la variation du taux de bromation selon que l'on utilise ou non un ca-

talyseur (HgCl_2). L'effet semble d'ailleurs plus prononcé quand il s'agit d'oléfines ramifiées, comme nous le montrent les courbes représentées sur la figure (1).

La mauvaise reproductibilité des résultats et les limites de détection de cette technique réduisent son application à l'étude d'oléfines pures, ainsi qu'à la détermination du taux d'insaturation des fractions pétrolières les plus légères.

Toujours dans un souci d'optimisation de la méthode, plusieurs auteurs ont axé leurs efforts essentiellement sur l'amélioration de la technique de détermination du point d'équivalence. C'est ainsi que J.W.Miller et al. [23], sans modifier le principe, ont proposé une détection spectrophotométrique dans le visible, concevant ainsi un nouveau type de cellule. Malgré cette innovation, les inconvénients cités précédemment demeurent et l'application de leurs travaux se trouve restreinte aux seules oléfines purifiées.

Ainsi jusqu'aux travaux les plus récents, les méthodes de dosage des insaturés par halogénéation restent limitées aux fractions légères des hydrocarbures, assimilant toujours le taux d'insaturation à la consommation globale en brome [24]. De plus les méthodes conventionnelles actuelles, applicables donc seulement aux coupes légères [25], admettent l'existence d'un écart résultant de la présence de diènes et d'hétéroatomes dans les composés pétroliers [26].

Enfin F.Borrul et al. [26] ont substitué, récemment, une détection thermométrique à l'ancienne technique électrochimique. Le point d'équivalence est alors indiqué par le changement brusque de la courbe thermométrique dès l'apparition de brome libre excédentaire (Fig.2)

C- Techniques récentes pour doser les oléfines dans les produits pétroliers

Les dernières années de nombreux travaux ont été consacrés au développement de nouvelles techniques applicables aux fractions pétrolières lourdes. Ces dernières peuvent être classées en deux grands groupes, qui vont être examinés successivement dans ce qui suit.

1) Les techniques chromatographiques

Suite à l'essor qu'a connu, pendant la dernière dé-

cennie, la chromatographie liquide à hautes performances (HPLC), diverses méthodes ont été mises au point pour analyser les produits pétroliers lourds, après désasphaltage, en groupes génériques: saturés, oléfines, aromatiques et résines.

Parmi les différentes études effectuées, nous citerons entre autres:

- Les travaux de J.M.Colin et al. [27], qui réalisent, en utilisant une phase greffée amino et une double détection (réfractométrique et U.V. visible), une séparation et une quantification des oléfines dans différentes fractions pétrolières, sans autre traitement préalable que le désasphaltage.

- Ceux de G.Felix et al.[28], qui proposent le recours à une chromatographie fondée sur la formation de complexes de type donneurs-accepteurs entre les molécules de substrat et une phase stationnaire. Cette dernière peut être de nature diverse (caféine, nitroaromatique). De même elle peut être,

- soit greffée au gel chromatographique (silice) comme dans le cas de la caféine

- soit greffée comme dans le cas des phases nitroaromatiques.

D'après ces auteurs, ces phases se révèlent plus sélectives que la phase greffée amino. Elles permettent ainsi une analyse encore plus satisfaisante des oléfines contenues dans les fractions lourdes des pétroles.

- Enfin ceux de P.C.Hayes et al.[29], qui font appel à la chromatographie de complexation pour réaliser la séparation des oléfines des autres constituants des fractions lourdes.

Pour ce faire, ils utilisent comme phase stationnaire une résine échangeuse de cations mise sous forme Ag^+ , à l'aide de nitrate d'argent, et comme phase mobile du fréon.

Ces méthodes chromatographiques présentent l'avantage,

- d'une part de pouvoir s'appliquer aux fractions lourdes du pétrole,

- d'autre part de permettre la visualisation des seules insaturations dues aux doubles liaisons.

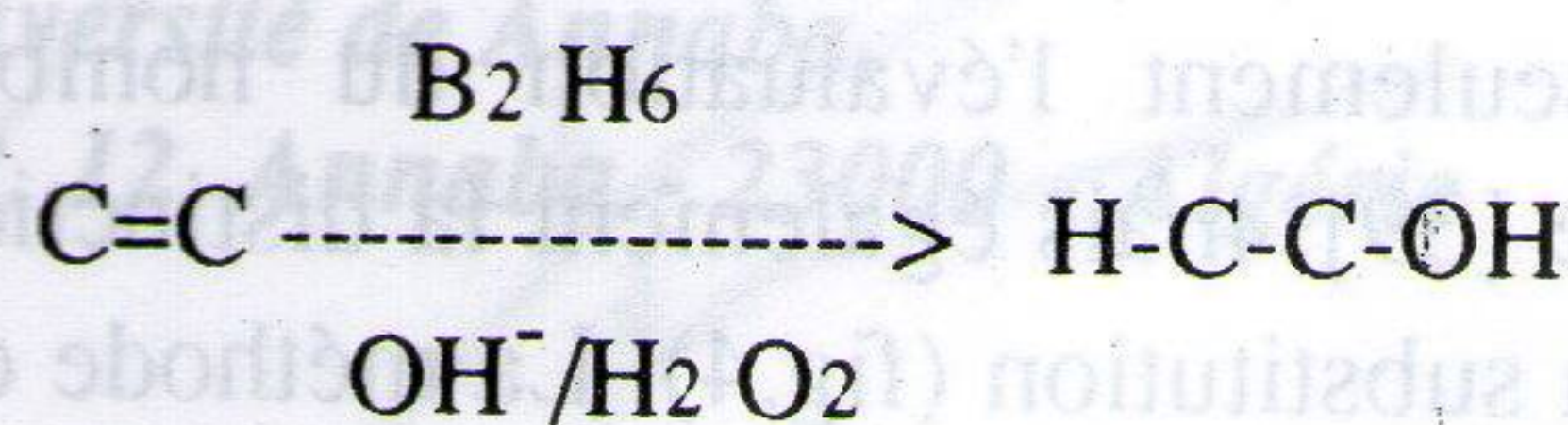
En revanche elles sont relativement limitées par rapport aux méthodes de détermination d'indice de brome. En effet contrairement à ces dernières, elles ne prennent pas en compte ni les insaturations dues aux dérivés aromatiques portées par certaines chaînes, ni celles que peuvent présenter certains composés polaires contenus dans

les fractions lourdes des pétroles.

Afin d'atténuer la portée de telles limitations, certains auteurs ont envisagé de coupler séparations chromatographiques, et réactions chimiques sélectives des doubles liaisons.

2) Techniques utilisant l'interaction séparations chromatographiques-hydroboration

M.A.Poirier et al.[24] évaluent la teneur en oléfines dans les coupes pétrolières ($\text{Eb. } 200^\circ\text{C}$), débarassées, à l'aide de la chromatographie sur alumine, de leurs constituants polaires (fig.3). Pour ce faire, ils ont recours à l'hydroboration, puis convertissent les boranes formés en alcools par action du peroxyde d'hydrogène en milieu basique.



La teneur en alcools du milieu réactionnel résultant, déterminé chromatographiquement, est assimilée à la teneur en oléfines de la fraction pétrolière considérée. Comme le souligne, explicitement, le protocole opératoire, cette technique, plus complexe que les méthodes chromatographiques rapportées ci-dessus, permet une meilleure évaluation du taux d'insaturation total du produit pétrolier.

En effet, dans le cas présent, non seulement les oléfines mais également les insaturations portées par les dérivés aromatiques sont prises en compte. Seules les insaturations correspondant aux composés polaires échappent totalement au dosage.

3) Méthode utilisant les tribromures comme agent bromant

Des tribromures, comme le tribromure de pyridinium [31], ont déjà été utilisés depuis plusieurs années comme agent de bromation. En revanche peu d'études ont été consacrées à l'utilisation du tribromure de tétrabutylammonium comme réactif halogénant. Seules quelques études cinétiques sur la bromation d'alcènes par un mélange de bromure et de tétrabutylammonium de brome ont été rapportées jusqu'à ces dernières années [32 à 35].

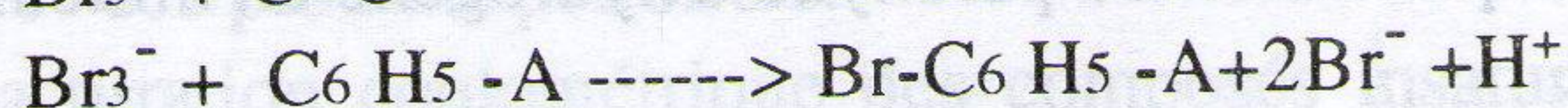
Des travaux récents décrivent une nouvelle méthode

de détermination du taux d'insaturation, qui utilise le tribromure de tétrabutylammonium comme agent de bromation, et une technique ampérométrique pour le dosage [30].

Ces études ont abouti aux résultats suivants:

i) d'une part le tétrabutylammonium est un excellent agent de bromation des doubles et triples liaisons [36 à 38]. A température ambiante et dans le chloroforme, il conduit d'une façon très stéréosélective aux dérivés dibromés correspondant, et à la libération d'union de brome.

ii) d'autre part il s'avère un agent de substitution très efficace de noyaux aromatiques activés (phénols, amines aromatiques), en donnant lieu à la libération de deux ions bromure.



Un dosage électrochimique précis des ions Br_3^- et Br^- a permis non seulement l'évaluation du nombre ou d'indice de brome [39], mais également la distinction entre l'addition et la substitution (fig.4). La méthode est applicable aux résidus lourds comme aux fractions légères.

Conclusion

A la lumière de cet exposé, il apparaît clairement qu'une caractéristique aussi essentielle que le taux d'insaturation des fractions pétrolières, ne peut être établi aisément avec la précision souhaitée. En effet les techniques actuelles, qui permettent de déterminer ce taux dans certains produits naturels (huiles végétales, résines, essences etc...), sont inadaptées aux fractions pétrolières à cause de leur complexité.

Effectivement certaines méthodes telles que celles permettant de déterminer le nombre d'iode, conduisent à une estimation par excès du taux d'insaturation dans les coupes pétrolières. Car elles prennent en compte, sans distinction, non seulement les liaisons multiples (réactions d'addition), mais également les noyaux aromatiques (réaction de substitution).

Par contre une estimation de ce taux d'insaturation est fournie par défaut par des méthodes telles les techniques chromatographiques et l'hydroboration.

En effet à l'aide de ces dernières techniques, il est possible de prendre en compte toutes les liaisons multiples. Toutefois on ne peut éviter la discrimination entre elles, qui résulte de la polarité des molécules. Aussi les techniques chromatographiques, par exemple, ne permettent

de quantifier que les insaturations oléfiniques.

Enfin, des travaux récents [40] ont consisté à déterminer le nombre de brome par titration coulométrique utilisant la méthode de Flow-injection. Cette méthode a été décrite dans le cas des distillats pétroliers avec une déviation standard inférieure ou égale à 3%.

Références

- 1) W.F.Faragher, J.C.Morell and I.M.Levine, Ind.Eng.Chem.Anl. 1930, 22, 18.
- 2) W.F.Faragher, W.A.Cruse, and F.H.Garner, Ibid, 1921, 13, 1044.
- 3) A.M.Erskine, Ibid, 1926, 18, 694.
- 4) A.W.Francis, Ibid, 1926, 18, 821.
- 5) C.J.Ellis, J.Soc.Chem.Ind., 1886, 5-36, 150.
- 6) J.Tausz and H.Wolf, Z.angew.Chem., 1919, 32, 327.
- 7) B.T.Brooks and Humphrey, J.Am. Chem. Soc., 1918, 40, 822.
- 8) G.E.Egloff and J.C.Morell, Ind. Eng. CHEM., 1925, 17, 1259.
- 9) E.M.Johansen, J.Ind.Eng.Chem., 1922, 14, 288 et références citées (Akunianz, Chem. Ztg. Repertorium, 1896, 1897, 308.)
- 10) S.Takano, Inter.petro.Cong., 1900, 60.
- 11) E.Greafe, Z.Petro., 1905, 1-12, 631.
- 12) Mc Arthur, J.Soc.Chem., 1888, 64.
- 13) P.C.Mc Ilhiney, J.Am.Chem.SOC., 1899, 21, 1084.
- 14) B.Hubl, J.Soc.Chem.Ind, 1884, 3, 641.
- 15) J.J.A.Wijs, Ber. 1898, 31, 750.
- 16) L.J.Herbert and A.C.Richard, Anal.Chem., 1947, 19, 869 et references citées (Hanus, Z.Untersuch.Nahru. Genussm., 1901, 4, 913.)
- 17) J.C.Morell and J.M.Levine, Ind.Eng.Chem. Anal., 1932, 4-3, 319
- 18) J.F.Weiller, Fuel, 1935, 14-7, 190.
- 19) H.D.Dubois and D.A.Skoog, Anal.Chem., 1948, 20, 624.
- 20) F.Cûta and F.Kûcêra, Chem.Listy., 1953, 47, 1166.
- 21) F.A.Leisey and J.F.Grustsh, Anal.Chem., 1958, 2810, 1553
- 22) J.W.Miller, M.D.Grimes and B.J.Heinrich, Proc. Am.Petrol. Inst., 1958, Sect.III, 38, 343.
- 23) J.W.Miller and De Ford, Anal.Chem., 1957, 4-29, 475.
- 24) M.A.Poirier and Albert E.George, Fuel 1981, 60, 191.

25) ASTM.D.1159. Annuel Book of ASTM-Standard. 1985,05.

26) F.Borull, V.Cerda, P.Rodriguez and T.Torres, *Thermochimica Acta*, 1986,104,247.

27) J.M.Colin, G.Vion, Symposium international sur la caracterisation des huiles lourdes et des residus petroliers, Lyon, 1984, Editions Technip, Paris,P.292.

28) G.Felix et C.Bertrand, *Ibid.*, P.368.

29) P.C.Hayes and S.D.Anderson, *Anal.Chem.*, 1986,58,2384.

30) P.Louis Desbene, J.Berthelot, M.Ouchefoun, C.Guette and J.J.Basselier *Talanta*, 1986 V8.

31) K.W.Rosenhund and W.Kuhnherm, *Ber.*, 1923,56,1262/2042.

32) L.Farkas and O.Schachter, *J.Am.Chem.Soc*, 1949,71,2252.

33) R.E.Buckles and L.Harris, *J.Am.Chem.Soc.*, 1957,79,886.

34) G.Bellucci, G.Berti, R.Bianchini, G.Ingrosso and R.Ambrosetti, *J.Am.Chem.Soc.*, 1980,102,7480-86.

35) G.Bellucci, G.Berti, R.Bianchini et G.Ingrosso, *J.Org.Chem.*, 1981,46,23115.

36) M.Fournier, F.Fournier, et J.Berthelot, *Bull. Soc. Chem.*, 1984, 93, 157-58.

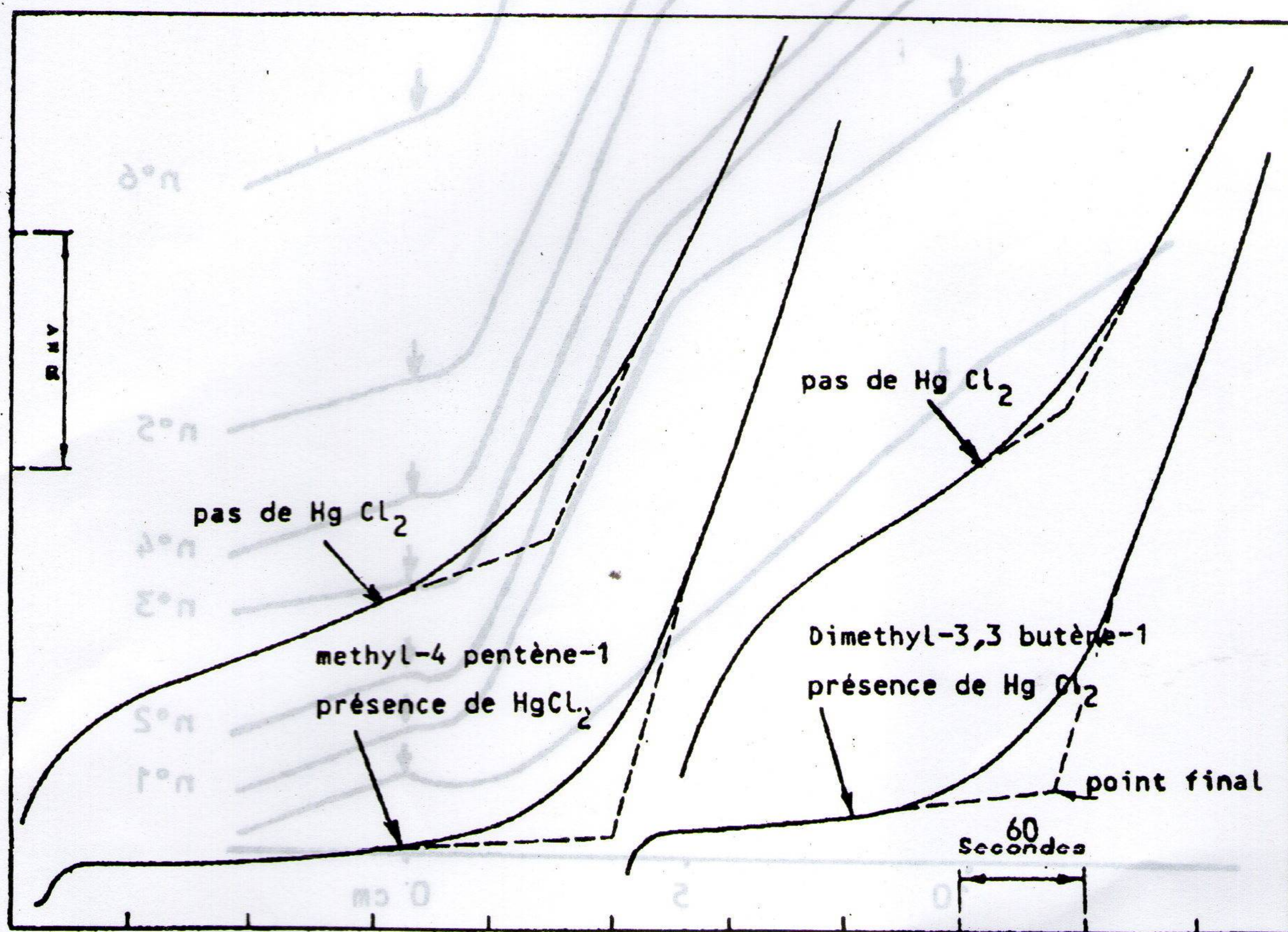
37) J.Berthelot, M.Fournier, *Can.J.Chem.*, 1986, 64,603.

38) J.Berthelot, C.Guette, M.Ouchefoun, P.L.Desbene and J.J.Basselier, *J.of Chem.Resch.*, 1986,5,381.

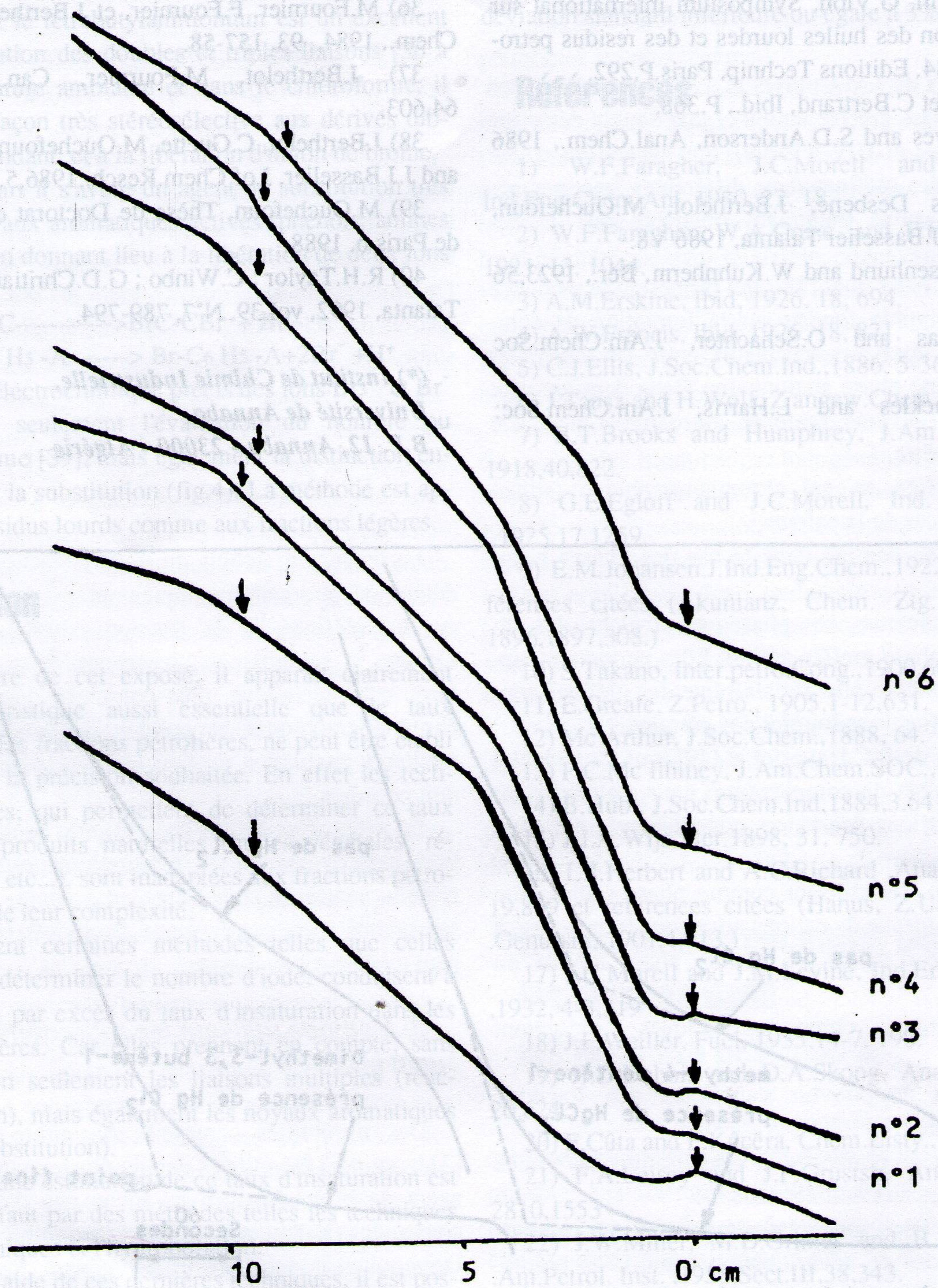
39) M.Ouchefoun, Thèse de Doctorat de l'Université de Paris 6, 1988.

40) R.H.Taylor ; C.Winbo ; G.D.Chritian ; J.Ruzicka ; *Talanta*, 1992, vol.39, N°7, 789-794.

(*) *Institut de Chimie Industrielle,
Université de Annaba,
B.P. 12, Annaba - 23000 - Algérie*



Influence du Catalyseur sur les courbes de titrage de methyl-4 pentène-1 et du dimethyl-3,3 butène -1



Courbes thermométriques de plusieurs distillats de pétrole