

Série A
N° d'ordre: 6

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

Pour obtenir

Le titre de Docteur de l'Université de Lille

PAR

BASILE PASCANU

INGÉNIEUR CHIMISTE

INGÉNIEUR E. N. I. A.

1^{re} THÈSE

Contribution à l'étude des Essences provenant
de la distillation de la houille à basse température
Comparaison avec l'essence de Pétrole Persan

2^{me} THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 18 Janvier 1932, devant la Commission d'Examens

Président : M. H. PÉLABON,

Examineurs } MM. H. PARISELLE,
A. JOUNIAUX.

Imprimerie G. SAUTAI
46, Rue Gauthier-de-Châtillon, 46

LILLE

1932

Série A
N° d'ordre : 6

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

Pour obtenir

Le titre de Docteur de l'Université de Lille

PAR

BASILE PASCANU

INGÉNIEUR CHIMISTE

INGÉNIEUR E. N. I. A.

1^{re} THÈSE

Contribution à l'étude des Essences provenant
de la distillation de la houille à basse température
Comparaison avec l'essence de Pétrole Persan

2^{me} THÈSE

Propositions données par la **FACULTÉ**

Soutenues le Janvier 1932, devant la Commission d'Examens

Président : M. H. PÉLABON,

Examinateurs } MM. H. PARISELLE,
A. JOUNIAUX.

Imprimerie G. SAUTAI
46, Rue Gauthier-de-Châtillon, 46

LILLE

1932

UNIVERSITE DE LILLE

FACULTE DES SCIENCES

Doyen : M. MAIGE, Botanique générale et appliquée

Assesseur : M. MALAQUIN, Zoologie générale et appliquée

Doyen honoraire : M. DAMIEN

Professeurs honoraires : MM. HALLEZ, DAMIEN, CHATELET, BARROIS,
BRUHAT, FOSSE, PASCAL, PAILLOT, PANTHEUW, BEGHIN

Professeurs :

MM. SWYNGHEDAUW, Physique et Electricité industrielles.
GAMBIER, Mathématiques générales.
CHAZY, Calcul différentiel et intégral.
PÉLABON, Chimie générale.
PARISELLE, Chimie physique et organique.
BERTRAND, Paléobotanique.
LEFICHE, Géologie générale et Géographie physique.
DEHORNE, Histologie comparée et Biologie maritime.
PRUVOST, Géologie et Minéralogie.
JOURNALX, Chimie analytique.
CHAUDRON, Chimie appliquée à l'Industrie et à l'Agriculture.
FLEURY, Physique générale.
KAMPÉ DE FÉRIET, Mécanique des Huiles.
CHAPELON, Mécanique Rationnelle et Calcul des Probabilités.

Professeurs sans chaire

DOLLÉ, Hydrogéologie.

Maîtres de conférences et chargés de cours :

DUPARQUE, Géologie.
GALISSOT, Mathématiques.
DUBREIL, Mathématiques.
MAZET, Mathématiques.
CAU, Physique.
LAMBREY, Radiotélégraphie.
BOGROS, Physique.
ROUELLE, Mécanique, Physique et Electricité Industrielles.
QUINET, Maître de Conférences adjoint de Physique générale.

Secrétaire des Facultés : M. ETLICHER
Charge du Secrétariat de la Faculté des Sciences : M. DONNARD
Secrétaires honoraires : MM. GUILLET, LEBRON

1^{re} THÈSE

Contribution à l'étude des Essences provenant de la
distillation de la houille à basse température
Comparaison avec l'essence de Pétrole Persan

2^{me} THÈSE

Propositions données par la Faculté

A Monsieur le **Professeur H. PARISELLE**

Hommage respectueux et témoignage de reconnaissance.

A Messieurs les Professeurs PELABON et JOUNIAUX

Hommage respectueux.

A la Société Chimique de Bucarest (Roumanie)

A MES PARENTS

En témoignage de mon affection.

INTRODUCTION

LE PETROLE DANS LE MONDE

Le pétrole, connu depuis l'antiquité, a été employé par l'humanité à des fins multiples. Utilisé d'abord pour les besoins de l'éclairage, le pétrole manifesta son importance lors de l'invention du moteur à explosions, rivalisant ainsi avec le gaz de houille dès le début du 19^me siècle.

Par distillation des pétroles, on sépara les produits les plus volatils appelés *essences*, des parties moyennes utilisées pour le chauffage et l'éclairage et des parties lourdes utilisées comme lubrifiants.

Le développement extraordinaire du nombre de moteurs à explosions a comme conséquence un accroissement formidable de la consommation de ces *essences*.

Les parties liquides, moyennes et lourdes, sont accaparées de plus en plus pour le chauffage des loco-

motives, des chaudières des navires et même pour le chauffage domestique moderne.

La consommation sans cesse grandissante de *l'essence de pétrole*, due au développement continu de l'automobilisme et de l'aviation pose au chimiste le problème de sa plus grande production dont la solution ne peut être cherchée que dans la synthèse.

Il semble que ce sera dans les produits végétaux que l'industrie humaine trouvera la plus grande partie des matières premières nécessaires à la formation des combustibles liquides qui remplaceront le pétrole disparu.

Huiles extraites des végétaux, produits de la distillation du bois et des charbons ainsi que l'alcool éthylique de synthèse, constitueront vraisemblablement le carburant de l'avenir.

PETROLES ET ESSENCES DE SYNTHÈSE

A. — SYNTHÈSE A PARTIR D'UNE HUILE LOURDE MINÉRALE

Le rendement *en essence* d'une huile minérale est faible — de l'ordre de 20 % —. La portion la plus

importante, constituée par des carbures à point d'ébullition élevé, est surtout employée comme combustibles et huiles de graissage. Son abondance et sa faible valeur marchande ont fait qu'on a cherché des procédés permettant d'obtenir *des essences* légères à partir de ces huiles lourdes.

Le phénomène par suite duquel les parties lourdes de l'huile minérale se décomposent en donnant naissance à des produits plus légers, liquides ou gazeux, s'appelle « *cracking* ».

Cette décomposition provient de ce que les carbures aliphatiques a nombre d'atomes de carbone élevé, ne peuvent bouillir sans se décomposer en partie. Il y a dislocation de la molécule. Les différents groupements libérés se combinent engendrant de nouveaux carbures saturés ou éthyléniques. Cette décomposition peut se faire soit sous l'action de la chaleur soit sous l'action de catalyseurs ; d'où deux sortes de méthodes.

1° *Méthode par la chaleur.*

Divers procédés ont été proposés.

Dans le procédé *Burton* les vapeurs d'huiles lourdes bouillant vers 260° dans les conditions normales sont portées vers 400° en moyenne sous une pression de 4 à 5 atmosphères.

L'opération s'effectue dans de grandes cornues et le rendement peut atteindre 30 pour 100 outre le gros dépôt de matières charbonneuses sur les parois des appareils, l'inconvénient de ce procédé semble résider dans la difficulté d'uniformiser la température par

suite des grandes dimensions des appareils et d'obtenir ainsi des essences de comparaison variable.

Dans le *procédé Hall* on évite cet inconvénient en opérant dans des récipients de faibles dimensions. Un dispositif spécial permet de capter et d'éliminer facilement le dépôt de carbone provenant du cracking.

Il faut signaler que lorsque les huiles lourdes sont soumises à des températures supérieures à 600° ce sont les carbures aromatiques qui tendent à se former : Benzène, toluène, xylène et enfin naphtalène et anthracène pour des températures de l'ordre de 750 à 800°.

2° *Méthode par catalyse.*

Lorsqu'on chauffe les carbures aromatiques avec du chlorure d'aluminium ceux-ci ont tendance à se transformer en homologues inférieurs par perte de leur chaîne latérale.

Le chlorure d'aluminium chauffé avec les carbures aliphatiques tend aussi à les dédoubler en hydrocarbures inférieurs.

Les réactions de ce genre se produisent lorsqu'on traite l'huile lourde de pétrole par le chlorure d'aluminium. On obtient de l'essence légère constituée par des carbures à chaînes simples et d'autre part des produits complexes genre goudrons.

Le chlorure d'aluminium permet donc de réaliser un cracking à basse température.

Les rendements peuvent atteindre 35 %.

Certains catalyseurs métalliques facilitent l'opération du cracking et permettent d'abaisser beaucoup la température de la réaction.

MM. Sabatier et Mailhe, en employant le cuivre ont obtenu, outre la transformation d'huile lourde en essence, une quantité importante de gaz très éclairant. Cette production simultanée d'essence et de gaz donne à cette réaction un intérêt apprécié dans le domaine industriel.

Remarque sur les essences de cracking :

L'essence de cracking obtenue par les procédés que nous venons d'indiquer est colorée en jaune et possède une odeur forte due à la quantité importante de carbures éthyléniques qu'elle renferme, 40 % environ.

La transformation de ces carbures éthyléniques en carbones saturés permet l'élimination de ces odeurs désagréables. On y parvient en hydrogénant la vapeur d'essence en présence de Ni réduit à des températures comprises entre 150 et 300°.

Dans le *procédé Burgius* on hydrogène l'huile elle-même vers 400-450°, sous une pression de 100 à 150 atmosphères.

Les essences obtenues par ce procédé ne renferment en général que des carbures saturés. La présence des carbures non saturés indiqueraient que l'hydrogénation a été effectuée sous une pression trop faible.

Dans le *procédé Berthelot* on réalise l'hydrogénation à partir de l'H naissant provenant de la décom-

position de l'acide iodhydrique en opérant en vase clos. On peut évaluer la pression développée dans ces circonstances à une centaine d'atmosphères.

B. — SYNTHÈSES A PARTIR D'HUILES VÉGÉTALES
OU ANIMALES

M. Mailhe a étudié la transformation des huiles de lin, de colza, d'arachide et de requin en hydrocarbures analogues à ceux que l'on trouve dans les pétroles.

L'huile végétale ou animale est soumise à l'action d'un catalyseur *mixte* jouant le rôle de deshydratant ($MgO-Al_2O_3$. Kaolin) et de *deshydrogénant* (Cu électrolytique). Le cracking s'effectue à une température comprise entre 550° et 650° et les produits formés sont condensés dans des appareils réfrigérants.

L'huile de colza traitée dans ces conditions a donné de l'acroléine, de l'eau, des gaz (carbures éthyléniques — forméniques — hydrogène, oxyde de carbone et anhydride carbonique) et un liquide séparable par distillation en deux fractions l'une passant au dessous de 150° l'autre de 150 à 250° .

Ces deux fractions sont hydrogénées sur le nickel réduit à 180° .

L'analyse de la fraction qui passe vers 150° montre qu'elle est formée de carbures cycliques et forméni-

A. Mailhe. Transformation catalytique des huiles végétales et animales en pétrole. *Annales de Chimie*, t. XVII, 1922, p. 304 et suivantes.

ques. Il faut du reste remarquer que l'activité plus ou moins grande du catalyseur ainsi que la température de l'hydrogénation modifient la composition de l'essence obtenue.

Signalons enfin que l'huile de colza (1) soumise à l'action combinée du chlorure de zinc et du cracking subit une destruction profonde de ses molécules et donne un pétrole de même nature que le pétrole américain.

C. — SYNTHÈSE A PARTIR DES COMBUSTIBLES SOLIDES

La houille, les lignites, les schistes, les tourbes, fournissent par distillation des gaz et des goudrons dont la constitution chimique se rapproche de celle de certains constituants du pétrole. Il reste un résidu solide contenant la plus grande partie du carbone du combustible initial. Ce résidu est le coke ou semi-coke.

Les résultats de la distillation sont très variables suivant les conditions de l'opération et surtout la température de distillation.

En pratique on distingue :

La distillation à « basse température » dans laquelle le charbon est chauffé progressivement jusqu'à une température maximum de 500° ;

La distillation à « haute température » dans la-

(1) A. Mailhe. Préparation du pétrole à partir d'huile végétale. C. R., t. 177, 1923, p. 202.

quelle le charbon est brusquement porté à une température de l'ordre de 800° à 1.000°.

Dans la distillation à basse température on obtient :

1° du semi-coke contenant des matières volatiles et une assez forte proportion de soufre.

2° des gaz constitués par le Méthane, Ethane et Propane (de l'ordre de 60 % environ) de l'hydrogène (20 %), Ethylène 5 % et « l'essence du gaz ». Cette « essence de gaz » est constituée par des carbures aliphatiques (pentane, hexane, heptane), entraînés sous forme de vapeurs qu'on peut condenser et récupérer par un traitement convenable.

3° des goudrons dits « *goudrons primaires* » renfermant un mélange d'hydrocarbures saturés chimiquement identique à un pétrole brut, une quantité importante de phénols et des traces seulement de produits azotés.

Dans la distillation à « *haute température* » on obtient :

1° du coke ne renfermant plus de matières volatiles ;

2° des gaz constitués par du Méthane (30 à 35 %) de l'Hydrogène (50 à 55 %) de l'Éthylène en faibles quantités, enfin du « Benzol du gaz », constitué par des composés aromatiques provenant de carbures aliphatiques transformés par les phénomènes de pyrogénéation ;

3° des goudrons dits de « *haute température* », composés presque uniquement de carbures aromati-

ques, ceux-ci provenant également de la pyrogénéation des produits de distillation à basse température. Ces carbures sont le naphthalène, l'anthracène, les homologues du Benzène et en proportion beaucoup plus faible du phénol et des bases azotées (aniline, Indol).

On obtient en outre des eaux ammoniacales.

Il faut signaler que dans la distillation à basse température on obtient une quantité de goudrons beaucoup plus importante que dans la distillation à haute température. Par contre la quantité de gaz obtenue est notablement inférieure et moins riche en hydrogène.

La distillation à haute température fournit du benzol extrait des gaz ou retiré des goudrons. Ce benzol qui possède d'excellentes qualités pour la carburation constitue un combustible de choix ; malheureusement sa production est limitée.

Les goudrons distillés donnent naissance à des huiles susceptibles d'être employées dans les moteurs Diesel.

La distillation à basse température donne comme résidu important le semi-coke, et la question du développement de la carbonisation à basse température est liée à l'utilisation de ce semi-coke. Il faut trouver à ce sous-produit un débouché qui justifie son importante production.

Le deuxième problème à résoudre est le traitement du goudron primaire. Sa forte teneur en phénols présente un inconvénient pour son emploi direct dans les moteurs et d'autre part sa teneur en essence est faible.

On a donc cherché d'une part à extraire ou transformer les phénols et d'autre part à augmenter le rendement en produits légers.

Une méthode mise au point par MM. Kling et Florentin permet d'hydrogéner les phénols à une température de 4 à 500° sous pression et en présence de catalyseurs, en les transformant en grande partie en produits légers. La mise au point industrielle de ce procédé semblerait apporter une solution intéressante au problème de l'emploi du goudron primaire.

Le procédé Bergius d'hydrogénation a été appliqué au lignite. Celui-ci est d'abord ainsi transformé en goudron primaire et celui-ci est hydrogéné à son tour pour être transformé en produits plus légers suivant une méthode d'hydrogénation catalytique sous pression.

Cette méthode d'hydrogénation catalytique peut également s'appliquer à la transformation du goudron de basse température en produits légers.

BUT DU TRAVAIL

Dans ce travail nous nous sommes proposés de comparer le Pétrole Persan au produit similaire provenant de la distillation de la Houille à basse température.

En fait, nous avons comparé les fractions de tête du Pétrole Persan avec deux essences de débenzolage du gaz provenant de la distillation de la houille à la température basse de 450° et à la température moyenne de 550°.

La fraction de Pétrole Persan étudiée, a été fournie par la Société Générale des Huiles de Pétrole de Courchelettes (Nord).

Les essences de débenzolage du gaz ont été fournies par la Compagnie des Mines de Bruay (Pas-de-Calais).

Je présente à Monsieur le Directeur de la S. G. des Pétroles de Courchelettes et à Monsieur le Directeur de la Compagnie des Mines de Bruay (P.-de-C.), mes bien sincères remerciements pour les matières premières qu'ils ont mis gracieusement à notre disposition.

Ce travail a été exécuté au Laboratoire de Chimie Physique et Organique de la Faculté des Sciences de l'Université de Lille sous la haute direction de Monsieur le Professeur H. Pariselle.

Je tiens à lui rendre ici un hommage reconnaissant et très respectueux pour l'honneur qu'il m'a fait en me recevant dans son Laboratoire et pour les conseils avertis qu'il m'a prodigués au cours de mes recherches.

Je me fais un devoir de remercier chaleureusement M. G. Laude, Docteur ès-sciences, chef de travaux à la Faculté, pour le grand intérêt qu'il m'a témoigné au cours de la rédaction de mon travail.

PREMIERE PARTIE

**ETUDE DES PRODUITS LEGERS
DU PETROLE PERSAN**

CHAPITRE PREMIER

APERCU GENERAL DE LA COMPOSITION DES PETROLES

Les pétroles sont constitués par un nombre considérable d'hydrocarbures qui peuvent toutefois être rattachés à quatre grandes classes :

1° Les hydrocarbures acycliques saturés de formule générale $C^n H^{2n+1}$ encore appelés carbures méthaniques ou paraffiniques.

2° Les hydrocarbures acycliques non saturés de formules générales $C^n H^{2n}$ aussi appelés carbures éthyléniques ou oléfiniques.

3° Les hydrocarbures cycliques saturés de formule générale $C^n H^{2n}$ appelés carbures naphtéséniques.

4° Les hydrocarbures benzéniques $C^n H^{2n-6}$ ou carbures aromatiques.

A côté de ces quatre classes d'hydrocarbures qui constituent la plus grande partie des pétroles on rencontre aussi en quantité plus faible :

des carbures acétyléniques $C^n H^{2n-2}$;

des carbures diéthyléniques $C^n H^{2n-2}$;

des carbures cyclo hexéniques.

Enfin, à côté de ces différents hydrocarbures, il existe dans les pétroles des combinaisons du C et de l'H avec le Soufre, l'Oxygène ou l'Azote.

Ces combinaisons sont considérées comme des impuretés du pétrole.

Un pétrole d'origine déterminée est surtout constitué par des hydrocarbures d'une ou plusieurs classes précédentes.

C'est la prédominance de telle ou telle catégorie d'hydrocarbures qui confère aux pétroles des propriétés particulières et qui influera sur les transformations auxquelles on pourra soumettre leurs différentes fractions.

Aux pétroles d'origines différentes il est nécessaire d'appliquer des traitements différents, basés sur la connaissance de la constitution chimique de leurs composants.

Cette constitution chimique variable permet de grouper les pétroles en différentes classes. On aura :

Les pétroles paraffiniques où domineront les hydrocarbures acycliques saturés.

Les pétroles asphaltiques où domineront les hydrocarbures acycliques non saturés.

Les pétroles naphthéniques et les pétroles aromatiques seront ceux dans lesquels ces deux séries prédominent.

Il faut bien remarquer que les pétroles sont des mélanges qui, suivant leur origine, diffèrent beaucoup par leur composition et leurs propriétés.

La constitution des pétroles provenant d'une même région est aussi variable. La constitution du pétrole provenant d'un même puits peut, elle-même, varier au cours de la mise en exploitation de ce puits.

Cette variation explique que toutes les tentatives de classification systématique soient, jusqu'à présent restées infructueuses.

Nous renoncerons donc à les reproduire, pour nous borner à caractériser brièvement quelques pétroles importants tels que ceux de Roumanie, de Pensylvanie, de Bakou, de Bornéo et de Perse.

PETROLES DE ROUMANIE

Les pétroles de Roumanie peuvent être divisés en deux catégories : les pétroles paraffineux et les pétroles pauvres en paraffine.

Ces huiles brutes du premier groupe (Policiori,

Gladeni, Campina, Moreni Nord) ont des poids spécifiques inférieurs à 0,860 une viscosité Engler E₂₀° = 1,1 à 1,8, et sont composées dans leurs fractions inférieures par parties égales de carbures saturés, de naphènes, et contiennent jusqu'à 6 % de paraffine dure. La teneur en essence est peu élevée mais celle en kérésène atteint 40 à 50 %.

Les huiles brutes du deuxième groupe (une partie de Campina, Busterani, Moreni Sud) ont un poids spécifique plus élevé, de 0,86 à 0,88, une viscosité Engler E₂₀ = 1,5 à 2 et contiennent peu de paraffine.

Les fractions inférieures se composent surtout de naphènes. Les fractions supérieures sont riches en carbures aromatiques non saturés. Les rendements en kérosène atteignent 30 à 35 %. Les huiles de ce 2^{me} groupe, bien que plus lourdes que celles du premier, donnent une quantité plus élevée d'essence légère.

Edelianu a montré que, les huiles pauvres en paraffine donnent 26 % d'essence passant avant 150° tandis que, dans les mêmes conditions, les huiles du groupe paraffineux n'en donnent que 15 à 17 %.

Des recherches faites par M. Popa (1), élève de M. Mailhe sur le gas-oil du chantier de Marenii (Prahova) Roumanie, ont montré que les diverses fractions du gas-oil roumain sont très stables vis-à-vis des catalyseurs comme le cuivre, ponce seule, ponce cuivrée, ponce ni-

(1) M. Popa. Thèse Paris 1931.

ckelée, à des température allant jusqu'à 500° et 550°. Seul le charbon activé a donné des résultats intéressants au point de vue de la formation des essences.

PETROLES DE PENNSYLVANIE

Les huiles minérales de cette région constituent celles désignées souvent par le qualificatif « d'américaines ».

Ce sont des huiles précieuses car dans leurs fractions inférieures elles se composent surtout de carbures saturés, sont pauvres en asphalte et résines et contiennent peu ou point de soufre et d'azote. Ce sont des huiles très indiquées pour le graissage.

La distillation de ces huiles de poids spécifique 0,8 environ donne sans décomposition 20 % d'essence légère jusqu'à 150° et 45 % de kerosine (150° à 320°).

Les résidus donnent par traitement 13 % d'huile de graissage (calculée sur l'huile brute).

PETROLES DE BAKOU

Bakou est le district pétrolifère le plus important de la Russie. Dans ce district on distingue trois champs pétrolifères assez différents :

1° L'huile de Bola Chany, de caractéristiques suivantes :

Poids spécifique 0,86 à 0,88 ;

Viscosité Engler E₂₀ = 2 à 4 ;

Faible teneur en soufre, azote et paraffine ;

Résines 10 à 12 %.

Les premières fractions d'essence sont formées de carbures saturés et de naphthènes.

Ces essences plus lourdes sont surtout constituées par des naphthènes.

La distillation du résidu ou mazout donne des huiles de graissage et du goudron d'huile.

2° L'huile de Bibi-Eybat se distingue de la précédente en ce que les fractions bouillant à basse température sont plus riches en carbures saturés.

Les fractions d'huiles de graissage sont plus lourdes et plus visqueuses. Ce mazout est appelé mazout noir par opposition au mazout vert de l'huile de Bolachany.

La troisième huile est celle de Ssurachany, c'est la plus légère. Elle se distingue des deux huiles précédentes par une teneur relativement élevée en paraffine 2,5 %, et une faible teneur en asphalte (6 à 8 %).

PETROLE DE BORNEO

L'île de Bornéo est la région de beaucoup la plus importante au point de vue de la production du pétrole.

Les huiles brutes de Bornéo ont une densité comprise entre 0,860 et 0,880. Elles se distinguent par leur haute teneur en carbures aromatiques. Les essences et les kérosines ont des poids spécifiques extraordinairement élevés : essence jusqu'à 0,760 et kérosine jusqu'à 0,840-0,850.

CHAPITRE II

PETROLE PERSAN

La Perse renferme des gisements de Pétrole en quantité considérable. Sa production qui se tient aux environs de 5 millions de tonnes ne donne cependant qu'une impression insuffisante de cette richesse en raison du faible nombre de puits en exploitation.

Nous nous sommes proposés en commençant ce travail d'étudier d'abord la constitution du produit de tête et des gaz dissous du Pétrole Persan. L'échantillon livré par les usines de Courchelettes provenait de la condensation de produits de tête fournis par les préchauffeurs.

Cette fraction présentait les caractéristiques suivantes :

Densité à 15° 0,642 ;

Point de combustion Luchair 78° ;

Point d'inflammabilité Luchair 64°.

Le produit était légèrement jaunâtre, présentait une odeur caractéristique et ne donnait lieu à aucun dépôt.

Nous avons commencé l'étude de cette essence par la recherche du soufre, des carbures aromatiques et des carbures éthyléniques..

1° Recherche du Soufre par la méthode d'Hensler-Engler.

La première méthode que nous avons employée est celle imposée par le cahier des charges des Essences pour l'aéronautique. Elle est basée sur les mêmes principes que la méthode Hensler-Engler qui consiste à brûler le pétrole ou l'essence dans une petite lampe en aspirant les produits gazeux à travers une solution d'hypobromite de potasse. L'acide sulfurique formé est dosé à l'état de sulfate de baryum.

L'appareil se compose d'une lampe Pigeon de forme basse, surmontée d'un très long bec, munie d'une mèche et recouverte d'une cheminée en verre dont l'extrémité effilée s'emboîte dans un bouchon de liège qui ferme le tube d'amenée des gaz du dispositif d'absorption.

Le réactif absorbant est constitué par une solution de potasse à 5 % additionnée de brome jusqu'à faible coloration jaune et complètement décolorée ensuite par injection d'air pendant quelques instants.

Cette solution oxyde parfaitement l'acide sulfureux des produits de la combustion.

Le mode opératoire est le suivant : On remplit le récipient d'essence et on le pèse, on règle la flamme à 2 cm. environ de hauteur et on laisse brûler pendant 3 heures environ. On pèse la lampe après ce temps. La différence de poids (de l'ordre de 10 gr.) donne la quantité d'essence consommée.

On fait couler le liquide du vase à absorption, on le rince avec 20 cc. d'eau distillée et répète ce lavage deux ou trois fois.

Dans les liqueurs réunies on dose le soufre à l'état de sulfate de baryum par le procédé gravimétrique ordinaire.

Expériences : Première expérience : Traces non dosables ; Deuxième expérience : Traces non dosables.

2° Recherche des carbures aromatiques.

Les carbures aromatiques ont été recherchés ou éliminés par nitration. Le mode opératoire est le suivant. Dans un flacon bouché à l'émeri de 150 à 200 cm³ on introduit 50 cm³ d'essence ; on ajoute peu à peu un mélange sulfonitrique *froid* constitué par dix parties (en poids) d'acide sulfurique concentré et trois parties (en poids) d'acide nitrique fumant, après chaque addition du mélange acide on agite le flacon en le maintenant dans un courant d'eau froide et l'on soulève fréquemment le bouchon pour éviter une surpression.

L'essence est décantée puis on recommence le

même traitement avec du mélange sulfonitrique frais.

Après nitration l'essence est agitée avec son volume d'acide sulfurique qui dissout les produits nitreux et la petite quantité de dinitrocarbures restés en solution. On répète cette opération deux ou trois fois.

On verse le liquide contenant les dérivés nitrés dans un litre d'eau. Ceux-ci se déposent à la partie inférieure du récipient.

On lave jusqu'à neutralité, sépare par décantation et sèche au bain-marie pendant quelques minutes avec des fragments de chlorure de calcium fondu.

La nitrobenzine ainsi obtenue est soumise à une distillation dans le vide. Sur le distillat recueilli on détermine l'indice de réfraction, puis on le transforme en aniline par réduction au moyen du fer et de l'acide acétique selon la méthode classique.

L'aniline obtenue purifiée, est mise en évidence, par la coloration violette qu'elle donne avec les hypochlorites alcalins et les alcalino-terreux.

Les résultats ont été négatifs.

3° Recherche des carbures éthyléniques.

On sait qu'on détermine la teneur d'une essence en carbures éthyléniques en fixant sur ceux-ci la quantité de brome nécessaire à leur saturation. On exprime en *amylène* (propyléthylène) l'ensemble des carbures éthyléniques rencontrés.

Le mode opératoire est le suivant :

Dans un large tube à essai on introduit 5 cm³ d'essence et 10 cm³ de tétrachlorure de carbone. Ce tube est plongé dans un mélange réfrigérant de glace et de sel. A l'aide d'une burette graduée on verse goutte à goutte une solution de brome dans le tétrachlorure de carbone.

On agite énergiquement à l'aide d'un agitateur le milieu réactionnel et continue l'addition du brome jusqu'à obtention d'une coloration persistante.

La liqueur titrée de brome était une liqueur au 1/10 c'est-à-dire renfermant 10 gr. de brome pour 100 cc. de solution de brome dans le tétrachlorure de carbone c'est-à-dire que a n cc. de la solution correspond 0, n. gr. de Brome.

D'autre part à 160 gr. de brome (poids atomique 80) correspond 70 gr. d'amylène. Le pourcentage de carbures éthyléniques exprimé en amylène est

$$70 n$$

$$16. v. d'$$

v volume d'essence mis en expérience ;

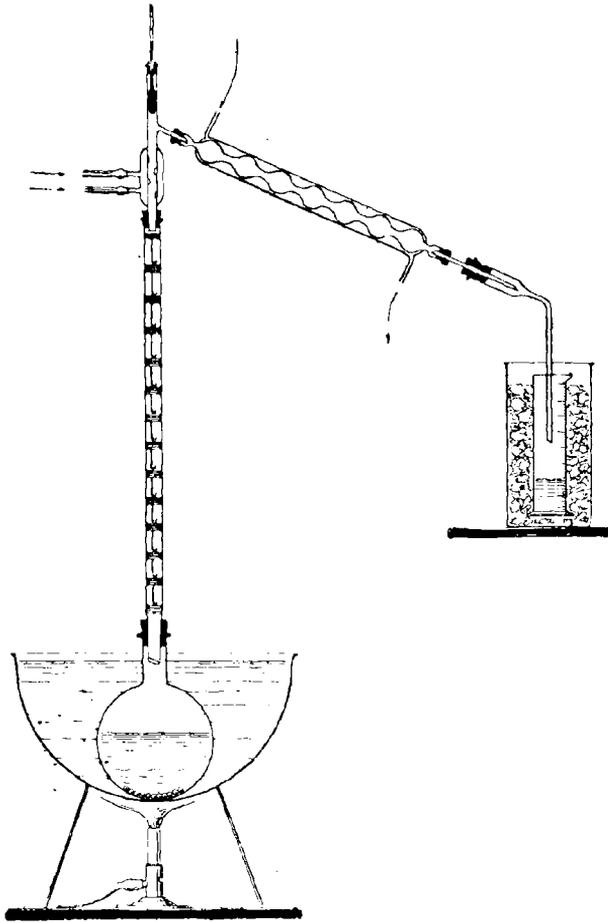
d densité de l'essence ;

n nombre de cm³ de solution de brome.

Les différents essais effectués ont donné des résultats négatifs, ce qui montre la grande pauvreté des produits légers du pétrole Persan en composés non saturés.

DISTILLATION FRACTIONNÉE DE L'ESSENCE PERSANE

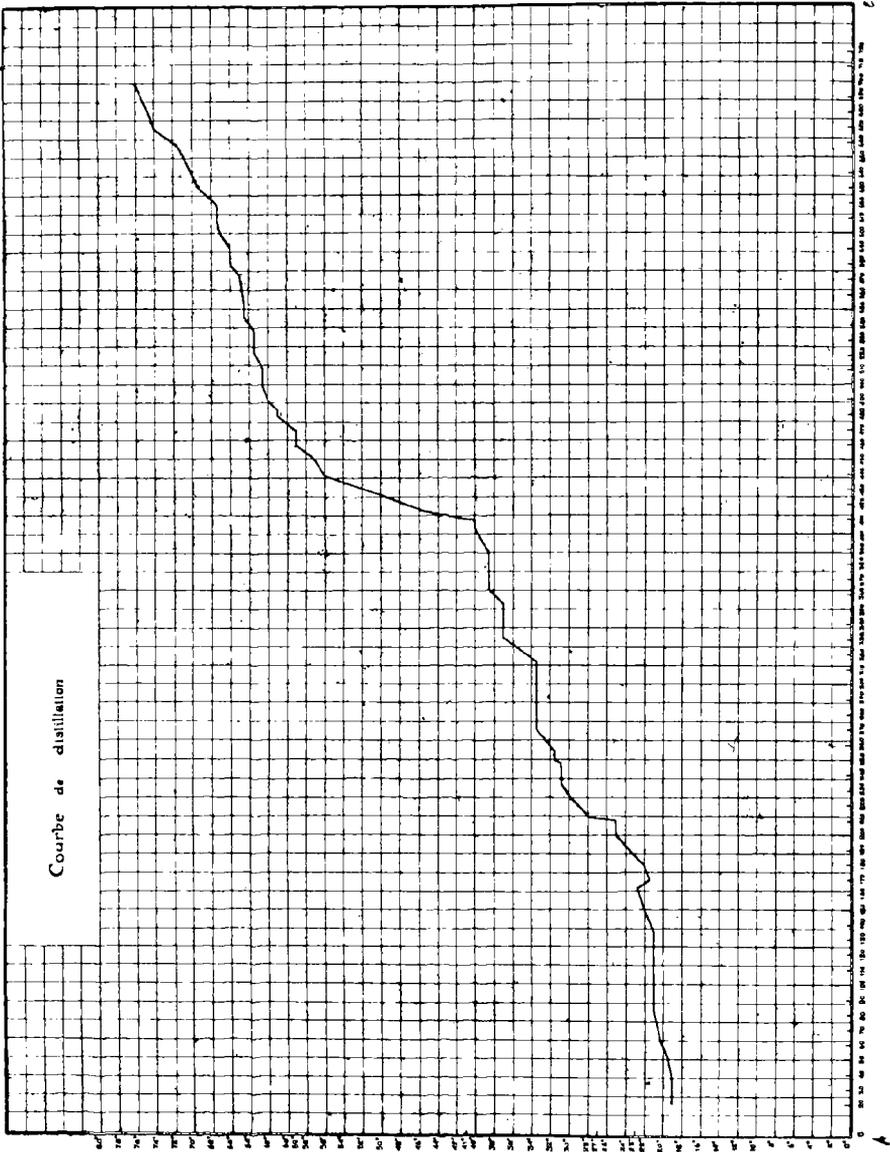
L'appareil qui nous a servi pour le fractionnement est la colonne Dupont avec diphlegmateur.



Les résultats du tableau ci-dessous représentent la marche de la distillation. Dans l'une des colonnes figurent les températures et dans l'autre le volume total du distillat à la température correspondante.

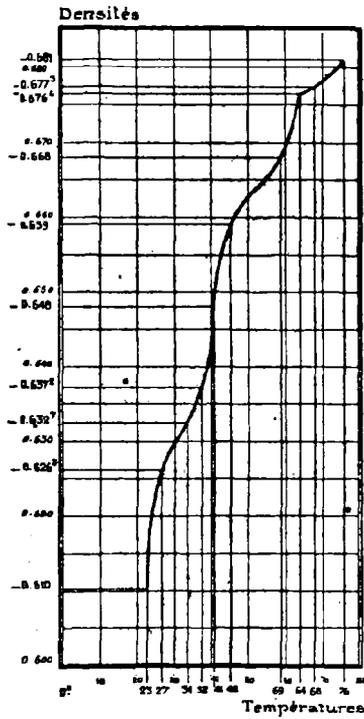
Température	Volume	Température	Volume
19°	20	49°	425
19°	37	56°	440
19°4	50	57°	450
20°5	65	58°	455
21°	82	58°5	460
21°	135	58°5	471
22°	150	61°	480
22°7	165	61°	483
21°5	170	62°	490
22°	180	62°5	500
25°	200	62°5	510
25°	210	63°4	522
27°8	212	63°4	536
29°8	225	64°5	545
30°8	235	64°5	553
30°8	248	65°	572
31°5	250	66°	581
31°5	255	66°	590
33°5	270	67°	599
33°5	315	67°3	607
37°	332	67°3	619
37°	354	69°5	632
38°5	364	70°	640
38°5	382	71°5	658
40°	405	74°	670
40°	410	74°6	680
45°	415	76°	700

Ces résultats ont été représentés graphiquement par la courbe suivante. Les volumes ont été portés en abscisse et les températures en ordonnée.

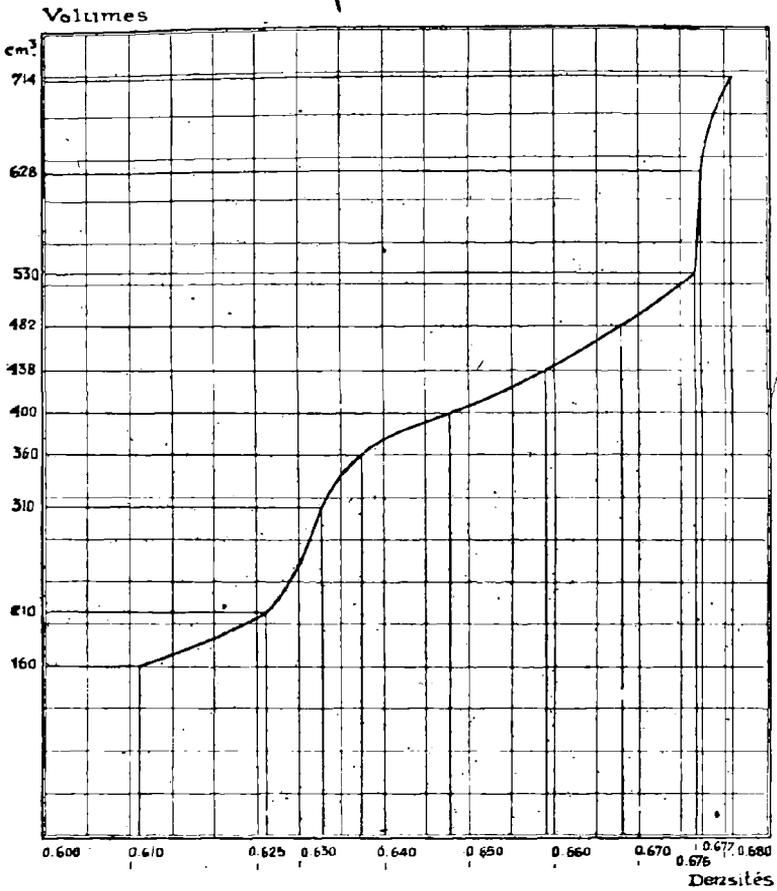


Les mêmes résultats ont aussi permis la construction de deux autres courbes suivantes.

• Courbe d'Origine •



• Courbe de Composition •



Au cours de la distillation précédente nous avons fractionné le distillat de la façon suivante :

Volume d'essence mis en expérience 1.000 cc.

Numéro des fractions	Limites du fractionnement	Volume recueilli
1	avant 19°	20 cc.
2	19°-22°	150 cc.
3	22°-28°	45 cc.
4	28°-34°	105 cc.
5	34°-41°	90 cc.
6	41°-56°	30 cc.
7	56°-64°	100 cc.
8	64°-68°	85 cc.
9	68°-76°	75 cc.
Total		700 cc.

Sur 1.000 cm³ d'essence mis en expérience nous avons recueilli 700 cm³ de distillat et 200 cm³ de liquide sont demeurés dans le ballon comme résidu.

Le déficit (100 cm³) s'explique non pas par un défaut dans le mode opératoire mais par le départ d'une importante quantité de gaz dissous dans l'essence et libérés par le chauffage.

Nous avons donc tenu d'une part à chasser et recueillir ces gaz et d'autre part à soumettre l'essence après cette élimination à une nouvelle distillation fractionnée.

ELIMINATION ET CAPTAGE DES GAZ

Le mode opératoire est le suivant :

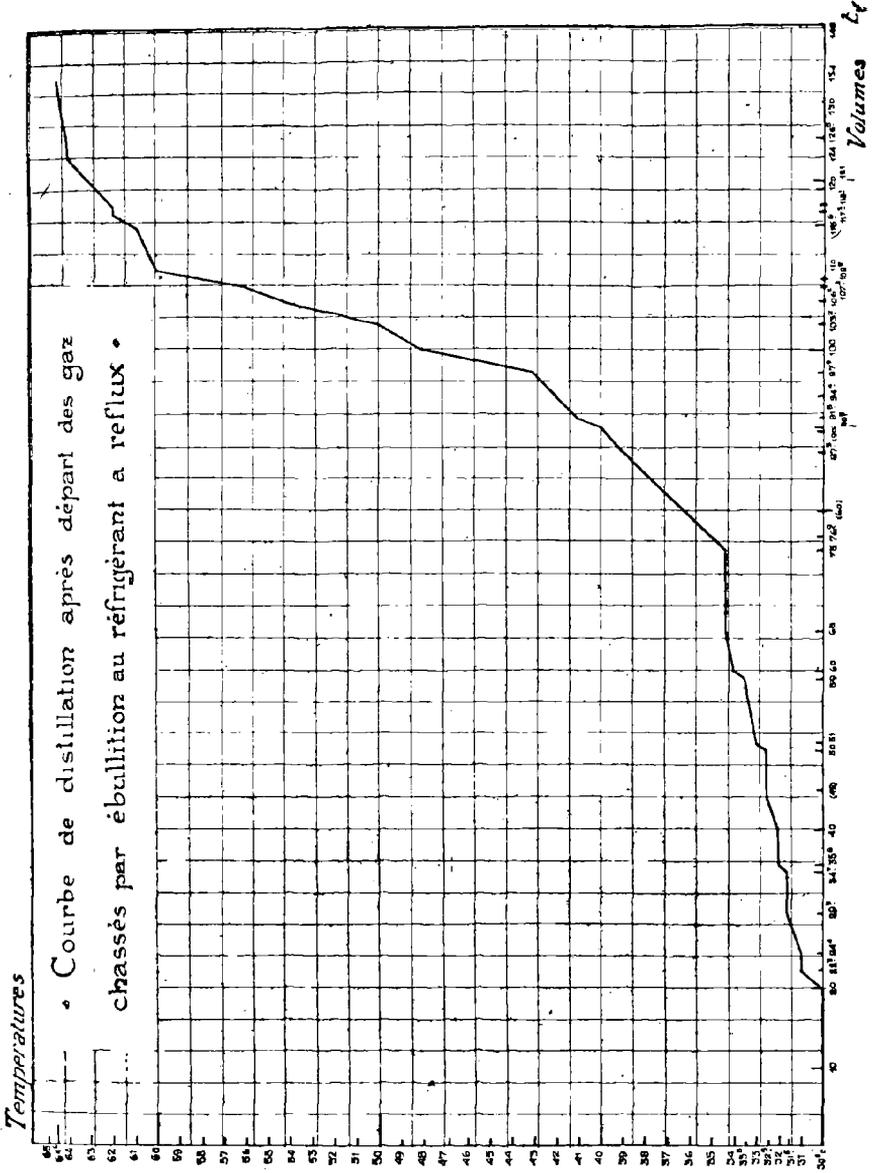
Une certaine quantité de Pétrole de Perse (500 cm³) est introduite dans un ballon surmonté, d'un long réfrigérant à reflux relié lui-même par un tube abducteur à un grand flacon rempli d'eau et reposant sur la cuve à eau.

On chauffe le ballon jusqu'à ce que tout dégagement gazeux ait cessé.

La séparation du liquide et des gaz est ainsi réalisée.

DISTILLATION FRACTIONNÉE DE L'ESSENCE PRIVÉE DE GAZ

Nous avons opéré d'une façon analogue à celle employée pour la distillation de l'essence brute. Les résultats obtenus ont permis la construction de la courbe ci-dessous.



ÉTUDE SOMMAIRE DES GAZ DISSOUS

Les gaz captés lors du traitement de l'essence brute au réfrigérant à reflux, ne doivent renfermer que des carbures saturés.

L'abandon de ces gaz dans une glacière a provoqué l'apparition de gouttelettes constituées vraisemblablement par du Butane (température d'ébullition + 1°). Les constituants du mélange gazeux peuvent donc être les suivants :

Butane, Propane, Ethane, Méthane.

L'analyse endiométrique de ce mélange est fort malaisée. Les trois premières expériences tentées ont amené la rupture violente de l'eudiomètre. La quatrième tentative a toutefois permis de noter les résultats suivants :

Volume gazeux mis en expérience : 3 cm³ 6.

Volume d'oxygène mis en expérience 28 cm³.

Volume de CO² formé déterminé par absorption avec une lessive de soude 11 cm³ 2.

O restant dans l'eudiomètre après l'expérience, 10 cm³.

En considérant que le volume de Co² obtenu a nécessité le même volume d'O pour se former et que l'O nécessaire à la transformation de l'Hydrogène en eau a été de

$$28 - (11,2 + 10) = 6 \text{ cm}^3 8$$

On peut en déduire les nombres d'atome de C et

d'H existant dans un volume moléculaire du mélange gazeux étudié et qui sont :

3,1 atomes de C

et 7,5 atomes d'H.

On peut donc en conclure que le mélange gazeux étudié renferme du méthane, de l'éthane, du propane et du butane avec prédominance des trois derniers carbures.

ETUDE DES PRINCIPALES FRACTIONS

Nous allons étudier séparément les fractions recueillies et négliger le résidu de la distillation.

Bien qu'ayant déjà effectué négativement sur l'essence brute, la recherche du soufre, des carbures aromatiques et des carbures non saturés nous avons tenu à effectuer à nouveau ces recherches sur les différentes fractions, la distillation ayant pu faire passer les composés cherchés dans l'une ou l'autre des fractions recueillies et faciliter ainsi leur mise en évidence.

Ces différentes recherches nous font conclure à l'absence ou à la très grande pauvreté des différentes fractions en composés signalés précédemment.

Nous avons déterminé la densité et l'indice de réfraction des différentes fractions obtenues. Les densités ont été prises à 15° à l'aide d'un picnomètre et les indices à l'aide du réfractomètre d'Abbe.

Numéro des fractions	Volume recueilli	Volume total	Densité à 15°	Indice à 16°
1	20		0,6102	1,3560
2	150	170	0,6263	1,3571
3	45	215	0,6327	1,3592
4	105	320	0,6372	1,3620
5	90	410	0,6559	1,3665
6	30	440	0,6680	1,3762
7	100	540	0,6766	1,3806
8	85	625	0,6773	1,3834
9	75	700	0,6824	1,3895

Les courbes de distillation 1 et 2, de l'essence brute et de l'essence privée des gaz dissous, ont même allure générale mais les paliers ne correspondent plus aux mêmes températures.

Le long palier rencontré à la température de 20° sur la courbe 1 se retrouve à la température de 30° sur la courbe 2. Le liquide recueilli à cette température a servi aux déterminations suivantes : point d'ébullition, densité à l'état liquide, densité à l'état de vapeur, indice de réfraction.

Les valeurs de ces déterminations résumées dans le tableau ci-dessous.

Ebullition	Densité du liquide à 15°	Densité de vapeur et masse moléculaire.	Indice de réfraction
30°	0,6261	2,56 73,93	1,3541

font conclure à *l'isopentane* ainsi que le prouvent leurs comparaisons avec les valeurs suivantes relatives à l'Isopentane.

Ebullition	Densité du liquide à 15°	Densité de vapeur et masse moléculaire.	Indice de réfraction
30°-31°	0,6251	2,49 7 ²	1,3531

Le palier (température 20°) de la courbe 1 correspondrait à la solution dans l'Isopentane des gaz éliminés par ébullition au réfrigérant ascendant.

Les différentes fractions 4, 5, 6, 7, 9, ont aussi été ratifiées et sur le liquide obtenu pour un écart de température de l'ordre du degré nous avons effectué la détermination des constantes classées dans le tableau suivant.

Le T. C. D. (température critique de dissolution) a été prise selon la méthode de Simon et Chavanne (1).

(1) Chavanne et Simon. C. R., t. 168, n° 22, p. 1.111, p. 1.324, t. 169, n° 2, p. 70, t. 169, n° 4, p. 185, t. 169, n° 6, p. 285.

Numéro de la fraction	CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES DU DISTILLAT RECUEILLI				Carbures acycliques correspondants
	Point d'ébullition	Densité à 15°	Indice de réfraction	T. C. D.	
4	27°5-28°5	0,6261	1,3541	75,2	Isopentane
5	36° -36°	0,6337	1,3620	70,2	Pentane
6	49°5-50°5	0,6488	1,3701	74,8	Diméthyl. 2.2. Butane
7	59° -60°	0,6681	1,3810	72,5	Méthyl 2 Pentane
9	68°5-69°5	0,6801	1,3870	68,5	Hexane

Note. — T. C. D. Température critique de dissolution.

Carbures acycliques	CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES D'APRÈS BEILSTEIN				T. C. D.
	Point d'ébullition	Densité à 15°	Indice de réfraction		
Isopentane	30°5-31°5	0,6251	1,3531		77
Pentane	36° -36°5	0,6337	1,3649		72
Diméthyl. 2.2 Butane	49°5	0,6488	Néant		75,3
Méthyl 2. Pentane	60°5-61°	0,6583	1,3728		73,5
Hexane	68°4	0,6606	1,3753		69
		à 20°			

CONCLUSION SUR L'ÉTUDE DE L'ESSENCE PERSANE

Les recherches que nous avons effectuées sur les produits de tête de distillation de l'essence Persane ont montré :

1. — Leur pauvreté en soufre et ses dérivés ainsi qu'en carbures non saturés.

2. — L'absence de carbures aromatiques. Signalons à ce sujet que MM. Simon et Chavanne, dans une étude analogue à la nôtre, ont constaté la présence des carbures aromatiques dans la faible proportion de 1 %.

3. — Enfin nous avons mis en évidence la présence des carbures aliphatiques saturés suivants :

Isopentane, Pentane, Diméthyl 22 Butane, Méthyl 2 Pentane, Hexane.

Ces carbures ont été rencontrés dans la proportion *approximative* de :

20 % pour l'Isopentane ;

10 % pour le Pentane ;

5 % pour le Diméthyl 2-2. Butane ;

10 % pour le Méthyl-1. Pentane ;

10 % pour l'Hexane.

L'échantillon soumis à nos expériences renfermant en outre environ 10 % de carbures inférieurs dissous.

DEUXIEME PARTIE

**ETUDE DE L'ESSENCE
DE DEBENZOLAGE DES GAZ
PROVENANT DE LA DISTILLATION
DE LA HOUILLE A BASSE
ET A MOYENNE TEMPERATURE**

CHAPITRE PREMIER

ETUDE DE L'ESSENCE PROVENANT DE LA DISTILLATION A BASSE TEMPERATURE

L'essence qui a servi à cette étude provient du débenzolage des gaz produits par la distillation de la houille à la température basse de 450°.

Le produit était brun, présentait une odeur forte et ne donnait lieu à aucun dépôt.

Densité à 15° 0,745.

Nous avons commencé l'étude de cette essence par la recherche du Soufre, des carbures diéthyléniques et des carbures acétyléniques.

RECHERCHE DU SOUFRE

Nous n'avons effectué cette recherche qu'au point de vue qualitatif.

La méthode de Heussler-Engler déjà employée lors de l'étude de l'essence Persane a permis de déceler la présence de soufre.

Nous avons confirmé ce résultat en agitant une certaine quantité d'essence avec du Mercure.

RECHERCHE DES CARBURES DIETHYLÉNIQUES

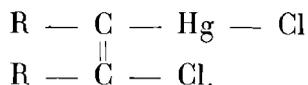
On sait que les carbures diéthyléniques ne donnent aucune combinaison ni argentique, ni cuprique, mais ils fournissent des précipités avec le sulfate et le chlorure de mercure en solution aqueuse.

Ces recherches faites avec ces deux derniers réactifs ont donné des résultats tout à fait négatifs.

RECHERCHES DES CARBURES ACÉTYLÉNIQUES

Nous avons cherché à mettre en évidence la présence des carbures acétyléniques par la réaction de Kutscherow. On sait que les carbures à liaison triple possède la propriété de réagir sur une solution aqueuse froide de chlorure mercurique pour donner

des composés peu stables dont la composition initiale correspond à la formule



Se transformant vite en corps blancs, cristallins, très lourds à formule complexe.

A l'ébullition HgCl^2 est régénéré et le carbure fixe de l'eau pour donner en général une cétone.

Les deux classes de carbures acétyléniques — vrais et bisubstitués — donnent toutes deux cette réaction.

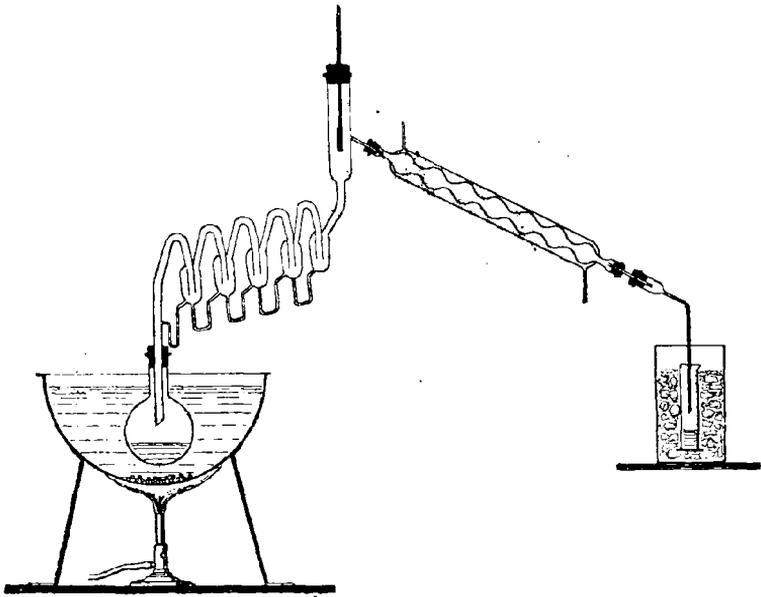
Le résultat de cette recherche, faite sur l'essence étudiée, a été négatif.

DISTILLATION FRACTIONNÉE DE L'ESSENCE

Pour effectuer cette distillation nous avons employé la colonne à distiller Otto.

L'appareil est représenté par la figure ci-dessous. Ce fractionnement, comme ceux faits précédemment, peut se faire avec avantage en employant le procédé Mélami (1), qui consiste à traiter l'essence à distiller par de petites quantités d'acide phosphorique dans le but de polymeriser les résines pouvant exister et de diminuer ainsi leur volatilité.

(1) Voir Beyer C Z 1920, 621.

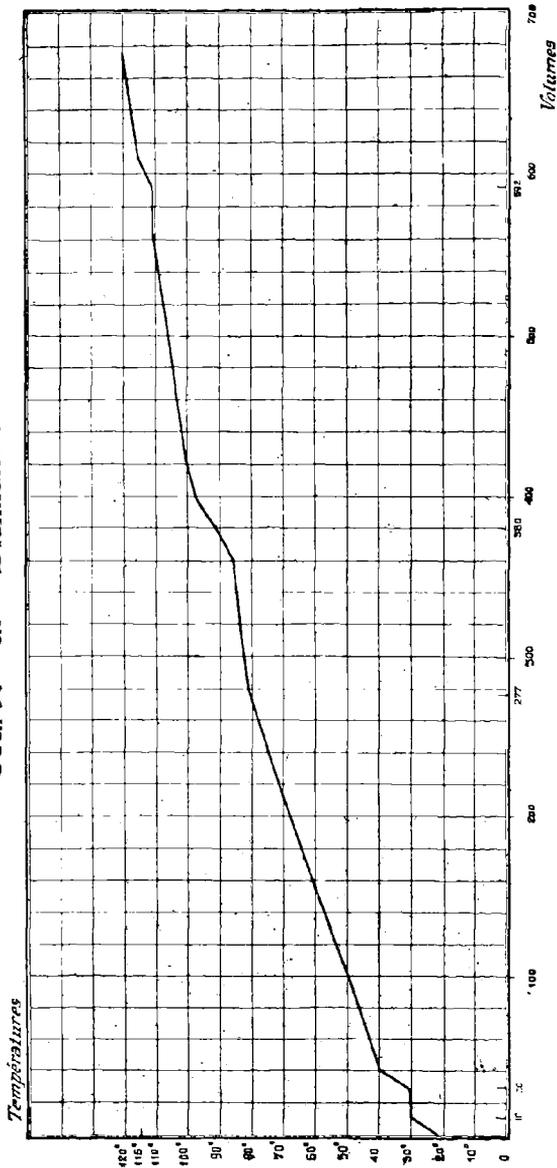


Les résultats numériques de la distillation (températures et volumes correspondants) sont contenus dans le tableau suivant.

Températures	Volumes	Températures	Volumes
25°	8	80°	277
30°	12	80°	295
30°	15	81°	300
31°	22	82°	340
33°	30	82°5	360
35°	34	83°	368
37°	36	85°	370
40°	42	88°	376
42°	52	90°	380
45°	72	92°	382
48°	80	95°	390
50°	102	98°	410
53°	118	100°	422
55°	128	103°	466
57°	140	105°	500
60°	157	108°	540
62°	166	110°	562
65°	184	110°5	564
68°	202	111°	592
70°	212	115°	612
73°	230	118°	656
75°	244	120°	677
78°	264		

La courbe de distillation qui résulte de ce tableau est représentée ci-dessous.

• Courbe de Distillation •



Le fractionnement du distillat a été fait de la façon suivante. La densité et l'indice de réfraction ont été déterminés sur chacune des fractions.

Numéro de la fraction	fractionnement Limites du	Volume recueilli	Densité à 15°	Indice de réfraction
1	Avant 30°	12		
2	30°- 40°	30	0,6240	1,3783
3	40°- 50°	60	0,6301	1,3840
4	50°- 60°	55	0,6863	1,3921
5	60°- 70°	55	0,7110	1,3983
6	70°- 80°	65	0,7382	1,4117
7	80°- 90°	111	0,7464	1,4165
8	90°-100°	90	0,7505	1,4175
9	100°-110°	140	0,7581	1,4242
10	110°-115°	50	0,7623	1,4281
11	115°-120°	65	0,7689	1,4302

ETUDE DES FRACTIONS

Sur les différentes fractions obtenues nous avons effectué à nouveau la recherche du soufre, des carbures éthyléniques et des carbures acétyléniques pour les raisons déjà signalées au cours de ce travail.

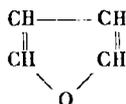
Ces nouvelles recherches ont confirmé les résultats déjà acquis.

Présence du soufre.

Absence de carbures diéthyléniques et acétyléniques.

Fraction 30°-40°

Cette fraction soumise à une rectification a permis de recueillir entre 31 et 32° un liquide dont l'odeur rappelle celle du furfurane, ce qui nous a conduit à y rechercher ce composé.



On sait que le furfurane présente le caractère analytique suivant. Les vapeurs de cet hétérocyclique colorent en vert un copeau de sapin frais humecté d'acide chlorhydrique.

Nous avons réalisé cette réaction colorée avec une très grande netteté en opérant avec le liquide obtenu par la rectification précédente.

Comme le furfurane également, le liquide isolé possède la propriété de se résinifier en présence d'acide sulfurique.

DÉTERMINATION DES CARBURES ÉTHYLÉNIQUES
PAR L'ACTION DU BROME

Nous nous sommes servis d'une solution de brome au 1/10 dans le tétrachlorure de carbone et avons employé la technique déjà décrite dans le chapitre précédent.

Nous avons exprimé les résultats, pour les différentes fractions, *en carbure éthylénique supposé existant en majeure partie dans la fraction considérée.*

Fraction 40°-50°. — $d = 0,6301$ $n = 1,3840$.

Essence (en grammes) mise en expérience E = 1,260.

Volume de la solution de Brome au 1/10 nécessaire à la saturation Br = 8 cm³ 5.

Pourcentage des carbures éthyléniques exprimé en Pentène, dans la fraction considérée

$$\frac{70}{160} \times \frac{0,85 \times 100}{1,260} = 29,5$$

Fraction 50°-60°. — $d = 0,6863$, $n = 1,3921$.
E gr. = 1,372, Br = 8 cm³, Br en poids 0 gr. 8.

Pourcentage en Hexène dans la fraction considérée : 30,6.

Fraction 60°-70°. — $d = 0,711$, $n = 1,3983$.
E = 1,422, Br = 6 cm³ 5, Br en poids 0 gr. 65.

Pourcentage en Hexène dans la fraction considérée :
24.

Fraction 70°-80°. — $d = 0,7382$, $n = 1,4117$.
 $E = 1,476$, $Br = 5 \text{ cm}^3 9$, Br en poids 0 gr. 59.

Pourcentage en Hexène dans la fraction considérée :
21.

Fraction 80°-90°. — $d = 0,7464$, $n = 1,4165$.
 $E = 1,492$, $Br = 5 \text{ cm}^3 4$, Br en poids 0 gr. 54.

Pourcentage en Hexène dans la fraction considérée :
22,2.

Fraction 90°-100°. — $d = 0,7505$, $n = 1,4175$.
 $E = 1,500$, $Br = 4 \text{ cm}^3 5$, Br en poids 0 gr. 45.

Pourcentage en Hexène dans la fraction considérée :
18,4.

Les nombres précédents montrent que le pourcentage des carbures éthyléniques dans les différentes fractions oscille autour de 20 %. Nous admettrons donc ce nombre pour l'échantillon initial.

DÉTERMINATION DES CARBURES ÉTHYLÉNIQUES PAR L'ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE CONCENTRÉ

On sait que l'acide sulfurique concentré se combine à froid aux oléfines pour donner des sulfates acides alcooliques, d'où un procédé pour doser ces composés non saturés.

Nous avons effectué ce dosage selon la méthode de Kraemer-Boetcher.

L'appareil est constitué par une fiole bouchée à l'émeri à long col de 25 cc. gradué en $1/10$ de cm^3 .

On agite pendant un quart d'heure dans la fiole, 25 cc. d'essence avec un volume égal d'acide sulfurique concentré. On laisse reposer quelque temps et complète la quantité d'acide de façon à porter son niveau à la graduation 0 de l'appareil. L'essence est ainsi amenée à occuper toute entière le col du récipient. On lit son volume lorsqu'il est devenu constant. La diminution qu'il présente sur les 25 cm^3 primitifs correspond, en raison du traitement à l'acide sulfurique, à sa teneur en hydrocarbures non saturés.

Nous avons fait ces déterminations sur les fractions suivantes.

Fraction 60°-70°. — $d = 0,6301$, $n = 1,3840$.

Essence mise en expérience 25 cm^3 .

Essence restant après l'expérience 20 cm^3 05.

Volume des carbures éthyléniques absorbés 4,95.

Nous allons évaluer ces carbures en *Hexène* dont la densité est 0,6997.

Le pourcentage des éthyléniques exprimé en *Hexène* dans la fraction considérée est de 22.

La même détermination faite par saturation de ces carbures à l'aide du brome avait donné le résultat de 24 %.

Fraction 90°-100°. — $d = 0,7505$, $n = 1,4175$.

Essence mise en expérience 25 cm³.

Essence restant après l'expérience 19 cm³ 5.

Volume des carbures éthyléniques absorbés 5 cm³ 5.

Le pourcentage de ces carbures sera exprimé en *Heptène* dont la densité est 0,719.

Ce pourcentage est de 21,12.

Par l'action du brome nous avons obtenu 18,4 %.

Etant donné la convention adoptée pour exprimer la pourcentage en éthyléniques, on peut considérer la concordance précédente comme satisfaisante.

DÉTERMINATION DES COMPOSÉS AROMATIQUES

PAR NITRATION

La nitration par le mélange sulfo nitrique, selon la technique déjà employée a été faite sur les fractions suivantes.

Fraction 70°-80°. — $d = 0,7382$.

Poids d'essence mise en expérience 20 gr.

Volume de la fraction étudiée 65 cm³.

Poids de nitrobenzine obtenue 17,62.

Benzène % 3,6.

Fraction 80°-90°. — $d = 0,7464$.

Poids d'essence mise en expérience 40 gr.

Volume de la fraction étudiée 111 cm³.

Poids de nitrobenzine obtenue 48,13.

Benzène % 8,4.

Fraction 100°-110°. — $d = 0,7581$.

Poids d'essence mise en expérience 20 gr.

Volume de la fraction étudiée 140 cm³.

Poids de dinitro-toluène obtenue 7 gr. 02

Toluène % 5,1.

CONCLUSIONS SUR L'ÉTUDE DE L'ESSENCE
DE BASSE TEMPÉRATURE

Nous avons dans cette essence de basse température mis en évidence la présence de *furfurane*.

Cette essence est constituée par des carbures éthyléniques, des carbures aromatiques et des carbures saturés dans les proportions approximatives suivantes :

Carbures Ethyléniques	20 %
Carbures aromatiques	20 %
Carbures saturés	60 %

A noter enfin l'absence de carbures acétyléniques et surtout celle de dioléfinés.

Remarquons que dans les fractions inférieures la teneur en oléfines est plus grande que dans les fractions supérieures, c'est-à-dire que la quantité d'hydrocarbures éthyléniques va en décroissant avec la température de distillation.

CHAPITRE II

ETUDE DE L'ESSENCE PROVENANT DE LA DISTILLATION A MOYEMNE TEMPERATURE

Nous avons, sur l'essence de débenzolage des gaz provenant de la distillation de la houille à la température moyenne de 550°, effectué les mêmes recherches que celles faites sur l'essence produite à basse température. Il nous suffit donc de donner seulement les résultats obtenus.

Produit brun, odeur forte, pas de dépôt. Densité à 15° : 0,810.

RECHERCHE DU SOUFRE, DES CARBURES DIETHYLÉNIQUES ET DES CARBURES ACÉTYLÉNIQUES

Soufre : Présence de soufre.

Carbures diéthyléniques : Néant.

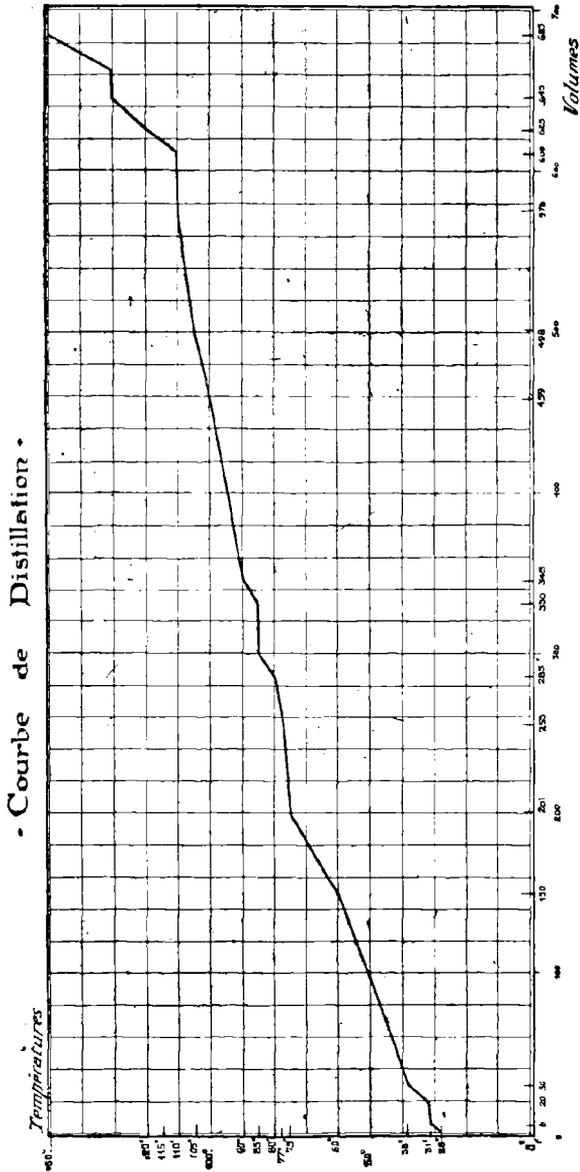
Carbures acétyléniques : Néant.

DISTILLATION FRACTIONNÉE

Le tableau suivant résume la marche de la distillation.

Températures	Volumes	Températures	Volumes
28°	0	75°	210
30°	5	77°	285
30°	10	80°	290
30°	15	82°	300
30°	18	85°	342
32°	20	88°	345
35°	25	90°	406
38°	30	95°	440
40°	40	98°	258
43°	58	100°	459
45°	70	103°	482
48°	86	105°	498
50°	98	108°	550
52°	108	110°	576
55°	124	110°	612
58°	140	112°	614
60°	150	115°	620
63°	160	120°	625
65°	167	130°	646
68°	176	130°	660
70°	182	140°	674
73°	192	150°	685
75°	201		

Ces résultats permettent la construction de la courbe de distillation ci-dessous.



Au cours de cette distillation nous avons fractionné le distillat de la façon suivante, et nous avons déterminé la densité et l'indice de réfraction de chaque fraction.

Numéro des fractions	Limites du fractionnement	Volume recueilli	Densité à 15°	Indice de réfraction
1	28°- 38°	30	0,6987	1,4185
2	38°- 60°	120	0,7234	1,4590
3	60°- 75°	51	0,7351	1,4601
4	75°- 77°	59	0,7432	1,4630
5	77°- 80°	50	0,7513	1,4747
6	80°- 85°	30	0,7812	1,4652
7	85°- 90°	50	0,8106	1,4655
8	90°-100°	114	0,8271	1,4661
9	100°-105°	39	0,8354	1,4671
10	105°-110°	88	0,8463	1,4712
11	110°-115°	30	0,8510	1,4720
12	115°-120°	19	0,8541	1,4732
13	120°-150°	60	0,8623	1,4746

ETUDE DES DIFFÉRENTES FRACTIONS

Sur chacune des fractions précédentes nous avons effectué les :

Recherche du Soufre avec résultat positif ;

Recherche des carbures diéthyléniques avec résultat négatif.

Recherche des carbures acétyléniques avec résultat négatif.

Fraction 28°-38°. — $d = 0,6987$, $n = 1,4185$.

Cette fraction soumise à la rectification a encore permis l'obtention d'un liquide passant entre 31° et 32°.

Les vapeurs de ce liquide ont coloré en vert un copeau de sapin frais humecté d'acide chlorhydrique mettant ainsi en évidence l'existence du furfurane.

DÉTERMINATION DES CARBURES ÉTHYLÉNIQUES

PAR L'ACTION DU BROME

Fraction, 38°-60°. — $d = 0,7234$, $n = 1,4590$.

Essence (en grammes) mise en expérience 1.4468.

Volume de solution de Brome au 1/10 nécessaire à la saturation $Br = 9 \text{ cm}^3 3$.

Pourcentage des carbures éthyléniques exprimé en *Pentène* pour la fraction considérée

$$\frac{70}{160} \times \frac{0,93 \times 100}{1,446} = 28,1$$

Fraction 60°-75°. — $d = 0,7351$, $n = 1,4601$.
 $E = 1,470$, $Br = 8 \text{ cm}^3 9$, Br en poids 0 gr. 89.

Pourcentage en *Hexène* 31,8 pour la fraction considérée.

Fraction 75°-77°. — $d = 0,7432$, $n = 1,4630$.
E = 1,486, Br = 8 cm³ 2, Br en poids 0 gr. 82.

Pourcentage en *Hexène* 29 pour la fraction considérée.

Fraction 77°-80°. — $d = 0,7513$, $n = 1,4747$.
E = 1,502, Br = 7 cm³ 8, Br en poids 0 gr. 78.

Pourcentage en *Hexène* 27,28 pour la fraction considérée.

Fraction 80°-85°. — $d = 0,7812$, $n = 1,4652$.
E = 1,562, Br = 7 cm³ 2, Br en poids 0 gr. 72.

Pourcentage en *Heptène* 28,24 pour la fraction considérée.

Fraction 90°-100°. — $d = 0,8271$, $n = 1,4661$.
E = 1,654, Br = 6 cm³ 4, Br en poids 0 gr. 64.

Pourcentage en *Heptène* 23 pour la fraction considérée.

Fraction 105°-110°. — $d = 0,8463$, $n = 1,4712$.
E = 1,692, Br = 5 cm³ 8, Br en poids 0 gr. 58.

Pourcentage en *Méthyl-Heptène* 24, pour la fraction considérée.

DÉTERMINATION DES CARBURES ÉTHYLÉNIQUES
PAR L'ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE CONCENTRÉ

Même technique (méthode de Kraemer-Boetcher)
que dans le cas de l'essence de basse température.

Fraction 60°-75°. — $d = 0,7351$, $n = 1,4601$.

Essence mise en expérience 25 cm³.

Essence après l'expérience 17 cm³ 4.

Volume des carbures éthyléniques absorbés 7 cc. 6.

Evaluation de ces carbures en Hexène, Pourcentage obtenu 28,95 pour la fraction considérée.

Fraction 75°-77°. — $d = 0,7432$, $n = 1,4630$.

Volume de l'essence avant l'expérience 25 cm³.

Après l'expérience 16 cm³ 6.

Volume des carbures éthyléniques absorbés 8 cm³ 4.

Pourcentage exprimé en Hexène, 32 pour la fraction considérée.

Fraction 77°-80°. — $d = 0,7513$, $n = 1,4747$.

Volume de l'essence avant l'expérience 25 cm³.

Après l'expérience 16 cm³ 8.

Volume des carbures éthyléniques absorbés 8 cm³ 2.

Pourcentage exprimé en Hexène, 30,6.

Fraction 80°-85°. — $d = 0,7812$, $n = 1,4652$.

Volume de l'essence avant l'expérience 25 cm³.

Après l'expérience 16 cm³ 5.

Volume des carbures éthyléniques absorbés 8 cm³ 5.

Pourcentage exprimé en Heptène pour la fraction considérée, 31,4.

Les nombres précédents montrent que le pourcentage des carbures éthyléniques dans les différentes fractions oscille autour de 30 %. Nous admettons donc ce nombre pour l'échantillon initial.

DÉTERMINATION DES CARBURES AROMATIQUES
PAR TRANSFORMATION EN DÉRIVÉS NITRÉS

Ces fractions 75°-77°, 77°-80°, 80°-85°, 85°-90°, ont été réunies et soumises à une rectification pour obtenir un liquide plus homogène.

La fraction passant entre 75° et 85° a été soumise à la nitration.

Traitement analogue pour les fractions 105°-110°, 120°-150° contenant le toluène et le xylène.

Les caractéristiques de ces fractions sont alors :

75°- 85°	($d = 0,8382$, $n = 1,4752$)
105°-110°	($d = 0,8537$, $n = 1,4812$)
120°-150°	($d = 0,8645$, $n = 1,4876$).

Le pourcentage obtenu est le suivant :

Benzène	17,69
Toluène	7,31
Xylène	5,88
Total	<hr/> 30,88

CONCLUSIONS SUR L'ÉTUDE DE L'ESSENCE
DE MOYENNE TEMPÉRATURE

Nous avons encore dans cette essence, produite à moyenne température, mis en évidence la présence de Furfurane.

Cette essence est elle-même constituée par des carbures éthyléniques, des carbures aromatiques et des carbures saturés. Mais le pourcentage des carbures éthyléniques et aromatiques est plus élevé que dans le cas de l'essence de basse température.

Approximativement les résultats sont les suivants :

Carbures éthyléniques	30 %
Carbures aromatiques	30 %
Carbures saturés	40 %

A noter encore l'absence, dans cette essence, de composé acétyléniques et de dioléfines.

Il faut remarquer que l'augmentation du pourcentage des carbures éthyléniques et aromatiques marche de pair avec l'augmentation progressive de la densité et de l'indice de réfraction.

TROISIEME PARTIE

CONCLUSIONS

Les recherches que nous avons faites sur l'essence du Pétrole Persan et sur les essences de débenzolage des gaz obtenus par distillation de la houille à basse et moyenne température, nous permettent de tirer les quelques conclusions suivantes :

1. — Alors que l'essence Persane ne contenait que des traces de composés sulfurés, les deux échantillons d'essence de houille étudiés en renfermaient des quantités notables.

Cette absence ou cette présence de composés sulfurés semble en rapport avec l'odeur non désagréable du pétrole Persan et l'odeur forte que présentaient les essences synthétiques.

2. — Au point de vue composition il y a lieu de noter entre les produits naturels et synthétiques, les différences suivantes.

Le produit naturel ne contenait pas d'éléments non saturés (tout au plus des traces) et pas de composés aromatiques.

Par contre les deux essences artificielles présentaient une teneur assez forte en carbures éthyléniques et en composés aromatiques. Ces carbures non saturés étaient constitués uniquement par des oléfines, sans traces de *dioléfines*, ni d'acétyléniques.

De plus, l'essence de Perse présentait une grande volatilité, plus grande que celle des deux produits similaires.

Ces différentes constatations permettent de dire que l'essence naturelle étudiée est parfaitement stable, ne changeant pas avec le temps (fait du reste confirmé par l'expérience). Cette essence étant très volatile, le mélange gazeux renferme moins de gouttes et par suite la combustion est plus complète et il ne se forme pas de dépôt carbonneux résultant du cracking d'une partie du liquide non vaporisé.

Les caractères physiques (incolore, inodore, pas de dépôt) et chimiques (absence d'huile, d'acides, d'eau et de composés sulfurés) font de l'essence Persane étudiée un combustible de choix pour l'aviation.

Les essences synthétiques présentaient la caractéristique intéressante de *ne pas renfermer de dioléfines*. On sait en effet qu'il existe entre les *oléfines* et les *dioléfines* des différences importantes.

Les premières sont des carbures antidétonants,

Quoique oxydables, leur transformation sous l'action de l'oxygène de l'air est lente et leur polymérisation est assez longue à se produire.

Les dioléfines au contraire sont facilement oxydables et se transforment sous l'action de la chaleur en gommes et résines. L'absence de dioléfines dans ces essences est donc un facteur de leur qualité.

3. — L'essence obtenue à température moyenne (550°) renferme une proportion plus grande de carbures éthyléniques que l'essence de basse température (450°). Cette plus forte proportion de carbures non saturés est une des causes des densités et des indices de réfraction plus grands observés.

4. — Cette augmentation des densités et des indices de réfraction correspond surtout à une augmentation de la proportion des carbures aromatiques.

5. — Il faut remarquer que le faible écart de température (100° seulement) entre les deux modes de pyrogénéation de la houille a suffi pour augmenter dans des proportions appréciables la teneur en carbures aromatiques.

De 20, pour l'essence de basse température, le pourcentage s'est élevé à 30 pour l'essence de moyenne température.

6. — Signalons enfin — fait non encore mentionné à notre connaissance dans la littérature chi-

mique — la présence de furfurane dans chacune des essences synthétiques étudiées, fait qui est d'une grande importance théorique car il démontre d'une façon très nette l'origine végétale de la houille.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté :

LA SOLUBILITÉ RÉCIPROQUE DE DEUX LIQUIDES

VU ET APPROUVÉ

Lille, le 7 Janvier 1932

Le Doyen de la Faculté des Sciences

A. MAIGE

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Recteur de l'Académie de Lille

A. CHATELET

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

Le Pétrole dans le monde	1
Pétroles et Essences de synthèse	2
Synthèse à partir d'une huile lourde minérale .	2
Remarque sur les essences de cracking	5
Synthèse à partir d'huiles végétales ou animales	6
Synthèse à partir des combustibles solides ..	7
But du travail	10

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

Aperçu général de la composition des Pétroles	14
Pétroles de Roumanie	16
Pétroles de Pensylvanie	18
Pétroles de Bakou	19
Pétroles de Bornéo	20

CHAPITRE II

Pétrole Persan	21
Caractéristiques générales	21
Recherche du soufre	22
Recherche des carbures aromatiques	23
Recherche des carbures éthyléniques	24
Distillation fractionnée de l'essence Persanne .	26
Courbes représentatives des résultats	28-29-30
Fractionnement du distillat	31
Elimination et captage des gaz	32
Distillation fractionnée de l'essence privée de gaz	32
Etude sommaire de gaz dissous	34
Etude des principales fractions	35
Tableau des résultats obtenus	38
Conclusion sur l'étude de l'essence Persane ..	39

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

Etude de l'essence provenant de la distillation à basse température	43
Recherche du soufre, des carbures diéthyléni- ques et des carbures acétyléniques	44
Distillation fractionnée de l'essence	45

Courbe représentative des résultats	48
Fractionnement et caractéristiques des fractions	49
Etude des fractions	49
Détermination quantitative des carbures éthyléniques par l'action du brome	51
Détermination quantitative des carbures éthyléniques par l'action de l'acide sulfurique concentré	52
Détermination quantitative des composés aromatiques par nitration	54
Conclusions sur l'étude de l'essence de basse température	55

CHAPITRE II

Etude de l'essence provenant de la distillation à moyenne température	57
Recherche du soufre, des carbures diéthyléniques et des carbures acétyléniques	57
Distillation fractionnée de l'essence	58
Courbe représentative des résultats	59
Fractionnement et caractéristiques des fractions	60
Etude des fractions	60
Détermination quantitative des carbures éthyléniques par l'action du brome	61
Détermination quantitative des carbures éthyléniques par l'action de l'acide sulfurique concentré	62

Détermination quantitative des composés aromatique par nitration	61
Conclusions sur l'étude de l'essence de moyenne température	65

TROISIEME PARTIE

Conclusions	67
-----------------------	----