

50.376

1966

35

ANNÉE 1966

50376

1966

35

N° d'Ordre 59

THÈSE

présentée

A la Faculté des Sciences
de l'Université de Lille

pour obtenir le titre de

Docteur de 3^{me} Cycle

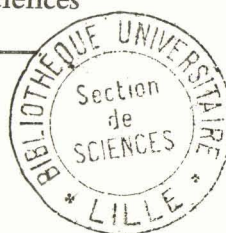
Mention : Chimie de la Houille

par

Paul CALIN

Licencié ès Sciences

Sujet :



Dosage des Acides B.P.C. par Chromatographie
en phase gazeuse de leurs esters méthyliques.

Soutenue le 22 Octobre 1966, devant la
Commission d'examen

Président : Monsieur J. E. GERMAIN

Examineurs : Monsieur BEAUFILS

Monsieur BLANCHARD

THÈSE

présentée

A la Faculté des Sciences
de l'Université de Lille

pour obtenir le titre de

Docteur de 3^{me} Cycle

Mention : Chimie de la Houille

par

Paul CALIN

Licencié ès Sciences

Sujet :

Dosage des Acides B.P.C. par Chromatographie
en phase gazeuse de leurs esters méthyliques.

Soutenue le 22 Octobre 1966, devant la

Commission d'examen

Président : Monsieur J. E. GERMAIN

Examineurs : Monsieur BEAUFILS

Monsieur BLANCHARD

En hommage à mon Maître,
Monsieur le Professeur J.E. GERMAIN
Professeur à la Faculté des Sciences de LILLE,
qui a inspiré le sujet de ce travail.

Qu'il me soit ici permis de lui exprimer
toute ma reconnaissance pour les conseils
qu'il m'a accordés en me dirigeant avec
attention.

A la mémoire de mon Père,

A ma Mère

pour leur dévouement, leurs sacrifices.

Je remercie très vivement, Messieurs les Professeurs
BEAUFILS et BLANCHARD, d'avoir bien voulu accepter de
faire partie de ce Jury.

J'associe à ces remerciements tous mes camarades de
laboratoire et Messieurs les Artisans pour leur aide
précieuse qu'ils m'ont accordée et pour la cordiale amitié
dont ils m'ont entouré.

Je leur suis reconnaissant de la joie et des
encouragements qu'ils m'ont toujours apportés.

Ceux-ci sont aussi acquis à la Société des Huiles,
Goudrons et Dérivés qui m'a aidé matériellement pour la
publication de cet ouvrage.

UNIVERSITE de LILLE

FACULTE des SCIENCES

DOYENS HONORAIRES :

MM. PRUVOST, LEFEBVRE, PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES :

MM. ARNOULT, BEGHIN, CAU, CHAPELON, CHAUDRON,
CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE,
FLEURY, GERMAIN, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG
Mme LELONG, MM. MAZET, MICHEL, NORMANT,
PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU,
ROUBINE, WIEMANN, ZAMANSKY, KAMPE de FERIET.

DOYEN :

Monsieur TILLIEU, Professeur de Physique

ASSESSEURS :

MM. DURCHON Professeur de Zoologie
HEUBEL Professeur de Chimie Générale

PROFESSEURS :

MM. BACCHUS Astronomie Calcul Numérique
BECART Physique
BERKER Mécanique des Fluides
BLOCH Psychophysiologie
BONNEMA-BEMIA Chimie et Physico-Chimie Industri-
BONTE Géologie appliquée elles
BOUGHON Mathématiques
BOUISSET Physiologie animale
BOURIQUET Botanique
CELET Géologie
CORSIN Paléobotanique
DECUYPER Mathématiques
DEDEKER Professeur associé de Mathématiques
DEFRETIN Biologie Marine
DEHORS Physique Industrielle
DELATRE Géologie
DELEAU Géologie
DELHAYE Chimie Minérale
DESCOMBES Calcul différentiel et intégral
GABILLARD Radioélectricité et Electronique
GERMAIN Chimie Générale et Chimie Organique
GLACET Chimie
GONTIER Mécanique des Fluides
HEIM de BALZAC Zoologie
HOCQUETTE Botanique Générale et Appliquée
LEBEGUE Botanique
Mme LEBEGUE Physique

M.	LEBRUN	Radioélectricité et Electronique
Mlle	LENOBLE	Physique
MM.	LIEBART	Radioélectricité
	LINDER	Botanique
	LUCQUIN	Chimie Minérale
	MARION	Chimie
Mlle	MARQUET	Mathématiques
MM.	MARTINOT-LAGARDE	Mécanique des Fluides
	MAUREL	Chimie
	MENESSIER	Géologie
	MONTREUIL	Chimie Biologie
	PARREAU	Mathématiques
	PEREZ	Physique Expérimentale
	PHAM MAU QUAN	Mécanique Rationnelle et Expérimentale
	POUZET	Calcul Numérique
	PROUVOST	Géologie
	SAVARD	Chimie Générale
	SCHALLER	Zoologie
	SCHILTZ	Physique
Mme	SCHWARTZ	Analyse Supérieure
MM.	TRIDOT	Chimie
	VIVIER	Biologie animale
	WATERLOT	Géologie et Minéralogie
	WERTHEIMER	Physique

MAITRES de CONFERENCES :

MM.	BEAUFILS	Chimie Appliquée
	BLANCHARD	Chimie Générale
	BOILLET	Physique
	BUI TRONG LIEU	Mathématiques
	CHASTRETTE	Chimie Générale
	COMBET	Mathématiques
	CONSTANT	Physique
	DERCOURT	Géologie et Minéralogie
	DEVRAINNE	Chimie Minérale
Mme	DRAN	Chimie Appliquée
MM.	FOATA	Mathématiques
	FOURET	Physique
	GAVORET	Physique
	HERZ	Mathématiques
	HUARD DE LA MARRE	Calcul Numérique
	LACOMBE	Mathématiques
	MAES	Physique
	METTETAL	Zoologie
	MONTARIOI	Chimie
	MORIAMEZ	Physique
	MOUVIER	Chimie
	NGUYEN PHONG CHAU	Physique
	PANET	Electromécanique
	RAUZY	Mathématiques
	SAADA	Physique

MM. SEGARD	Chimie Biologique
TUDO	Chimie Minérale Appliquée
VAZART	Botanique
VAILLANT	Mathématiques
VIDAL	Physique Industrielle

SECRETAIRE GENERAL, ATTACHE PRINCIPAL : Monsieur LEGROS

ATTACHES D'ADMINISTRATION :

MM. COLLIGNON
FACON
JANS
LEROY

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

PLAN DE THESE

Introduction

- Chapitre I - Le chromatographe F et M
L'analyse chromatographique et ses problèmes,
les remèdes apportés.
- Chapitre II - Analyse qualitative des mélanges d'oxydation
- A) Estérification des acides
Méthode au diazométhane
 - B) Identification des esters B.P.C.
 - a) Conditions opératoires
 - b) Méthodes
 - c) Résultats et discussion
 - d) Vérification d'identité des esters purs.
 - C) Analyse des produits de tête
 - D) Essais d'identification des pics inconnus
 - a) Distillation fractionnée des esters
 - b) Essais en chromatographie préparative
et discussion.
- Chapitre III - Analyse quantitative des esters
- A) Etalonnage de l'appareil
 - I - Méthode de l'étalon interne
 - a) Principe
 - b) Mode opératoire.

II - Conditions opératoires - Mélanges étalons
Discussion des résultats

- a) Conditions opératoires
- b) Mélanges étalons
- c) Précision des résultats
- d) Reproductibilité.

B) Dosage des esters B.P.C.

I - Méthode

- a) Détermination des pourcentages pondéraux
- b) Détermination des pourcentages molaires
- c) Détermination du nombre moyen N de carboxyles
- d) Exemple.

II - Résultats quantitatifs

a) Produits MOREAUX

- 1) Provenance
- 2) Résultats
- 3) Discussion

b) Produits REBOUCHE

- 1) Provenance
- 2) Résultats
- 3) Discussion

c) Produits BLANCO

- 1) Provenance
- 2) Résultats
- 3) Discussion.

III - Discussion générale

- a) Reproductibilité et précision
- b) Comparaison avec les résultats extérieurs.

Chapitre IV - Estérification au diazométhane

Problème de la durée et de la sélectivité
Discussion.

Conclusion Générale

Bibliographie

- INTRODUCTION -

Cette étude fait suite aux travaux de MM. VALADON (1) GUILLON (2), DELATTRE (3), MOREAUX (4), REBOUCHÉ (5) et BLANCO (6) effectués au Centre de Carbochimie de Lille sous la direction de Monsieur le Professeur J.E. GERMAIN, relatifs à l'oxydation contrôlée de la houille en milieu alcalin.

Les techniques opératoires de l'oxydation sont détaillées dans les travaux précités. L'analyse des acides solubles obtenus fut faite successivement par chromatographie sur papier (7), par chromatographie liquide sur colonne (1) (2) (3) (4) (5) (6) et enfin par chromatographie en phase gazeuse de leurs esters méthyliques (4) (5) (6); les résultats obtenus n'étant que qualitatifs et incomplets.

Des études faites à l'étranger ont donné des résultats quantitatifs, chaque fois par chromatographie en phase gazeuse des esters méthyliques, notamment par JUTTNER (8) en Allemagne, KAMIYA (9) et FUNASAKA (10) au Japon.

Le but de cette étude sera de préciser la composition qualitative de ces Acides Solubles, et de mettre au point une méthode d'analyse quantitative des douze Acides Benzène-poly-carboxyliques présents dans les mélanges.

LE CHROMATOGRAPHE - LA TECHNIQUE D'ANALYSE

A) LE CHROMATOGRAPHE F et M : PRESENTATION DE L'APPAREIL

L'appareil que nous utiliserons est un appareil F et M, modèle 810, à double colonne.

La détection, à ionisation de flamme, est assurée séparément sur chaque colonne. L'appareil est conçu de façon à permettre une adaptation immédiate d'autres types de détecteurs, tels que catharomètres, captation d'électrons, micro-cross section, de même que l'emploi d'une double détection simultanée, sans modification de l'appareil de base.

Cet appareil permet des analyses en température programmée comme en isothermique, de la température ambiante à 500°C. Douze vitesses de programmation de 1 à 60°/mn, l'automatisme totale du programme d'analyse permettant l'ajustement de périodes isothermiques variant de 0 à 20 mn avant et après programmation et le retour automatique de l'appareil aux conditions initiales sans intervention manuelle nous offre de nombreuses possibilités techniques et permet une bonne reproductibilité des conditions de travail.

Le four (30 x 30 x 16 cm) est conçu de façon à pouvoir y adapter divers types de colonnes, de la capillaire à la semi-préparative de 2 cm de diamètre, qu'elles soient de verre, métal ou plastique.

Les colonnes sont montées chacune sur un circuit gaz vecteur différent, et sur chacun de ces circuits une vanne à aiguille et un régulateur de débit différentiel à membrane permettent l'ajustement et le maintien automatique des débits du gaz vecteur lors d'opérations en programmation de température. Ces débits sont continuellement vérifiables sur deux rotamètres gradués de 0 à 200 cc/mn. Nous avons

schématisé les circuits gaz vecteur sur la figure (1).

La variation des débits d'air et d'hydrogène s'effectue, pour les deux détecteurs simultanément, par variation de la pression du gaz à la sortie des bouteilles. Leur identité est assurée sur chaque détecteur au moyen de tubes capillaires calibrés.

- Un diviseur d'effluent, adaptable en sortie de colonne, et un système manuel de récupération des produits peuvent nous permettre d'éventuels travaux en chromatographie préparative.

- Les chauffages d'injection et de détection sont totalement indépendants et peuvent être portés en quelques heures de la température ambiante à 500°C.

- L'enregistreur "Honeywell" est équipé d'un intégrateur de surfaces de pics "Disc".

B) L'ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE - PROBLEMES - REMEDES

Après choix du programme d'analyse et équilibre des températures, celles des blocs d'injection et de détection devant être de quelques dizaines de degrés supérieures à la partie terminale de programmation, l'injection des esters, dissous dans le chloroforme, s'effectue sur une seule colonne : A, la deuxième : B, colonne de référence, étant destinée à compenser la dérive de ligne de base due à l'entraînement de la phase stationnaire par le gaz vecteur aux températures élevées.

La figure (2) des branchements électriques des deux détecteurs nous fait comprendre le processus de compensation de la dérive par l'emploi de la double colonne. Il apparaît évident que chaque détecteur recevra un même flux de gaz chargé de phase stationnaire dans le cas de deux colonnes identiques, pour des débits de gaz vecteur égaux sur chaque colonne. Si ces détecteurs sont placés dans les mêmes conditions, ils émettront un signal électrique de même intensité. Le branchement électronique étant fait en opposition, les deux signaux s'annulent quelle que soit leur amplitude. Lors d'une injection, le seul signal perceptible sera donc dû au passage à la flamme des produits.

En réalité les colonnes ne sont jamais rigoureusement semblables. Au début de nos travaux il nous fut impossible d'obtenir une ligne de base correcte, une dérive importante se produisant au-dessus de 200°C. Nous nous sommes aperçus que la colonne de référence éluait plus rapidement que l'autre. Nous sommes parvenus à une amélioration très nette en diminuant le débit de gaz vecteur dans celle-ci et en plaçant une plaque d'amiante entre les colonnes et les résistances chauffantes, permettant ainsi une meilleure isothermie du four. Un circuit de gaz auxiliaire étant également prévu sur chaque détecteur, l'introduction d'un faible débit d'air supplémentaire dans le détecteur B, modifiant la sensibilité de celui-ci par simple effet thermique de la flamme, nous a permis d'atteindre la température de 300°C avec une dérive sensiblement nulle de la ligne de base, à la sensibilité de l'enregistreur employé lors de nos analyses.

Ce débit d'air auxiliaire, de l'ordre de 10 cc/mn, mais continuellement variable de par l'évolution des colonnes, est réglé de façon très sensible par une vanne Edwards placée en sortie de bouteille.

Les problèmes techniques étant résolus, il nous était alors possible de passer à l'analyse des mélanges d'oxydation.

- 1 épurateur
- 2 diviseur de débit
- 3 régulateur différentiel
- 4 vanne
- 5 rotamètre
- 6 chambre d'injection
- 7 air
- 8 H₂
- 9 flamme
- 10 gaz (aux)
- 11 injection des produits

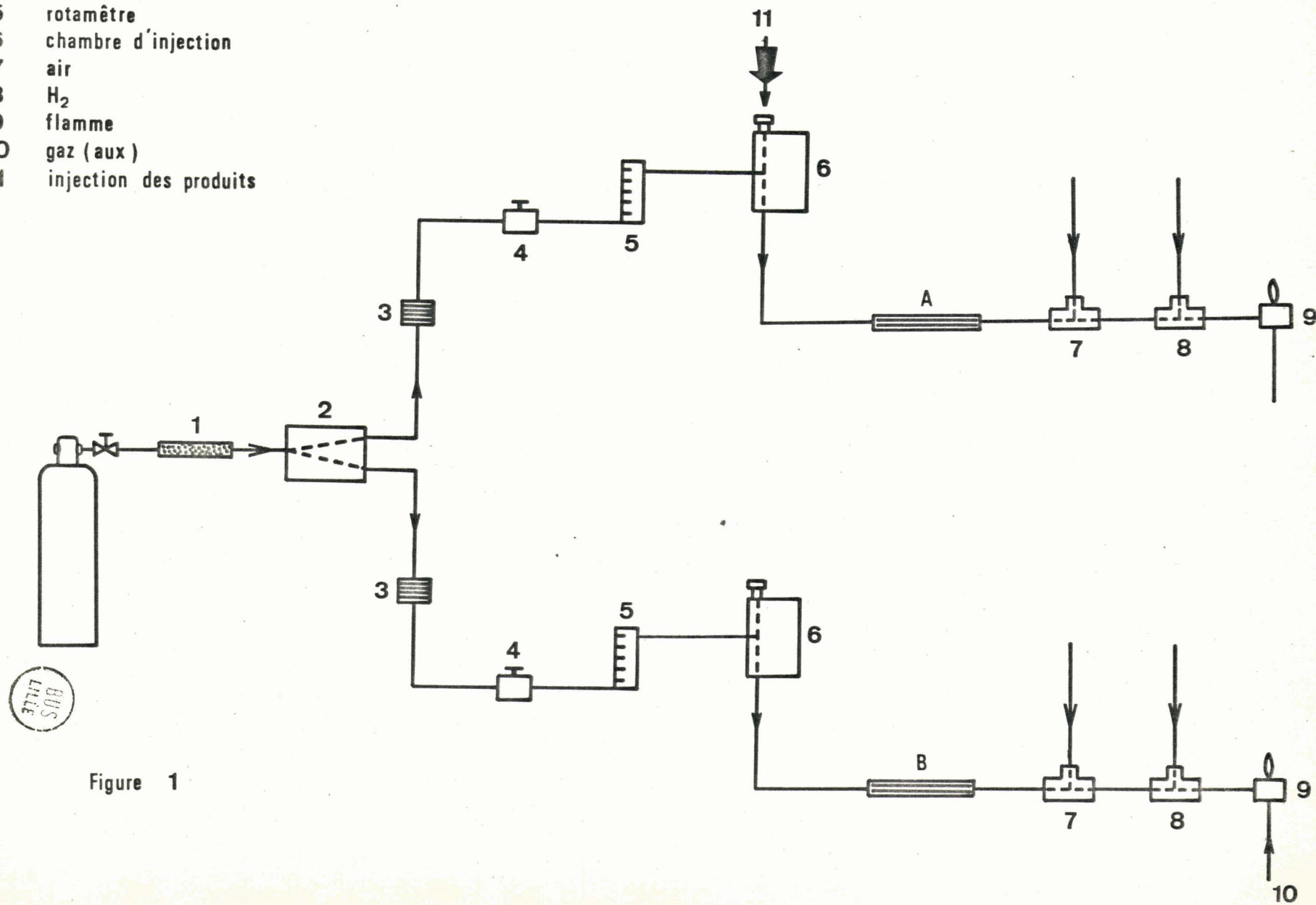


Figure 1

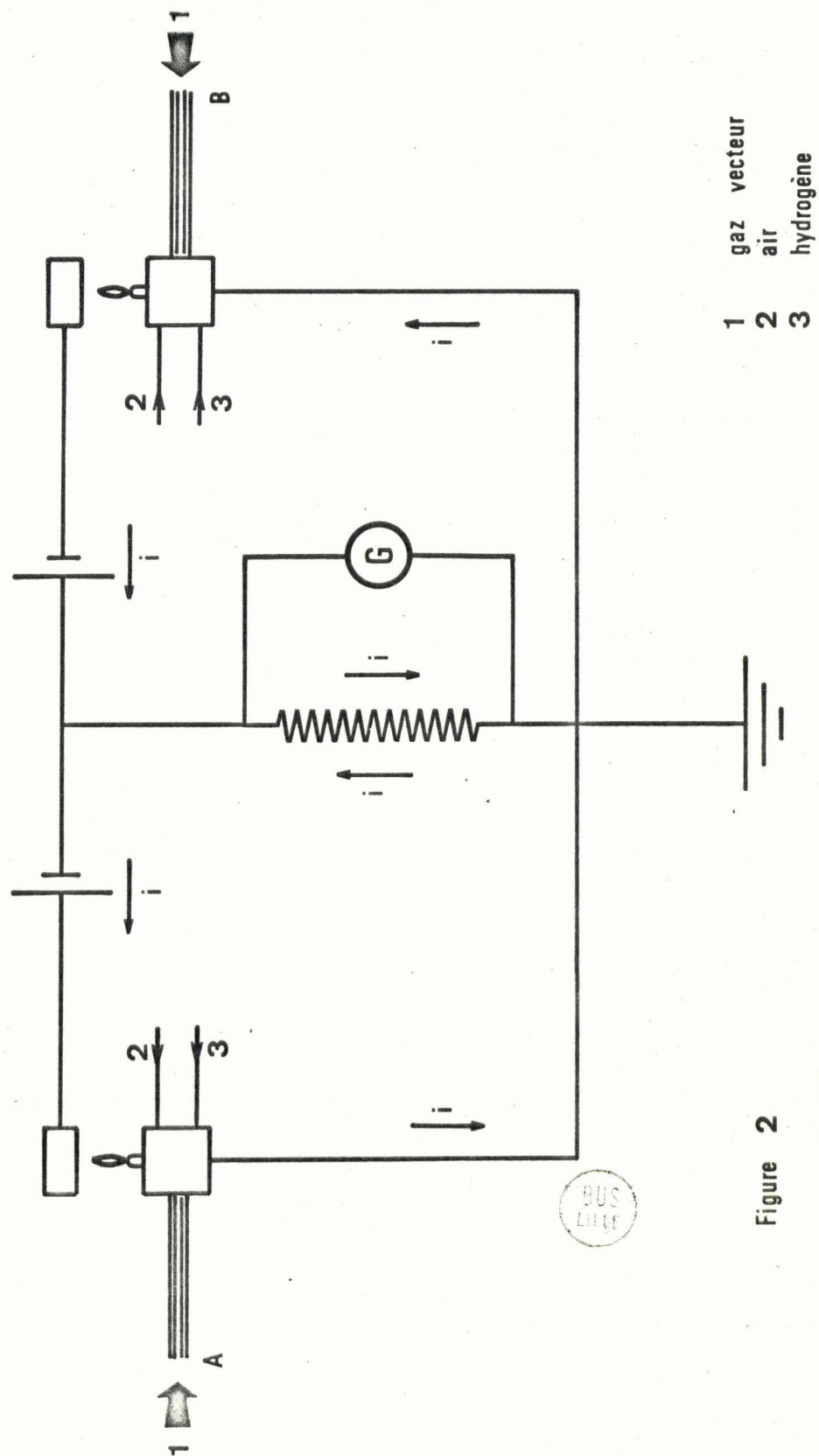


Figure 2

CHAPITRE II

ANALYSE QUALITATIVE DES MELANGES D'OXYDATION

A) ESTERIFICATION DES ACIDES - METHODE AU DIAZOMETHANE

L'étude des acides d'oxydation du charbon devant être faite par chromatographie de leurs esters méthyliques, nous rappelons brièvement leurs méthodes de préparation.

Il fut pratiqué successivement :

- l'estérification directe des acides, à pression atmosphérique, par le méthanol en gros excès en présence de HCl gazeux (3)
- l'estérification selon CLINTON et LASKOWSKI (3)
- l'estérification par le méthanol en présence de fluorure de Bore BF_3 (4)
- l'estérification au diazométhane CH_2N_2 (4) (5) (6).

Certains auteurs, tels JÜTTNER et KAMIYA (8) et (9) préfèrent l'estérification par CH_3OH avec, comme catalyseurs, SO_4H_2 ou HCl gazeux. Les essais effectués dans nos laboratoires sous ces conditions ne nous ont pas permis d'obtenir l'ester de l'acide mellique et nous ont laissé supposer que ces estérifications sont sélectives.

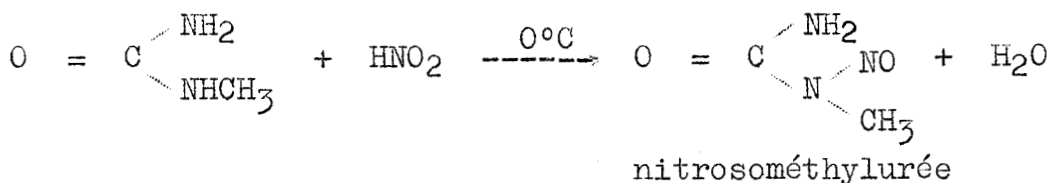
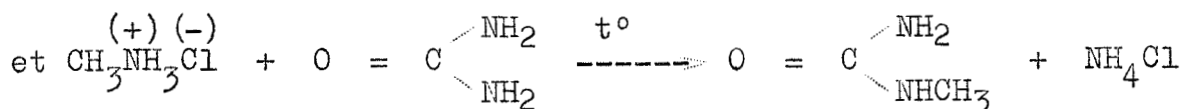
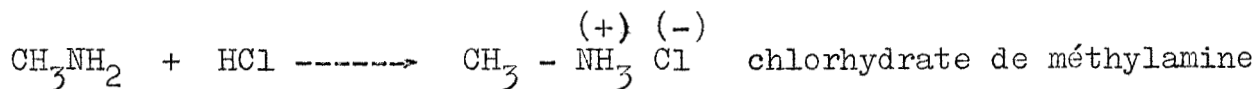
C'est pourquoi nous avons opté définitivement pour la méthode d'estérification au diazométhane.

Celle-ci a été mise au point et expliquée en détail par MOREAUX (4) et REBOUCHE (5) et nous nous contenterons de la résumer :

Le diazométhane CH_2N_2 est obtenu par l'attaque de la potasse aqueuse sur la nitrosométhylurée (N.M.U.) suivant la réaction :

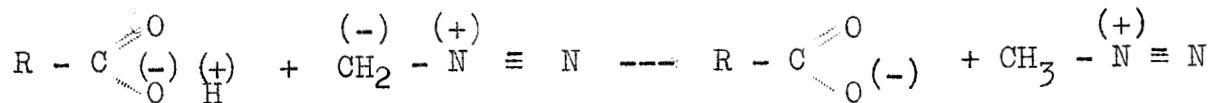


La nitrosométhylurée est elle-même préparée dans nos laboratoires à partir de méthylamine et d'urée suivant le processus :

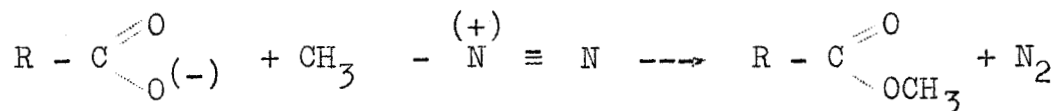


La N.M.U. ainsi obtenue est séchée 24 H. sous vide, puis stockée au réfrigérateur.

L'estérification des acides s'effectue dans un appareil en verre conçu par MOREAUX (4), selon le processus schématisé ci-dessous :



puis par attaque nucléophile sur le groupe méthyle :



Pendant toute la durée de la réaction, la température de l'appareil est maintenue à 0°C .

La solution obtenue est alors chauffée légèrement pour éliminer le CH_2N_2 en excès, puis les esters sont extraits au chloroforme après plusieurs lavages à l'eau et au CO_3Na_2 à 13 % pour éliminer les acides restants et les esters acides.

Les esters ainsi obtenus sont, après distillation du solvant et reprise au chloroforme, prêts pour l'étude chromatographique.

B) IDENTIFICATION DES ESTERS B.P.C.

a) Conditions opératoires

L'analyse qualitative des esters demande une dilution dans une quantité suffisante de chloroforme, afin d'obtenir un mélange bien homogène. Le mélange est directement injectable dans le chromat.

Les colonnes employées pour cette analyse sont des colonnes F et M en acier inoxydable, remplies de "méthyl silicone gum S.E. 30", déposées sur "Diatoport S" 60-80 mesh dans le pourcentage pondéral de 10% en silicone,

- leur longueur est de 4 pieds (1 m,30)
- leur diamètre de 1/4 pouce (6 mm)

Les essais préliminaires nous ont permis de déterminer les conditions opératoires suivantes :

- Gaz porteur : Azote

Pression : 4 kg/cm²
Débit : 50 cc/mn

- Circuits détection :

. Air :

Pression : 1 kg/cm²
Débit : 300 cc/mn

. Hydrogène :

Pression : 1 kg/cm²
Débit : 50 cc/mn

- Circuit auxiliaire

. Air :

Pression : 0,5 kg/cm²
Débit : variable : 10 — 20 cc/mn

- Bloc injection : 350°C

- Bloc détection : 350°C

- Programme : $120^{\circ}\text{C} \xrightarrow{6^{\circ}/\text{mn}} 300^{\circ}\text{C}$
- Sensibilité de l'enregistreur : 4.10^3
- Quantité injectée : variable : $1 \mu\text{P} \text{ --- } 3 \mu\text{P}$

La durée totale d'un enregistrement est alors de 30 mn environ. Deux injections successives pouvant alors se faire en 45 mn sans chevauchement des pics.

Nous avons de cette façon enregistré de nombreux chromatogrammes de nos différents esters. Il apparaît une vingtaine de pics, plus nettement que sur les chromatogrammes obtenus jusqu'à présent, tant dans nos laboratoires qu'à l'étranger.

Il nous était alors possible de réaliser l'identification des pics des douze esters B.P.C.

b) Méthode d'identification :

Un pic du mélange sera identifié par la correspondance de son temps de rétention avec celui du produit pur, les injections étant faites dans les mêmes conditions opératoires.

Le résultat est vérifié en ajoutant de l'ester pur à une fraction du mélange à l'étude. Le pic dont la surface aura sensiblement augmentée correspondra au produit ajouté.

c) Résultats :

Cette façon d'opérer nous a permis de déterminer l'ordre de passage et d'identifier, de manière pratiquement formelle, les pics des différents esters B.P.C. (fig. 3).

Nous avons successivement :

Ester	N° du pic	Temps de ré- tention en mn	Température en °C
Benzoate 1	1	2 mn	140°C
Orthophtalate 1-2	2	4 mn 50	157
Téréphtalate 1-4	3	6 mn 15	166
Isophtalate 1-3	4	6 mn 20	166
Heminellate 1-2-3	5	10 mn	186
Trimellate 1-2-4	6	10 mn 20	188
Trimesate 1-2-5	7	12 mn	198
Mellophanate 1-2-3-4	8	14 mn 20	212
Pyromellate 1-2-4-5	9	14 mn 50	216
Prehnitate 1-2-3-5	10	15 mn 20	219
Penta 1-2-3-4-5	11	18 mn	236
Mellate 1-2-3-4-5-6	12	20 mn 40	252

Nous avons en outre une dizaine d'autres pics non identifiés (fig. 3 et 4).

Discussion des résultats

- La séparation des pics est nette même celle des différents isomères entre eux, ce qui n'avait pas été obtenu de façon satisfaisante jusqu'alors.

- L'aiguille de l'enregistreur retourne pratiquement à la ligne de base entre les pics des différents groupes.

- L'absence de dérive, donnant la possibilité d'atteindre des températures supérieures ou égales à 300°C et leur maintien isotherme durant plusieurs minutes à cette limite supérieure, nous permet, non seulement de "sortir" très nettement les pics des esters penta et hexacarboxyliques, mais d'autres également après celui du mellate (fig. 3 et 4).

Nous pouvons déplorer que l'identification des pics n'ait pu être faite de façon plus formelle, par exemple par fractionnement et analyse spectrographique.

Le fractionnement de nos mélanges, dont nous parlerons ultérieurement, s'est en effet avéré très délicat.

Cependant la méthode employée est valable et nous a donné des résultats entièrement en accord avec ceux trouvés dans les publications françaises et étrangères : MOREAUX (4), JÜTTNER (8), KAMIYA (9) et FUNASAKA (10).

d) Vérification d'identité des esters purs

A titre de vérification d'identité, nous avons pris les points de fusion des esters purs dont nous disposons.

Ceci fut fait sur Banc Kofler.

Température ambiante : 29°C.

Nous avons trouvé :

Benzoate : liquide

Orthophtalate 1-2 : liquide

Téréphtalate 1-4 : 140°C

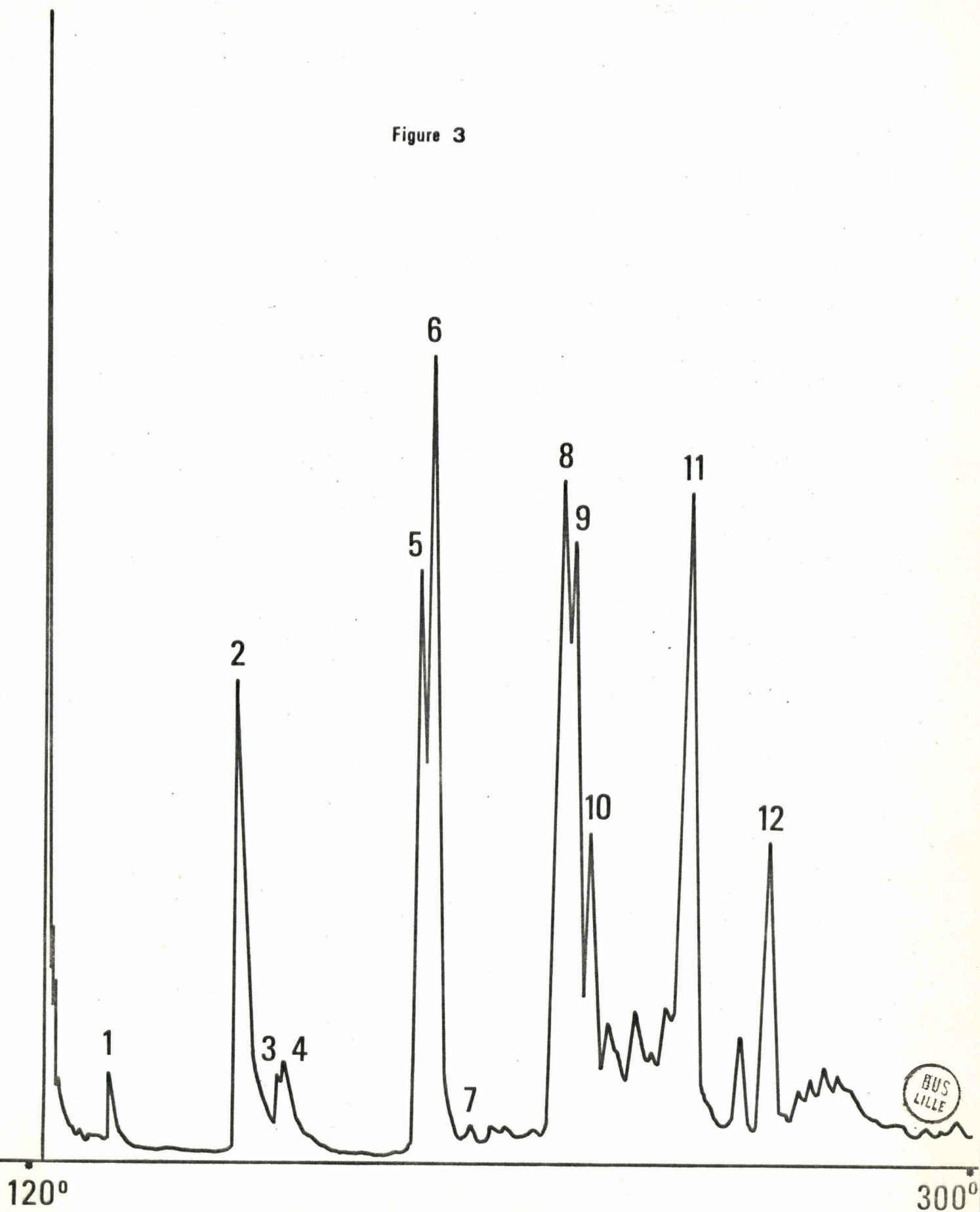
Isophtalate 1-3 : 64°C

Hemimellate	1-2-3	:	102°C
Trimellate	1-2-4	:	liquide
Trimesate	1-3-5	:	143°C
Mellophanate	1-2-3-4	:	130°C
Pyromellate	1-2-4-5	:	144°C
Prehnitate	1-2-3-5	:	112°C
Penta		:	148°C
Mellate		:	186°C

Ces résultats sont en accord avec ceux donnés par GONZALEZ-SANCHEZ (11), correction faite de l'inversion commise par cet auteur dans les appellations du Mellophanate et du Prehnitate.

Etant donné cette correspondance des points de fusion et celle des résultats chromatographiques avec ceux des publications étrangères, nous n'avons pas jugé utile de poursuivre plus loin les vérifications d'identité de nos esters purs.

Figure 3



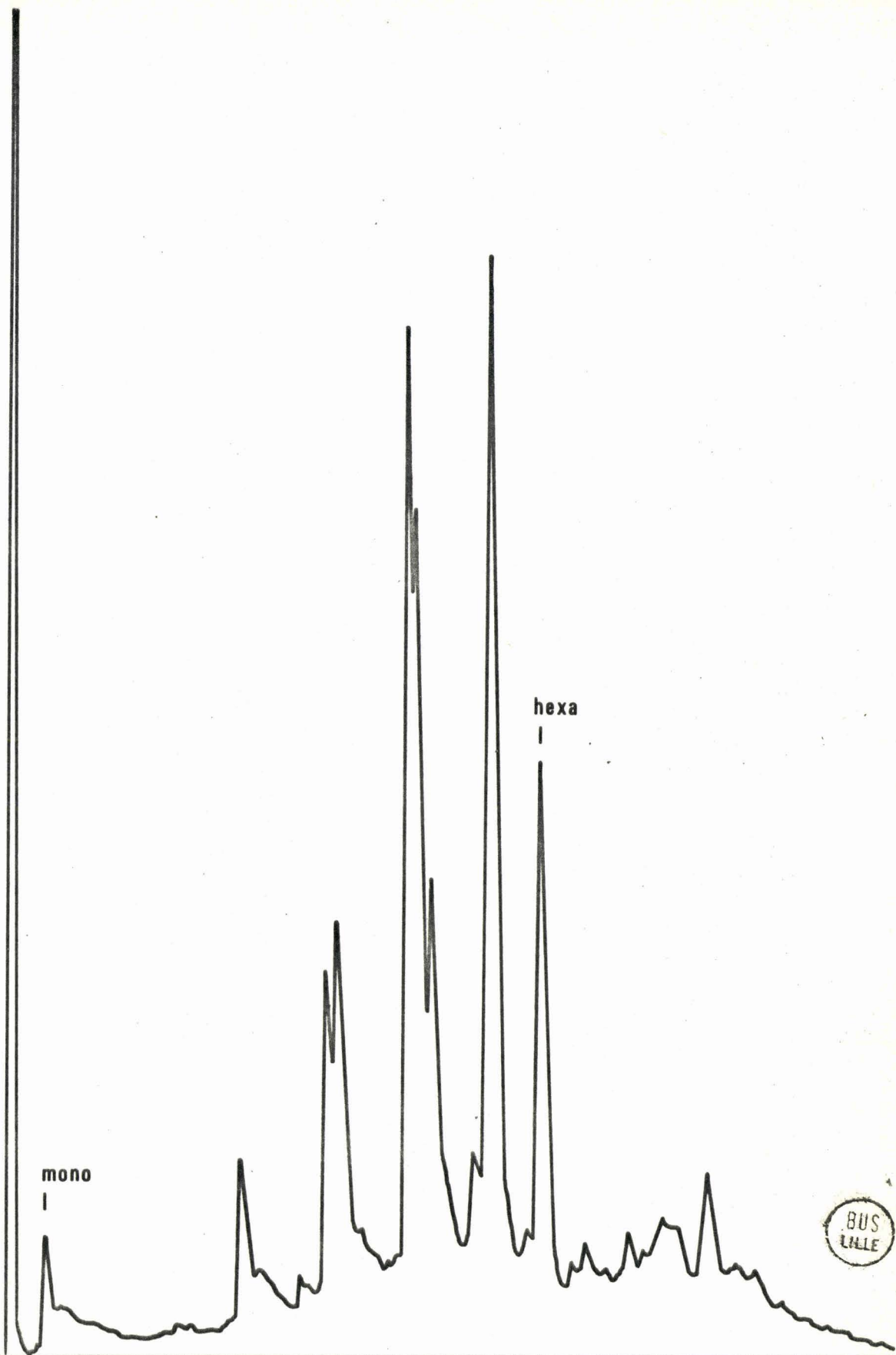


Figure 4

C) ANALYSE DES PRODUITS DE TETE

MOREAUX (4) avait signalé que, lors d'injections à température de colonne assez basse, le pic dit du chloroforme se subdivisait en un nombre assez important de pics, passant tous à une température inférieure à celle de rétention du benzoate : 150°C. Le même chromatogramme avait été obtenu par injection des produits recueillis au piège à carboglace lors de distillations sous vide des esters. Ses études l'avaient amené à conclure à la présence d'acides aliphtaliques légers dans les mélanges d'oxydation.

REBOUCHÉ (5) pour sa part avait essayé de prouver la présence d'Oxalate - Formiate - Succinate et autres esters homologues.

Etant donné l'importance secondaire d'une étude qualitative complète de ces produits, leur faible pourcentage quantitatif dans les mélanges (environ 15 % en poids) ainsi que les difficultés d'une bonne séparation sur nos colonnes, nous nous sommes limités à une étude rapide.

- Les colonnes employées sont les mêmes que précédemment, de même que les conditions de pression et de débit des différents gaz vecteurs.

- Injecteurs et Détecteurs : 200°C

- Programme d'analyse :

départ 50°C (2 mm isotherme) $\frac{10^\circ}{mn}$ arrivée 200°C (5 mm isotherme)

Les chromatogrammes obtenus (fig.5) sont sensiblement les mêmes que ceux obtenus par MOREAUX lors de ses travaux (4).

Quelques essais d'identification effectués par la méthode de correspondance des temps de rétention n'ont rien donné de formel, la séparation des pics avec les colonnes employées n'étant pas assez nette.

D'autres essais de fractionnement effectués sur colonne préparative n'ont pas été plus concluants, la séparation sur ces colonnes

étant encore plus mauvaise.

Le temps nous faisant défaut, nous n'avons pas insisté sur cette étude. Il est cependant certain, avec des colonnes améliorées : plus longues, plus fines et plus spécifiques, que l'identification des produits par la méthode de correspondance des temps de rétention est possible.

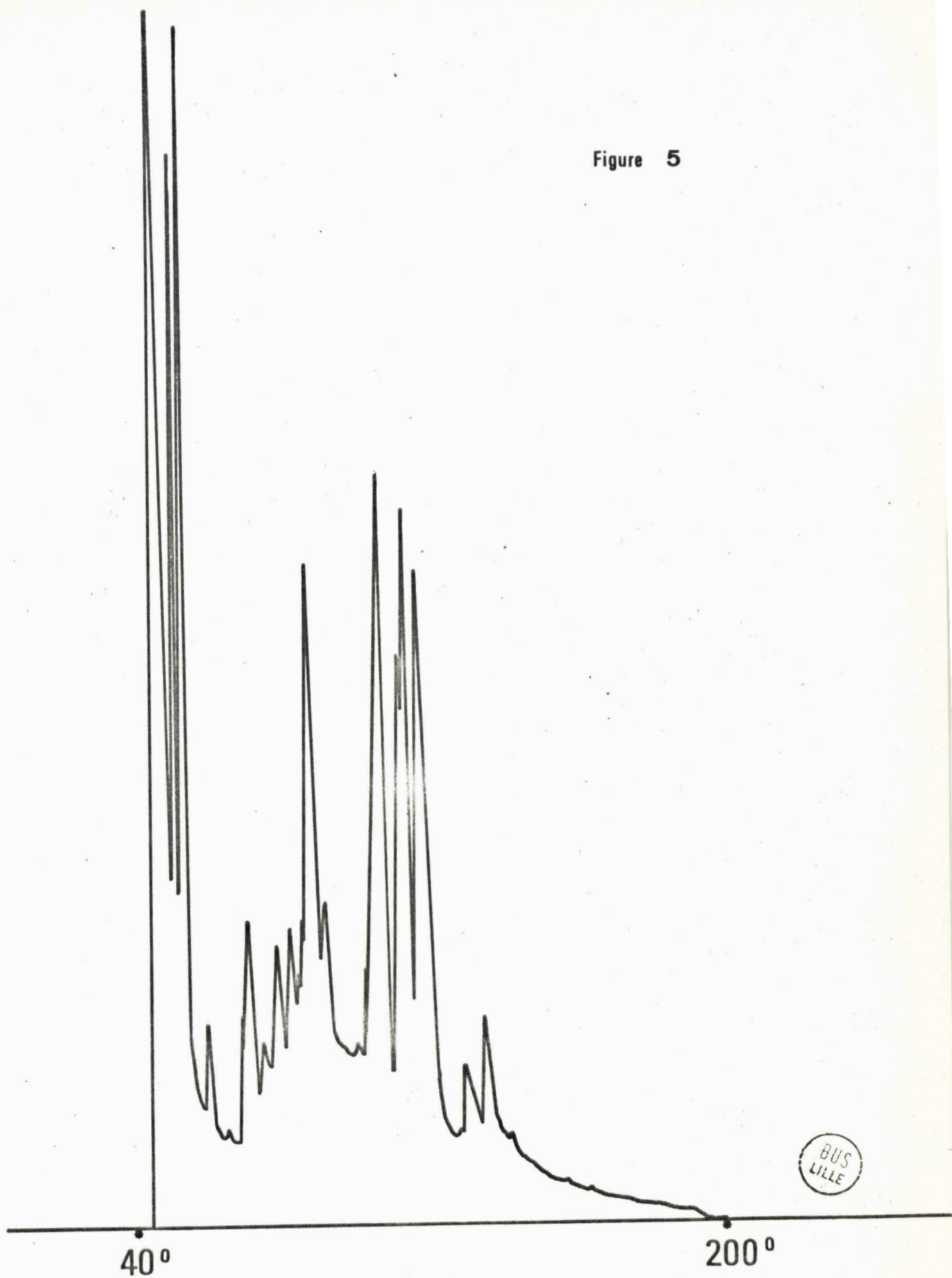
A la fin de nos travaux, une publication de N.M. KARAVAEV (12) relative à l'étude des Acides Solubles nous est parvenue.

Cet auteur a identifié, parmi les produits de tête, et par une méthode basée sur l'emploi de réactifs spécifiques, les différents acides suivants :

- formique
- acétique
- propionique
- butyrique
- isobutyrique
- valérique
- oxalique
- glutarique
- malonique
- adipique
- pimelique

Cette étude confirme nos hypothèses précédentes sur l'identité des produits de tête.

Figure 5



D) ESSAIS D'IDENTIFICATION DES PICS INCONNUS

A la fin de nos travaux nous avons essayé d'identifier les pics, autres que ceux des produits de tête et esters B.P.C., apparaissant régulièrement dans nos chromatogrammes.

a) Distillation fractionnée des esters

En premier lieu nous avons tenté de séparer nos produits par distillation fractionnée sous vide. Celle-ci s'est avérée immédiatement très délicate.

- Les esters ont un point d'ébullition élevé, même sous vide assez poussé. Les distillations débutent en effet à 200°C et se poursuivent jusque 280-300° sous un vide inférieur à 5 mm.

- A ces températures les produits sont visqueux et les différentes fractions se remélangent entre elles dans les tubulures latérales de l'appareil à distiller.

- Ils montrent une tendance certaine à se détruire lors de montées en températures élevées (supérieures à 250°C) et sur les parois chauffées des flacons récupérateurs, ce chauffage étant par ailleurs nécessaire pour éviter une condensation trop rapide des produits.

Plusieurs essais de distillation fractionnée sous vide ont été faits. Nous n'avons jamais réussi à isoler un produit pur, n'obtenant qu'un enrichissement particulier suivant la fraction recueillie.

b) Essais en chromatographie préparative et discussion

Une autre méthode de séparation est celle de la chromatographie préparative. Nous avons également tenté celle-ci, la colonne F et M employée en acier inoxydable présentant les caractéristiques suivantes :

Longueur 8 pieds (2,50 m environ)

Diamètre $\frac{1}{2}$ pouce (13 mm environ)

Remplissage en Silicone gum S.E.30 sur diatoport S à 10 % en silicone.

Quantité injectée : 5,1 --- 50 μ l

Un diviseur d'effluent adaptable en sortie de colonne permet de diviser le débit en deux fractions de rapport variable suivant les capillaires adoptés : 1-1, 1-2, 1-5, 1-10. L'une des fractions est dirigée vers la flamme détectrice, l'autre étant dérivée vers un système manuel de récupération.

Ici encore, malgré les différentes modifications apportées aux conditions opératoires, notamment sur :

- les vitesses de programmation et les températures d'injection,
- les débits gazeux,
- les quantités injectées,

nous n'avons pas réussi à obtenir une séparation suffisante des pics pouvant permettre la récupération d'une fraction déterminée des mélanges et son analyse par spectrographie I.R ou R.M.M.

Discussion :

Les difficultés de séparation peuvent s'expliquer par l'emploi obligatoire en préparative de colonnes à gros diamètre, celles-ci offrant un pouvoir de résolution moins grand que les colonnes à petite section. Ce fait est d'autant plus notoire que dans le cas qui est le nôtre, le nombre de composants du mélange est très important. L'emploi de colonnes de plus faible diamètre, telles que celles employées pour l'analyse qualitative, serait théoriquement possible, mais demanderait un trop grand nombre d'injections pour une récupération suffisante de produits.

CHAPITRE III

ANALYSE QUANTITATIVE DES ESTERS

A) ETALONNAGE DE L'APPAREIL

I - Méthodes de l'étalon interne

Les pics des douze esters BPC étant identifiés, il nous était possible de passer à leur analyse quantitative. A cet effet, un étalonnage préalable de l'appareil avec des esters purs était nécessaire; ce qui fut fait par la méthode dite de l'étalon interne(13)

a) Principe

Soit à déterminer la masse M d'un corps X dans un mélange. Il suffit de composer différents mélanges, de proportions connues, du corps X pur et d'un produit A, miscible à X ou soluble dans le même solvant. Ce corps A est appelé étalon interne.

L'injection des différents mélanges nous permet de tracer les courbes d'étalonnage :

$$\frac{\text{Aire du pic de X}}{\text{Aire du pic de A}} = \text{fonction} \left[\frac{\text{masse de X}}{\text{masse de A}} \right]$$

Ces courbes sont en principe des droites passant par l'origine.

Nous ajoutons alors au mélange à étudier une masse m connue de ce corps A. L'injection du nouveau mélange ainsi obtenu nous permet d'obtenir le rapport S/s, des surfaces respectives de X, dans le mélange, et de A. Le report de la valeur obtenue sur les courbes étalonnage nous donne alors le rapport M/m des masses. m étant connu au départ, la détermination de la valeur de M est immédiate.

Si M_0 est la masse initiale du mélange,
 $\frac{M}{M_0} \times 100$ représente le pourcentage pondéral de X dans ce mélange.

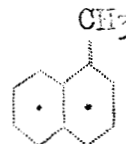
b) Mode opératoire

- Choix de l'étalon interne

Les conditions requises :

- . pureté
- . temps de rétention assez élevé
- . bonne séparation du pic
- . emploi facile

nous ont amené à choisir l' α -méthyl-naphtalène
comme étalon interne.



- Mesure des surfaces

La mesure de la surface des pics se fera par un intégrateur mécanique "Disc", en prise directe sur l'enregistreur de l'appareil. L'aire des pics est proportionnelle au nombre de divisions traversées par l'aiguille de l'intégrateur pendant la durée de passage des dits pics. Le rapport des surfaces de deux pics est donc égal au rapport du nombre de divisions traversées par la plume dans les deux cas.

Une autre méthode consistait à découper les pics et à les peser, mais outre le fait que la méthode est longue et peu pratique, elle ne s'avérait pas plus précise que la précédente. Elle fut donc abandonnée et n'a plus servi, parfois, qu'à titre vérificatif.

- Modifications pratiques

Un étalonnage rigoureux de l'appareil à l'aide des esters pris séparément s'est avéré de suite pratiquement impossible. Pour chaque mélange étalon, nous pratiquons à 5 injections. Pour chaque ester, nous avons cinq mélanges au moins.

Cette méthode, si elle est rigoureuse et précise, est très longue.

De plus le vieillissement très rapide des colonnes aux températures élevées ainsi que l'encrassement fréquent des détecteurs, rendaient illusoire la précision théorique attendue.

- Considérant la faible dispersion des résultats (inférieure à 2%) lors d'injections successives d'un même mélange, nous nous sommes limités à une seule injection par mélange étalon. De plus, en se basant sur le fait que les chromatogrammes d'acides d'oxydation du charbon sont relativement peu différents et que la réponse du détecteur est sensiblement proportionnelle au nombre de carbones des produits, nous avons réalisé quatre mélanges-étalons avec les esters purs, dans des proportions voisines de celles des mélanges d'oxydation.

En leur ajoutant une certaine quantité d'étalon interne correspondant à environ 3 % de la masse totale, nous avons pu tracer les courbes d'étalonnage de chaque ester dans les limites utiles de celles-ci, l'extrapolation s'avérant facile, ces courbes étant des droites passant par l'origine.

- Devant l'impossibilité de séparation quantitative de certains isomères, nous nous sommes également limités, pour la réalisation de ces mélanges, aux esters bien séparés sur nos chromatogrammes, ceux-ci étant :

- . Le Benzoate
- . L'Orthophtalate et le Téréphtalate
- . L'Hemimellate et le Trimésate
- . Le Prehnitate et le Pyromellate
- . Le Pentacarboxylate
- . Le Mellate

Les isomères di, tri et tétra carboxyliques, quoique entrant dans la composition de ces étalons, ne seront cependant pas toujours dosés séparément étant donné, soit leurs très faibles proportions (Trimésate), soit leur temps de rétention encore trop rapproché de celui de leurs isomères (Prehnitate et Pyromellate-Mellophanate)

Ces conditions font que la méthode est beaucoup plus rapide, permettant, en moins de 48 h, l'étalonnage de l'appareil et l'étude d'une série de dix produits environ.

Afin de garder les mêmes conditions analytiques, l'étude de nos mélanges se fera donc par groupes d'une dizaine, un nouvel étalonnage étant nécessaire à cette occasion.

Il est de fait que tant que nous n'aurons pas trouvé une phase stationnaire convenant parfaitement à la séparation de nos produits et tenant bien aux hautes températures, il ne nous sera guère possible d'opérer autrement. A cet effet, les essais effectués avec des phases spéciales, tel le produit de trimérisation du Stilbène $(C_6H_5-CH=CH-C_6H_5)_3$ baptisé "M₃" n'ont rien donné de concluant (15). L'emploi de chlorure de Lithium, stable à 500°C, serait peut-être avantageux, comme cela l'a été fait à l'étranger (16).

Il faut remarquer que dans ce cas il y aurait lieu de pouvoir reproduire très exactement dans le temps, toutes les conditions expérimentales, notamment de débit et de pression, ce qui nécessiterait l'installation de circuit de gaz avec débit-mètres et vannes très sensibles incorporés. Il est certain que l'appareil demanderait alors un étalonnage moins fréquent.

II - Conditions opératoires - mélanges étalons - Discussion des résultats

a) Conditions opératoires

Les conditions opératoires choisies pour le dosage des mélanges MOREAUX - REBOUCHÉ - BLANCO sont :

- Blocs injection et détection 325°C
- Programme d'analyse 185°C $\xrightarrow{6^\circ/\text{mm}}$ 300°C
- Circuits gazeux :

N ₂	:	Pression 4 kg/cm ²	Débit 50 cc/mn
H ₂	:	" 2 kg/cm ²	" 50 cc/mn
Air	:	" 1,5 kg/cm ²	" 300 cc/mn

Le circuit air auxiliaire n'est, cette fois, pas nécessaire.

Les colonnes employées, en acier inoxydable et fabriquées par nous-mêmes, présentent les caractéristiques suivantes :

- Longueur : 5 pieds (1 m,50)
- Diamètre : 1/4 pouce (6 mm environ)
- Remplissage en Silicone gum S E 30 déposée sur Chromosorb P H.M.D.S. 60-80 mesh à 10% en silicone.

b) Les quatre mélanges-étalons

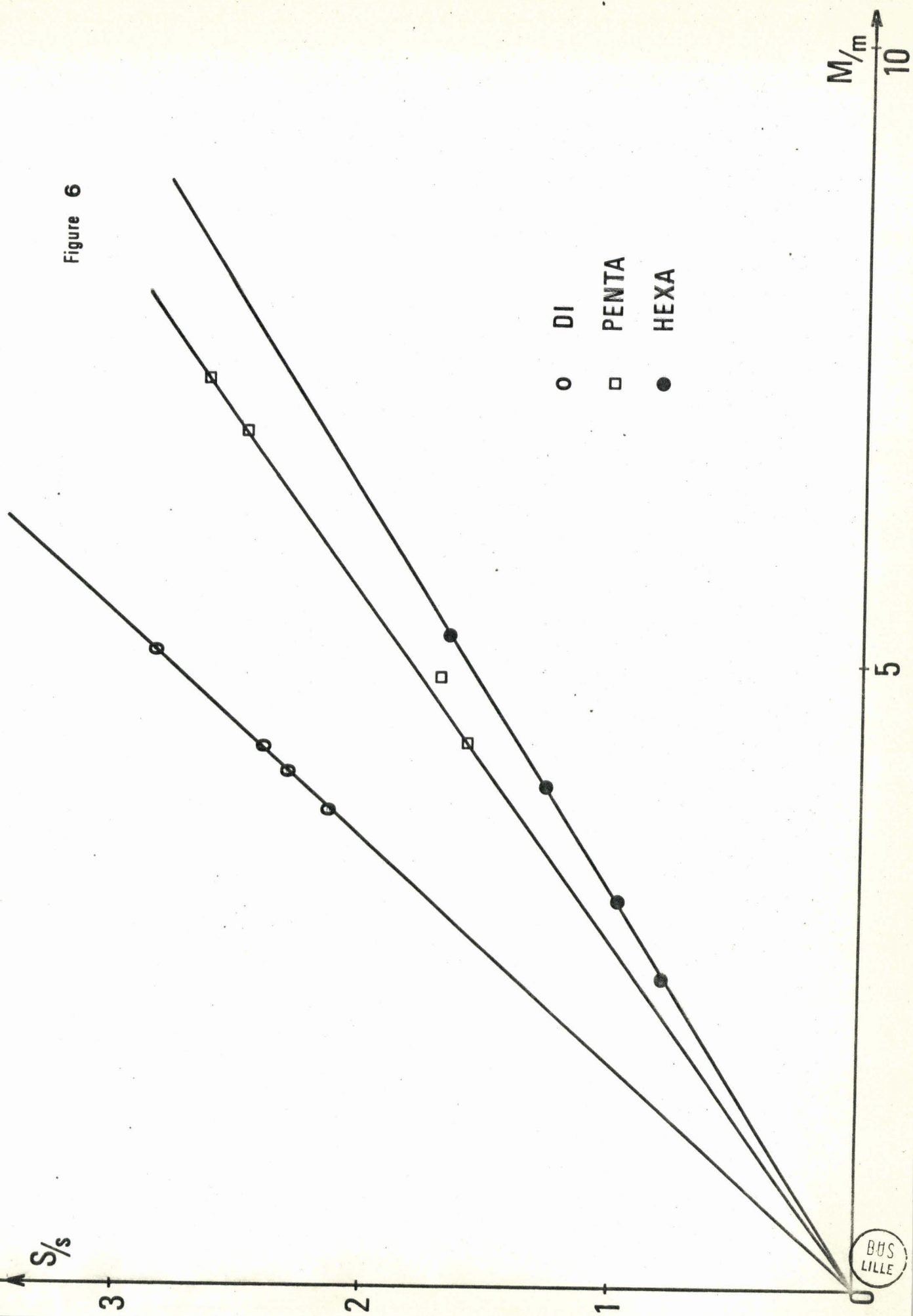
Nous avons préparé les quatre mélanges étalons suivants :

	M/m	M/m	M/m	M/m
Benzoate		0,415	0,706	1,415
Orthophtalate	5,12)	3,83)	2,35)	2,53)
-----	----- (5,80	----- (4,28	----- (5,06	----- (4,11
Téréphtalate	0,685)	0,45)	2,71)	1,58)
Hemimellate	9,45)	7,90)	5,27)	6,15)
-----	----- (10,28	----- (9,38	----- (6,89	----- (6,61
Trimesate	0,83)	1,48)	1,62)	0,46)
Pyromellate	13,05)	7,35)	8,65)	7,80)
-----	----- (14,76	----- (11,18	----- (13,35	----- (10,97
Prehnitate	1,71)	3,83)	4,70)	3,17)
Penta	4,35	4,86	6,83	7,26
Mellate	2,46	3,07	4	5,22
	I	II	III	IV

L'injection des quatre étalons nous a permis de tracer les courbes $S/s = f (M/m)$ spécifiques à chaque ester, m et s sont, rappelons-le, respectivement la masse et la surface du pic de l'étalon interne, M et S , celles de l'ester considéré.

La figure (6), représentative des courbes étalonnage des esters di, penta et hexa carboxyliques, nous donne un aperçu de ce que nous obtenons :

- les courbes sont des droites passant par l'origine
- la pente de ces droites est différente suivant l'ester considéré. Elle varie en sens inverse de la masse molaire de celui-ci.



Le tableau des mesures exactes n'est pas donné, compte tenu de ce que les résultats obtenus sont différents à chaque nouvel étalonnage. Ces différences sont cependant relativement faibles, précisons-le.

c) Précision théorique des résultats

Un rapide calcul d'erreur nous donnera la précision théorique des résultats.

La fonction des droites d'étalonnage peut s'écrire :

$$\frac{S}{s} = k \frac{M}{m}$$

soit : $k = \frac{S}{s} \times \frac{m}{M}$

d'où : $\frac{\Delta k}{k} = \frac{\Delta S}{S} + \frac{\Delta M}{M} + \frac{\Delta s}{s} + \frac{\Delta m}{m}$

Nous estimons l'erreur relative moyenne commise sur les mesures de S, s et m égale à $\frac{1}{100}$

L'erreur relative moyenne commise sur M peut être estimée égale à $\frac{1}{1000}$ donc négligeable par rapport aux autres.

D'où l'erreur relative moyenne commise sur la pente des droites est égale à :

$\frac{\Delta K}{k} = \frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta S}{S} + \frac{\Delta s}{s} = \frac{3}{100}$	soit une précision de 3 %
---	------------------------------

Notons que le pic représentatif du benzoate étant très petit, nous aurons, pour la mesure de sa surface, un $\frac{\Delta S}{S}$ beaucoup plus grand, de l'ordre de $\frac{5}{100}$ à $\frac{1}{10}$

Nous aurons donc pour ce seul pic :

$$\boxed{\frac{\Delta k}{k} = \frac{10}{100}} \quad \text{soit une précision de 10 \%}.$$

Lors des analyses, la valeur qui nous intéresse étant M'_i masse de chaque ester dans le mélange, nous pouvons écrire :

$$M = \frac{1}{k} \times m \times \frac{S}{s}$$

$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{\Delta k}{k} + \frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta S}{S} + \frac{\Delta s}{s}$$

$$\text{Nous avons déjà vu que } \frac{\Delta k}{k} = 3 \%$$

$$\text{de même que } \frac{\Delta m}{m} = \frac{\Delta S}{S} = \frac{\Delta s}{s} = 1 \%$$

$$\text{D' où } \boxed{\frac{\Delta M}{M} = 6 \%}$$

représentant l'erreur relative moyenne théorique commise lors de la détermination des masses de chaque ester dans les mélanges d'oxydation.

Remarque : La remarque faite antérieurement sur le benzoate lors du tracé des courbes étalonnage est également valable ici d'où un $\frac{\Delta M}{M}$ théorique égal à $\frac{2}{10}$ soit des résultats à 20 %.

d) Reproductibilité des résultats

L'étude de la reproductibilité des résultats, faite sur deux injections différentes, séparées de 48 heures et encadrant le passage d'une série de mélanges d'oxydation, nous a donné pour l'étalon IV par exemple :

$\frac{S}{S}$	1	0,083	2,32	3,13	4,60	2,70	1,68
$\frac{S}{S}$	2	0,090	2,28	3,10	4,45	2,65	1,67
$\Delta \frac{S}{S}$		7%	1,75	1	2,7	1,85	0,5
		Benzoate	Dicarb.	Tri	Tétra	Penta	Hexa

Nous pouvons voir que les écarts sont inférieurs aux limites d'erreurs calculés.

B) DOSAGE DES ESTERS B.P.C.

I - Méthode

a) Détermination des pourcentages pondéraux

Les courbes d'étalonnage $\frac{S_i}{s} = k_i \frac{M_i}{m}$ étant tracées pour chaque ester, nous mélangeons, dans de petits tubes, des masses connues m' d' α -méthyl-naphtalène à des masses également connues M de mélanges d'oxydation. La proportion en α .M.N. doit être d'environ 3 %.

Le tout est dissous dans le chloroforme.

M contient les masses inconnues M_1' ... M_i' ... M_6' en esters mono, di, et hexacarboxyliques formant une masse totale M' d'esters BPC.

L'injection d'une fraction quelconque de ces mélanges nous permet de connaître le rapport $\frac{S_i}{s}$ pour chaque ester. Nous en déduisons directement sur les droites-étalonnage le rapport $\frac{M_i'}{m'}$

m' étant connu au départ, nous obtenons la valeur de M_i' immédiatement. Le % pondéral de cet ester dans le mélange est donné par

$$\% \text{ pd. en } i = \frac{M'_i}{M} \times 100$$

La masse totale M' d'esters BPC dans le mélange étant

$$M' = \sum_{i=1}^{i=6} M'_i$$

Le % pondéral d'esters BPC dans le mélange est :

$$\% \text{ pond. BPC} = \frac{\sum_{i=1}^{i=6} M'_i}{M} \times 100$$

b) Détermination des pourcentages molaires

La masse M'_i de chaque ester connue, est divisée par la masse molaire m_i dudit ester. Nous obtenons ainsi le nombre n_i de moles de chaque ester dans le mélange

$$n_i = \frac{M'_i}{m_i}$$

Le nombre total de moles d'esters BPC étant donné par

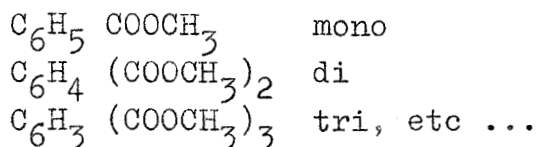
$$n = \sum_{i=1}^{i=6} n_i$$

Le % molaire de chaque ester dans un mélange ramené à 100 % en BPC est :

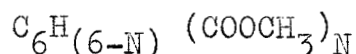
$$\begin{array}{l} \text{---} \\ : \quad \% \text{ mol } i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^{i=6} n_i} \times 100 \quad : \\ : \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad : \\ : \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad : \\ : \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad : \\ \text{---} \end{array}$$

c) Détermination du nombre moyen N de carboxyles

La formule des esters étant :



nous pouvons les écrire tous sous la formule générale



Il y aura : Un groupement carboxyle x % mono

fournis par le benzoate

Deux groupements carboxyles x % di

fournis par les esters dicarb.

.... et

Six groupements carboxyles x % hexa

fournis par le mellate.

Dans les mélanges d'oxydation contenant les six esters, le nombre moyen de carboxyles N sera donc donné par :

$$N = \frac{(\% \text{ mol. mono}) + 2 (\% \text{ mol. di}) + \dots + 6 (\% \text{ mol. hexa})}{100}$$

d) Exemple de calcul

A titre d'exemple, prenons celui des esters MOREAUX 132-4. Nous avons préparé le mélange suivant :

M = 0,2316 g (masse totale d'esters)

m' = 0,0045 g (masse en α .M.N.)

L'injection de ce mélange a donné :

	Ben- zoate	Ortho	Téré Iso	Tri	Tétra	Penta	Hexa
S/s =	0,116	1,305	0,35	3,57	4,93	2,32	0,840

qui, sur les courbes d'étalonnage, ont donné :

M'/m'	0,908	2,34	0,67	8,20	13	6,80	2,65
-------	-------	------	------	------	----	------	------

m' étant égal à 0,0045 g, nous en avons déduit :

M'g	0,00408	0,0105	0,0030	0,0369	0,0585	0,0306	0,0119
-----	---------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

nous donnant une masse totale en esters BPC = 0,1555 g

$$\text{Soit un \% pond. BPC} = \frac{0,1555}{0,2316} = 66,8 \%$$

Les masses molaires des esters étant :

m _i	136	194	194	252	310	368	426
----------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Le nombre de moles dans le mélange pour chaque ester est donné par

$$\frac{M_i}{m_i},$$

	Ben- zoate	Ortho	Téré Iso	Tri	Tétra	Penta	Hexa	
Soit :	$\frac{408}{136}$	$\frac{1050}{194}$	$\frac{300}{194}$	$\frac{3690}{252}$	$\frac{5850}{310}$	$\frac{3060}{368}$	$\frac{1190}{426}$	
égal à :	3,01	5,40	1,55	14,6	18,8	8,3	2,8	54,5
soit un % mol	5,48	9,95	2,83	26,80	34,60	15,21	5,12	99,99 %

et enfin nous avons déterminé N :

$$N = \frac{5,48 + 2(9,95 + 2,83) + 3(26,80) + 4(34,60) + 5(15,21) + 6(5,12)}{100}$$

$$\text{Soit : } \underline{N = 3,57}$$

II - Résultats quantitatifs

a) Esters MOREAUX

1) Conditions de préparation

Les acides :

Rappelons rapidement la provenance de ceux-ci :

Ils ont été préparés au gros autoclave par MOREAUX (4).

Charbon : gras Bruay non préoxydé

Pi 75 kg/cm² (O₂)

T° 260°C

Durée ... 2 h en solution K₂CO₃

Les Esters :

Ces acides ont été estérifiés par MOREAUX (4) successivement

au BF ₃	10 h	(111)
au BF ₃	20 h	(114)
au CH ₂ N ₂	20 h	(132-4)

Les résultats de la chromatographie en phase liquide des acides et ceux de la chromatographie en phase gazeuse des esters sont consignés dans le tableau (I). Nous y avons indiqué :

- les % molaires de chaque ester dans un mélange ramené à 100 % en esters BPC.

- les % pondéraux des esters BPC dans les esters totaux.

- les % molaires des esters tri, tétra, penta et hexa carboxyliques dans un mélange ramené à 100 % pour ces quatre esters, à titre de comparaison avec les résultats de chromatographie en phase liquide (*).

- le nombre moyen N de groupements carboxylés pour chaque produit.

2) Résultats :

ESTERS MOREAUX

	! Estérification ! au CH ₂ N ₂		! Estérification au BF ₃				! Acides ! chrom. ! liq.
			10 H		20 H		
Benzo- ate	5,56		2,90		8,36		
Ortho- phtala- te	10,13		12,50		13,92		
Téré & Iso	2,64		3,97		4,91		
Tri	26,92	(32,80) *	35,8	(47,1) *	38	(52,2) *	26,5
Tétra	34,23	(42,40) *	31,4	(39) *	30	(41,2) *	44,8
Penta	15,23	(18,60) *	13,45	(16,7) *	4,91	(6,75) *	24,4
Hexa	5,25	(6,26) *					4,3
% pond. B.P.C.	66,8 %						
N	3,57						4,06

BUS
LILLE

Tableau I

3) Discussion

- Il y a divergence très nette entre les résultats obtenus par les deux méthodes chromatographiques pour les acides BPC.

Etant donnés les résultats incomplets obtenus en phase liquide, de même que leur non reproductibilité nous serions tentés d'accorder notre confiance à la méthode de chromatographie en phase gazeuse.

- Du point de vue estérification, il apparaît de toute évidence que la méthode au BF_3 est sélective et incomplète. Il y a même destruction progressive des esters lors de manipulations à longue durée.

L'estérification au CH_2N_2 faisant apparaître tous les BPC semble donc être la meilleure quoique posant, elle aussi, quelques problèmes que nous évoquerons par la suite.

b) Esters REBOUCHE

1) Les conditions de préparation

Les acides

Ont été préparés à l'autoclave d'un litre par REBOUCHE (5)

Charbon : Gras Bruay non préoxydé

Pi 85 kg/cm² (O_2)

T° ?

Durée ... 1 h 30 - 2 h en solution NaOH (5 N)

Les esters

Estérifiés par REBOUCHE au CH_2N_2

- (1) Acides 30 g
 NMU 200 g
 Durée 3 jours.

- Une partie (134-2) est analysée sans modification

- L'autre (134-3) est distillée sous vide, avec une récupération de 54,5 % en esters et de 20 % en esters aliphatiques, calculés sur la masse totale.

- (2) Acides 30 g
 NMU 200 g
 T° °C
 Durée ?

- Une partie est analysée sans modification (144)

- La deuxième partie est distillée sous vide 1,5 mm Hg (149)

Deux fractions en sont séparées

α) Résidu d'esters après distillation à température ordinaire (149-1)

β) Esters distillés jusqu'à 230°C (149-4) avec une récupération de 55 % en esters et de 20 % en produits légers, calculés sur la masse totale.

- (3) Acides 50 g
 NMU 210 g
 T° 0°C
 Durée 2 jours.

Les esters sont distillés deux fois sous vide 2 mm Hg

- Une première fois nous récupérons 56 % de la masse totale.
- Le distillat est redistillé pour une récupération de 95 % (150).

Les produits de cette deuxième distillation sont alors étudiés à la chromato. Les résultats chromatographiques sont consignés sur le tableau II (résultats donnés en % molaires).

	Acides chrom. liq.	Estérification au CH_2N_2				20 H			
		134.2	134.3	144	149.1	149.4	150		
Benzoate		1,41	2,33	1,81	0	0	0		
Ortho		7,37	7,83	7,93	8,47	9,02	8,39		
Téré-Iso		1,93	2,22	2,65	2,68	2,84	2,44		
Tri	34,5	22,95	25,65	24,6	26,10	29,60	26,53		
Tétra	39,8	36,15	38,35	35,8	34,25	40,20	42,20		
Penta	20,1	20,73	20,80	18,7	18,76	15,73	18,50		
Hexa	5,6	9,15	3,50	8,55	8,69	2,65	1,91		
% pond. B.P.C.		62,3	82	60	58,5	73	90		
N	3,98	3,02	3,78	3,85	3,98	3,68	3,74		

Tableau II



3) Discussion

- Comme pour les Esters MOREAUX, nous remarquons une divergence entre les résultats obtenus par les deux méthodes. Seul le nombre moyen de groupement carboxyles, N, correspond approximativement.

- Les pourcentages en esters BPC trouvés pour les mélanges non distillés se rapprochent de ceux donnés par REBOUCHÉ dans ses bilans de distillations. Ils confirment donc que les mélanges contiennent pondéralement 50-60 % d'acides B.P.C.

- La distillation des esters est possible sous vide poussé. Nous arrivons, en deux distillations successives, à obtenir un pourcentage pondéral en esters BPC égal à 90 % du mélange résiduel dont la masse est environ égale à 50 % de la masse de départ.

Lors de ces distillations, il faut cependant remarquer une diminution très sensible du pourcentage molaire en Mellate qui passe des valeurs

8,7 à 2,7 puis à 1,9 %

calculées pour un mélange composé à 100 % de BPC, les proportions des autres composants restant relativement les mêmes.

Les difficultés rencontrées par REBOUCHÉ pour la distillation du Mellate confirment par ailleurs celles que nous avons rencontrées nous-mêmes lors de nos propres essais.

- Le résidu de ces distillations représentant environ 20 % de la masse totale, les produits légers et les esters étant pour leur part tous recueillis, nous pouvons considérer que ces cendres proviennent de la calcination d'esters plus lourds que le mellate, non distillables dans nos conditions.

La composition pondérale approximative des produits d'oxydation serait donc :

Produits légers	20 %
Esters BPC	55 %
Produits lourds	20 %
Non identifiés	5 %

c) Esters BLANCO

1) Conditions de préparation

Les acides :

Sont préparés par BLANCO à l'autoclave d'un litre.

Charbon : Bruay non précxydé

Pi 85 kg/cm² (O₂)

T° 260°C

Durée 2h - 2h30 en solution NaOH 5 N

Ces acides sont préparés en présence d'un catalyseur qui sera à base de (Co) (Ni) (Cu) ou (Fe)

Les Esters :

Les acides ont été estérifiés au CH₂N₂ environ 20 heures avec une quantité de NMU environ égale à quatre fois la quantité théoriquement nécessaire.

Les résultats chromatographiques, en phase gaz des esters et en phase liquide des acides, sont consignés dans le tableau III (résultats donnés en % molaires).

PRODUITS BLANCO

	Acides 16 sans cata	Acides 28 Co (NO ₃) ₂	Esters 16	Esters 28	Esters 24 (CoCl ₂)	Esters 47 (Co)	Acides 18 Ni (NO ₃) ₂	Esters 18	Esters (NiCl ₂)	Esters 46 Fe (NO ₃) ₃	Esters 44 Fe (NO ₃) ₃
Benzoate		9,90		14,95	18,9	27		13,3	8,34	11,85	12,70
Ortho- phthalate		8,23		9,50	10,78	8,95		9,25	9,86	10,25	9,45
Tère(phtha- late)		2,77		2,93	2,76	3,69		2,25	2,56	4,41	3,05
Tri	25,2	23,60	23,2	24,35	23,6	22,71	24,6	22,65	27,88	24,59	24
Tetra	35,2	28,70	33,1	28,25	27,95	23,55	29,8	33,60	30,90	29	29
Penta	15,2	18,65	14,5	13	10,6	8,04	15	12	15,35	13	13
Hexa	3,5	8,15	3,2	6,92	5,37	6,16	4,1	6,90	5,15	6,90	8,80
% pond B.P.C.		46,7		43,7	52,5	62,2		63,5	42,5	45	53,6
N	4	3,6	4,1	3,17	3,14	2,92	3,9	3,40	3,48	3,37	3,45

Tableau III



3) Discussion

- Comme pour les produits MOREAUX et REBOUCHE¹, nous notons une divergence entre les résultats obtenus par les deux méthodes d'analyse. Il faut encore remarquer :

- les rendements en BPC inférieurs à ceux des produits précédents.

- l'augmentation du % en esters légers, très remarquable dans le cas des esters 47 (Co) en ce qui concerne le benzoate notamment. Ceci a pour effet de faire baisser notablement le nombre moyen N de groupements carboxyles.

- l'influence du catalyseur au Fe faisant apparaître de nouveaux pics X-Y-Z, existant à l'état ambryonnaire pour les conditions normales de fabrication.

Ces pics n'ont malheureusement pas pu être identifiés.

La figure (7) nous donne une idée de l'importance de ces nouveaux pics, comparaison pouvant être faite sur la figure (3).

Notons également les nombreux pics non identifiés entourant celui du benzoate.

1 mono
2 di
3 tri
4 tetra
5 penta
6 hexa

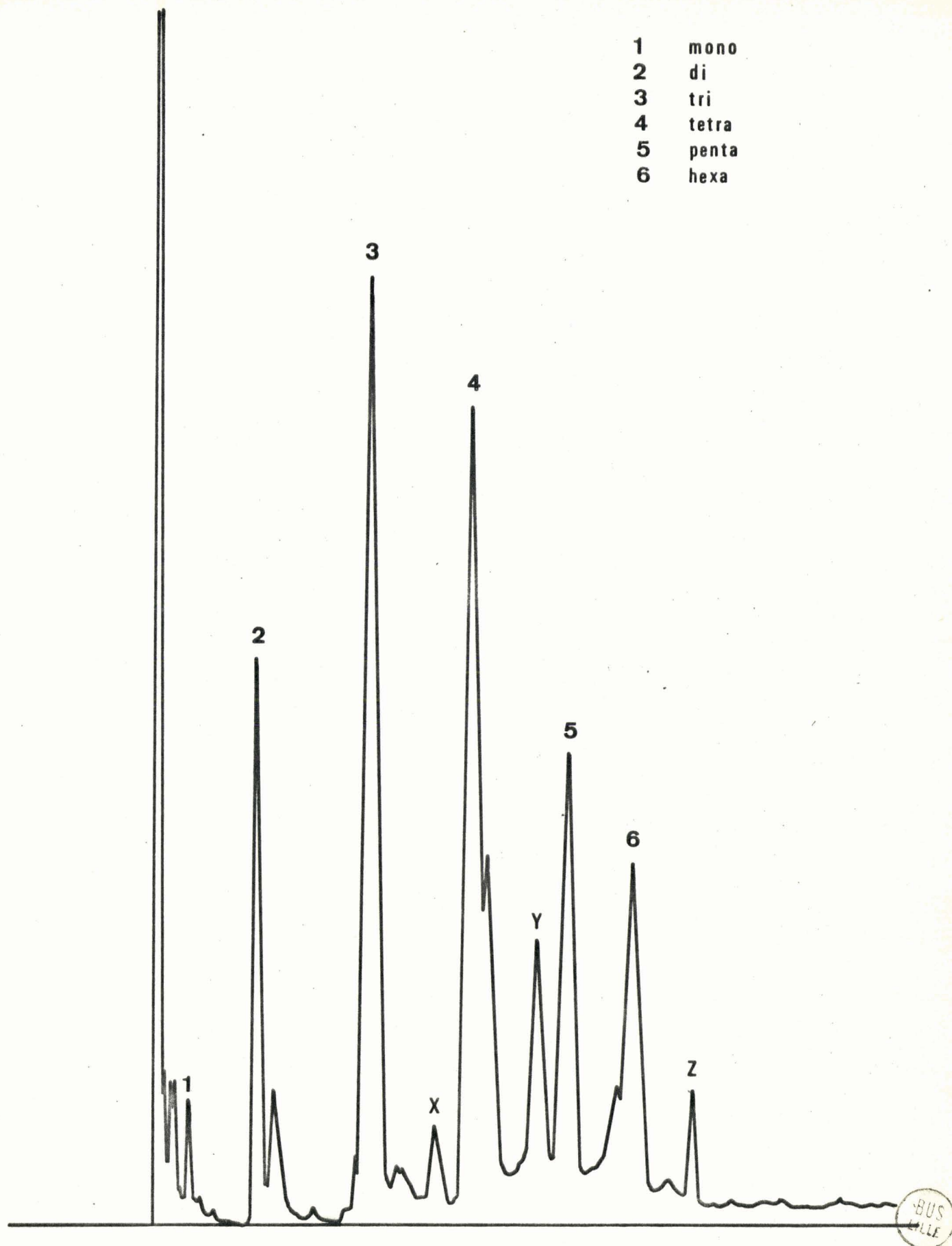


Figure 7

III - Discussion générale

a) Reproductibilité et précision

L'étude de la reproductibilité des résultats faite sur deux injections différentes, effectuées à 48 heures d'intervalle et encadrant le passage des mélanges-étalons, nous donne un ordre de dispersion inférieur ou égal à l'erreur théorique calculée.

A titre d'exemple, nous pouvons voir le tableau suivant représentatif des résultats trouvés lors de l'injection des esters :

% molaires						
	Esters 144 REBOUCHÉ			Esters 132.4 MOREAUX		
	(1)	(2)	Δ %	(1)	(2)	Δ %
Benzoate	1,75	1,87	6	5,74	5,48	4,3
Orthophtalate	8,04	7,90	1,75	10,31	9,95	3,5
Iso et Téré	2,72	2,59	4,5	2,44	2,83	7,6
Tri	24,60	24,65	0	27,05	26,8	0,92
Tetra	35,9	35,7	0,55	33,85	34,6	2
Penta	18,6	18,8	1	15,25	15,21	0,26
Hexa	8,5	8,6	1	5,38	5,12	5
BPC	60,4	59,6	1	66,7	66,8	0,15
N	3,91	3,94	1	3,56	3,57	0,3

b) Comparaison avec les résultats extérieurs

*. A la fin de nos études, une publication étrangère nous est parvenue, relative aux travaux, effectués au Japon, sur les Acides d'Oxydation du Charbon, par W. FUNASAKA, T. KOJIMA et H. HIRONO (10).

- Les acides sont convertis en leurs esters méthyliques par le diazométhane.

- L'étude des esters est faite sur chromatographie à ionisation de flamme, programmation de température, le programme allant de 140°C à 230°C.

- Les colonnes sont garnies de Silicone SE.30 (2,5 %) additionnée de P.E.G. 20.000 (0,03 %) sur Chromosorb W 80-100 mesh de dimensions (2 m,25 x 3 mm).

- L'analyse quantitative séparée des différents esters est possible, le mellate n'étant pas cependant observé. La méthode employée étant également celle de l'étalon interne (Anthraquinone).

- Les résultats concordent sensiblement avec les nôtres.

----- *. KARAVAEV, pour sa part, donne un pourcentage de 42 % en BPC dans les mélanges d'oxydation de charbon d'Asie Centrale. La méthode employée nous est inconnue (14).

CHAPITRE IV

ESTERIFICATION AU DIAZOMETHANE

Problème de la durée et de la sélectivité

L'étude du temps d'estérification à adopter n'ayant jamais été abordée, il nous est apparu intéressant d'en étudier l'effet, sur les produits finaux, le produit de départ étant le même.

A ce titre, nous avons estérifié les acides REBOUCHÉ¹ 127, détaillés antérieurement, durant 60 heures en continu. Des prélèvements d'esters ont été faits après 1h - 6h - 14h - 20h - 34h - 46h - 60h, et étudiés par chromatographie.

Les figures (7) (8) et (9) nous donnent un aperçu des résultats enregistrés.

Les résultats quantitatifs sont consignés sur le tableau IV.

Les figures (10) et (11) représentent les courbes du % pondéral en esters BPC dans le mélange, en fonction du temps en heure.

TABLEAU IV

% PONDERAL DES ESTERS BPC DANS LE MELANGE

Durée d'estéri- fication	1h	6h	14h	20h	34h	46h	60h
Benzoate	2,87	3,98	3,65	1,35			
Di	2,08	3,32	3,18	3,20	2,4	2,17	1,71
Tri	7,78	9,58	8,70	7,90	3,4	2,73	1,80
Tétra	14,32	16,95	15,45	13,75			
Penta	11,40	12,40	11,55	7,20?			
Hexa	5,90	6,05	6,18	6,00			
BPC	44,35	52,30	48,71	39,37			

Dans le cas particulier de cette étude, le temps d'estérification ayant donné un meilleur rendement se situe entre 8 et 10h, ayant nécessité environ 30 g de NMU pour 10g d'Acides de départ, soit environ 2 fois la quantité théorique nécessaire à l'estérification si on prend $N = 4$.

Esterification 6h

1 mono
2 di
3 tri
4 tetra
5 penta
6 hexa
0 etalon interne

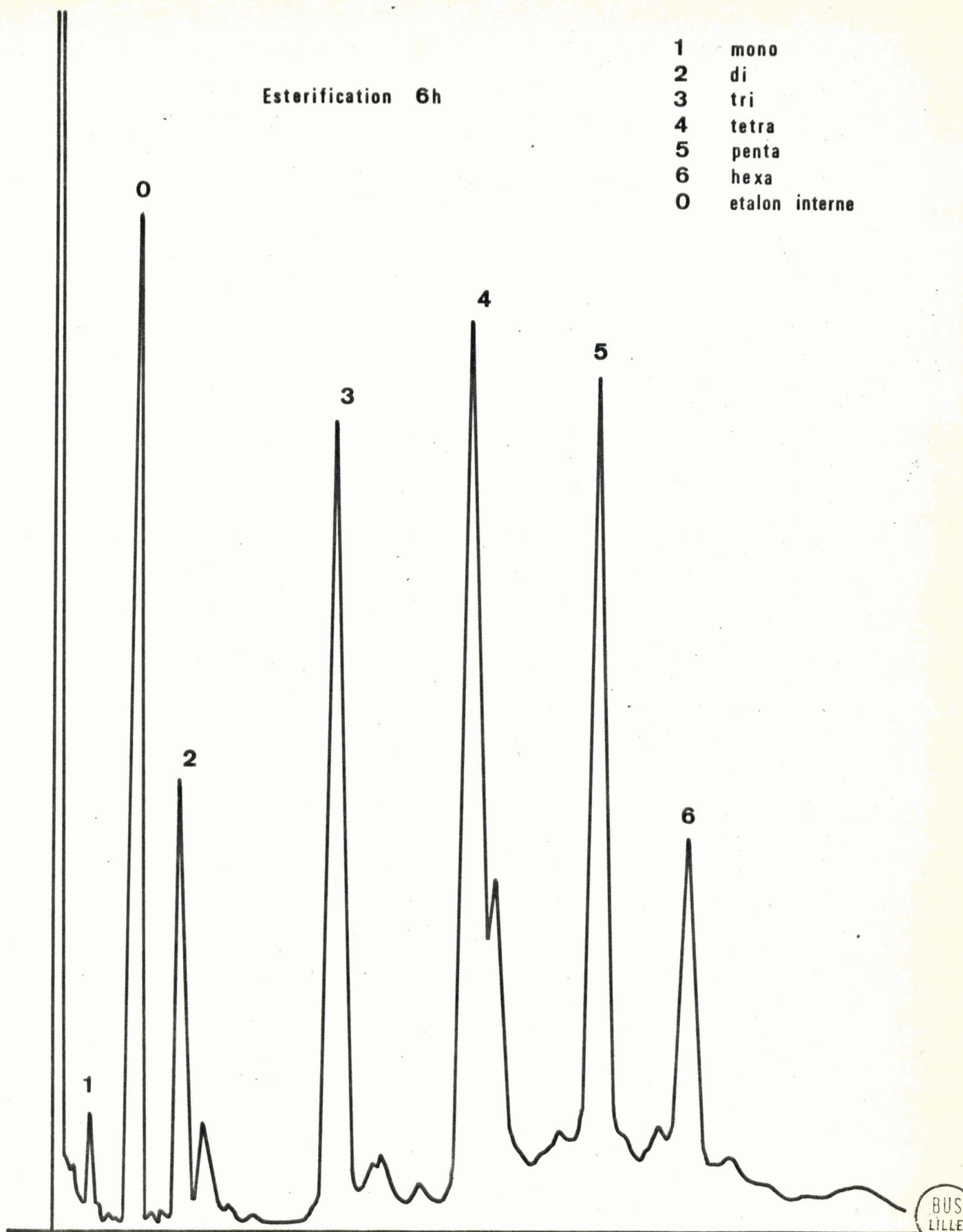


Figure 8

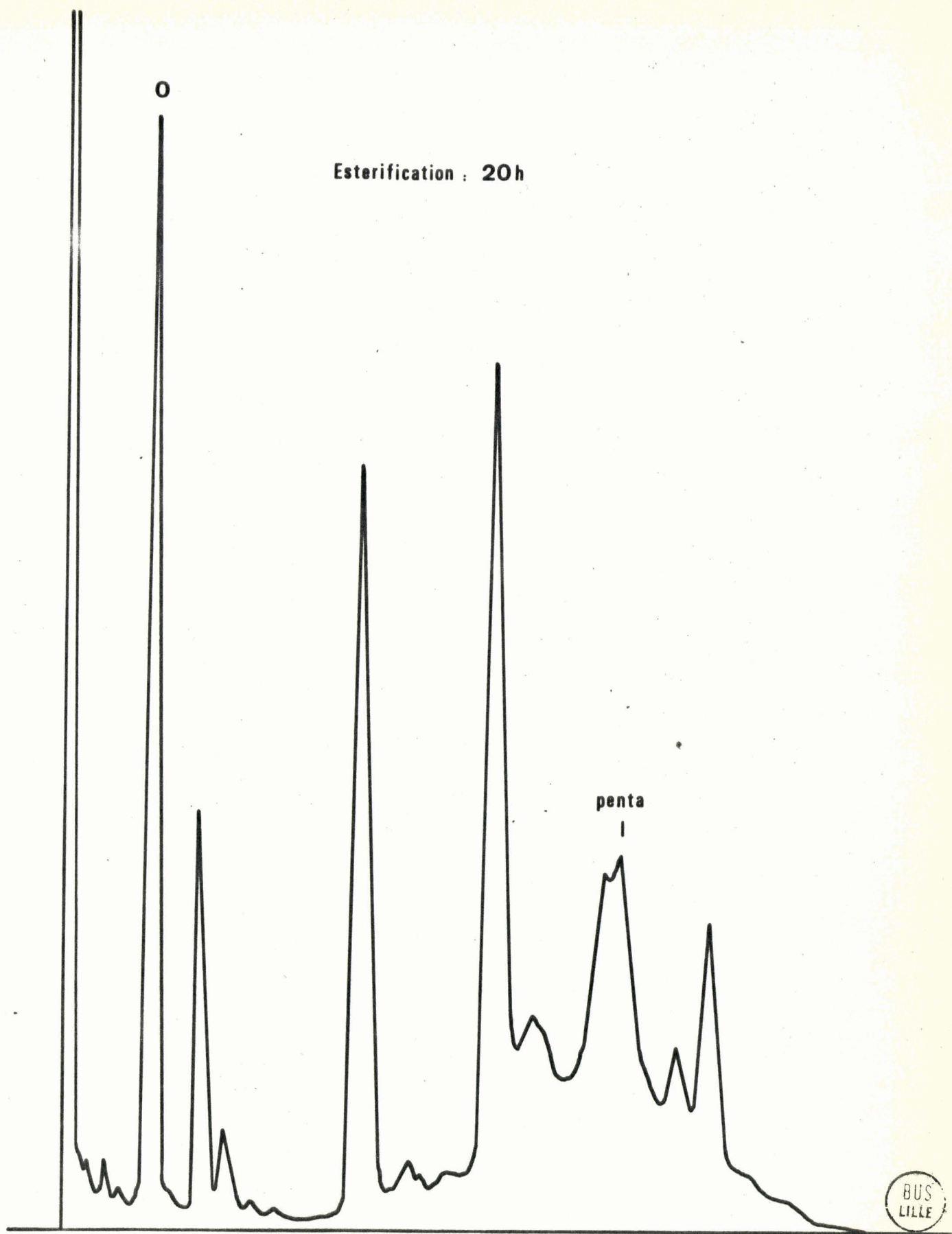


Figure 9

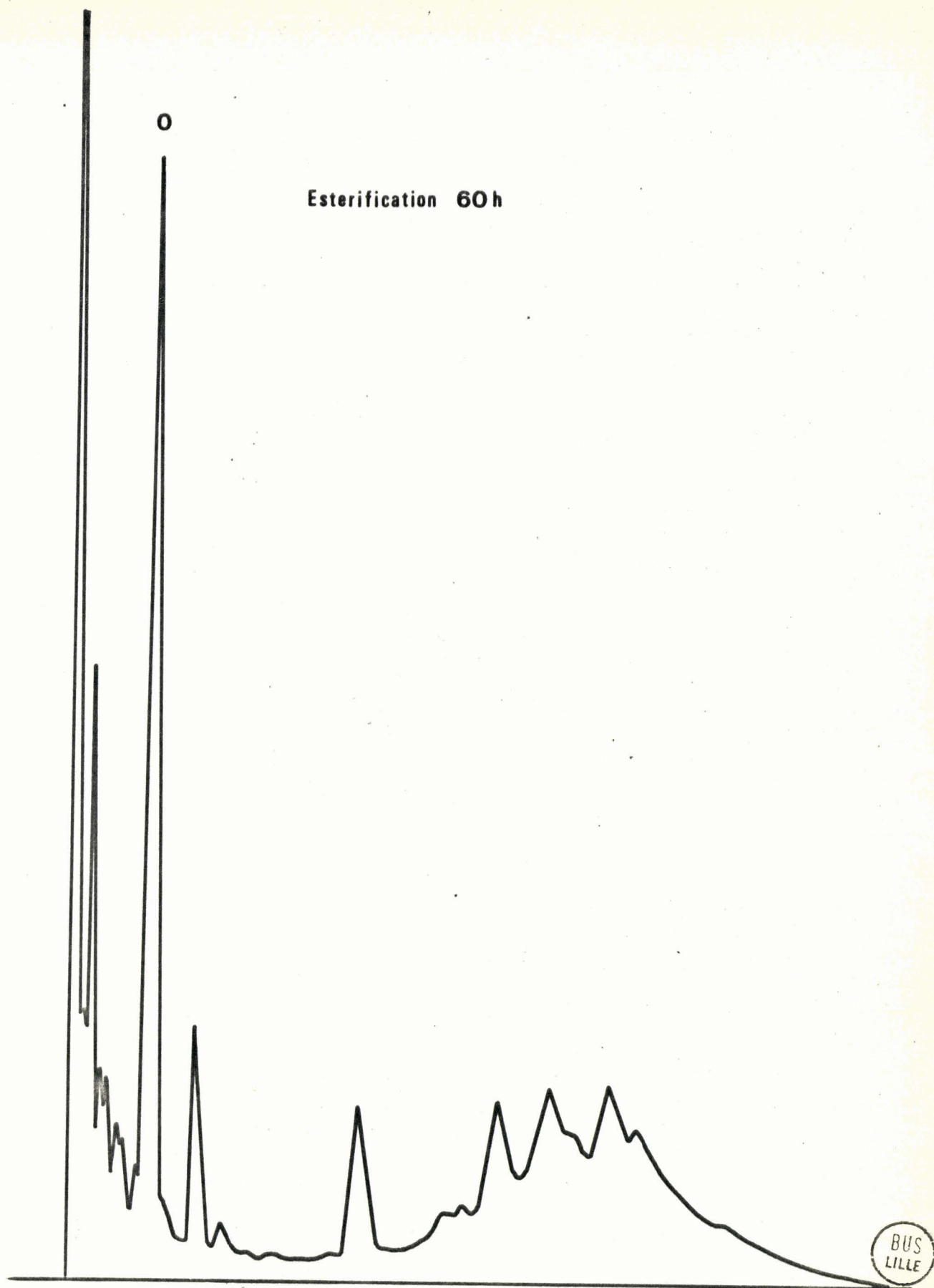


Figure 10

%P (BPC)

75

50

25

0

BUS
LILLE

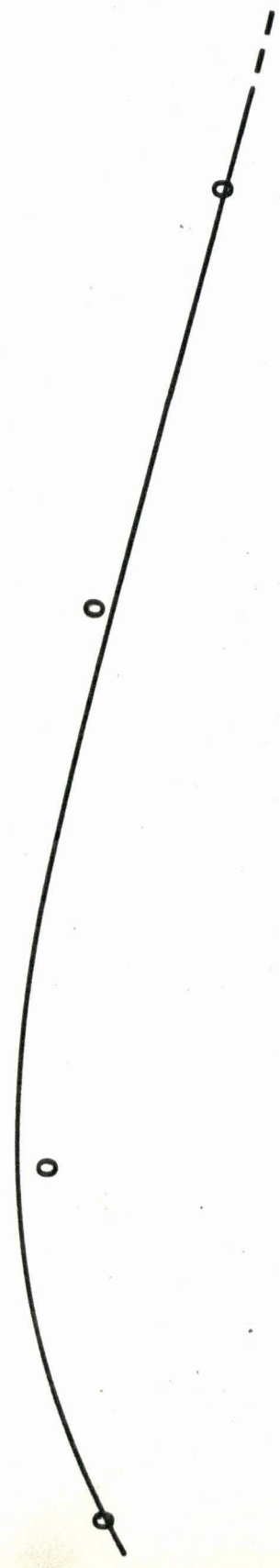
6

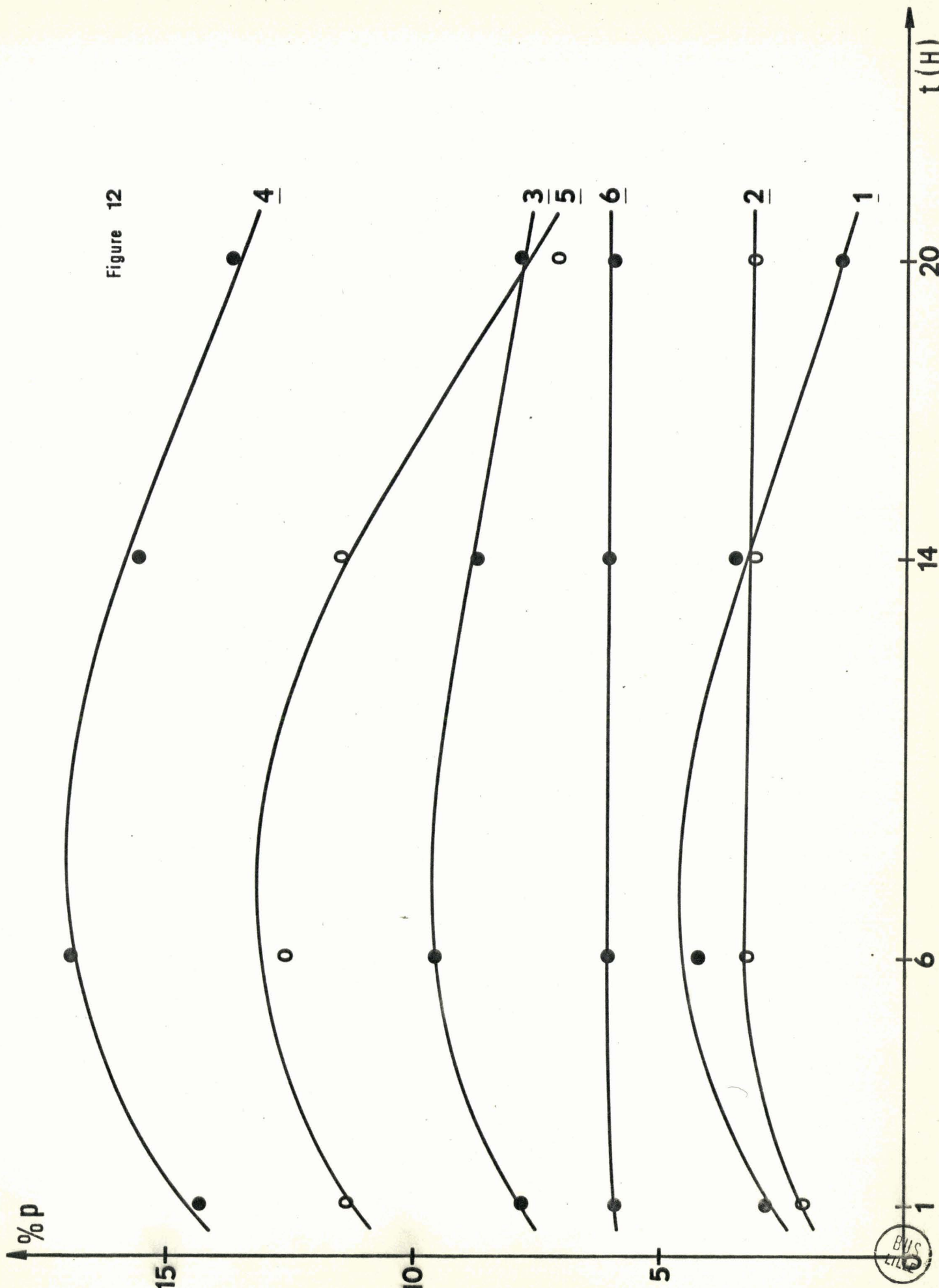
14

20

t (H)

Figure 11





DISCUSSION :

- A la lecture de ces résultats, nous pouvons dire que le CH_2N_2 ne montre pas une trop grande sélectivité dans l'estérification des acides B.P.C.

Le tableau V représentatif de la variation, en fonction du temps d'estérification, du % pondéral des différents esters dans 100 % de B.P.C. nous en fournit un aperçu.

Durée d'estérificat.	1 h.	6 h.	14 h.	20 h.
Benzoate	6,47	7,60	7,5	3,43?
Di	4,68	6,33	6,53	8,12
Tri	17,55	18,28	17,90	20
Tetra	32,3	32,3	31,8	35
Penta	25,7	23,6	23,7	18,3
Hexa	13,3	11,50	12,70	15,25

Tableau V

- La diminution des pourcentages pondéraux en BPC en fin d'estérification pourrait s'expliquer :

. soit par une estérification plus rapide des acides BPC qui aurait pour effet de nous donner de bons rendements en BPC aux faibles durées d'estérification, ceux-ci diminuant par la suite avec l'apparition des autres esters.

. soit par une destruction progressive des esters BPC formés.

Une rapide vérification sur un ester pur a été pratiquée. Nous avons fait passer durant 10h un flux de diazométhane sur de l'ester pentacarboxylique pur, dans les mêmes conditions opératoires que lors des estérifications d'acides. Nous n'avons pas obtenu une destruction complète de l'ester, mais à la chromatographie, de nouveaux pics apparaissent. (fig. 13).

Ceci, de même que l'apparition de nombreux pics de produits légers lors d'estérifications prolongées, tendrait à corroborer la deuxième hypothèse émise. La première étant cependant elle aussi vraisemblable, nous serions tentés de croire à une interaction de ces deux phénomènes.

Le problème soulevé n'est cependant pas résolu. Une étude plus complète, faite avec bilan à l'appui, serait à ce titre nécessaire.

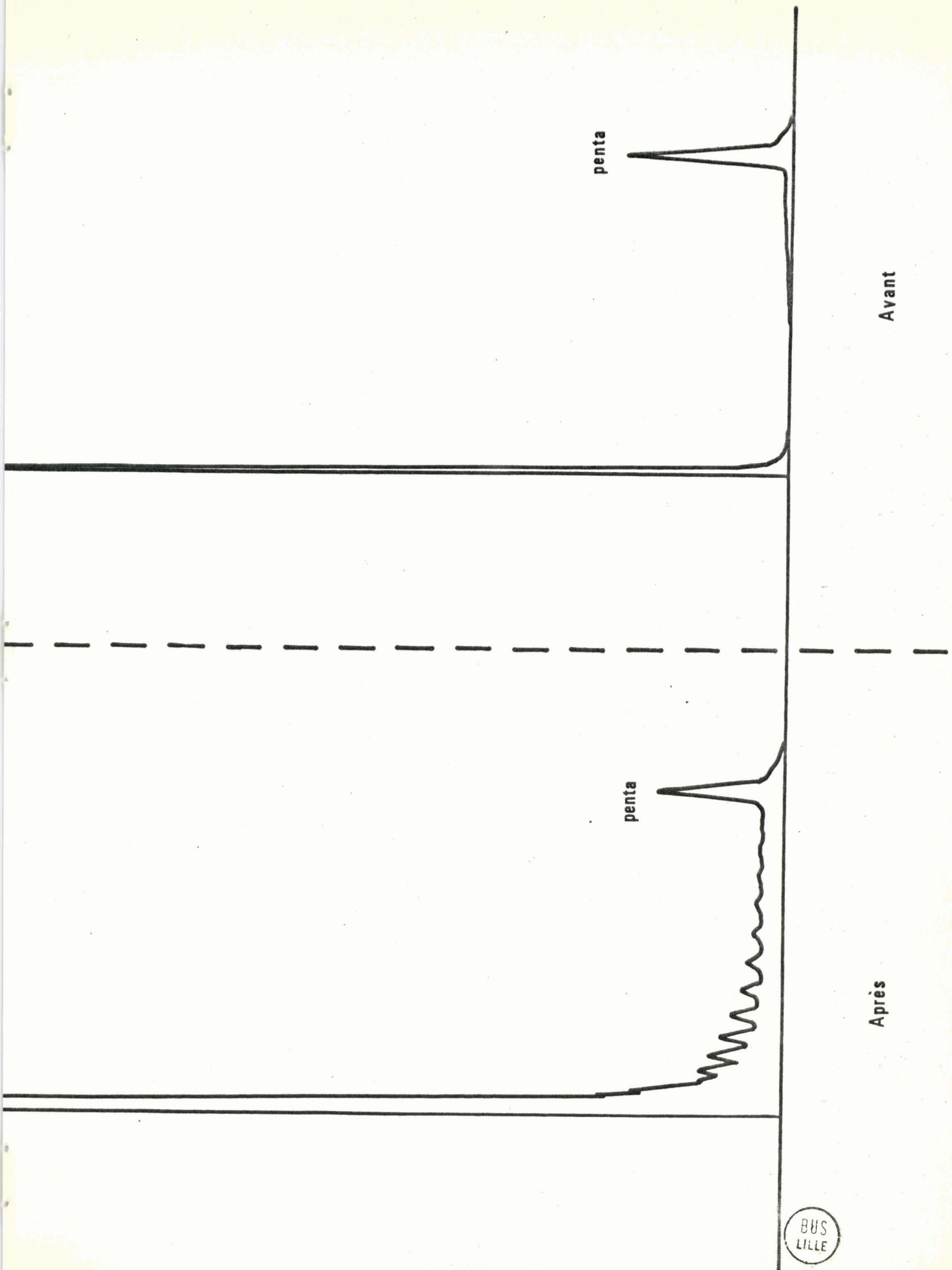


Figure 13

CONCLUSION GENERALE

Une méthode de dosage des acides BPC par chromatographie en phase gazeuse de leurs esters a été trouvée. Elle a pour avantage d'être facile à réaliser, rapide, relativement précise et reproductible.

L'analyse qualitative des acides solubles n'a été faite qu'en partie. Certains problèmes d'ordre technique nous ont empêché de la réaliser complètement. Les produits de tête en particulier et certains autres pics restent à identifier.

L'estérification des acides par la méthode au diazo-méthane pose également quelques problèmes qui eux aussi restent à résoudre, notamment celui de la durée et de la sélectivité de ces estérifications. Il apparait à la suite des études faites à ce sujet que les esters, quelle que soit la méthode employée pour y parvenir, ne donnent pas un reflet tout à fait exact de la composition des acides.

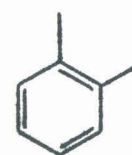
BIBLIOGRAPHIE

- (1) F. VALADON - Thèse d'Ingénieur - Docteur Lille 1959
- (2) J. GUILLON - " " 1961
- (3) P. DELATTRE - " " 1962
- (4) Y. MOREAUX - III^e cycle " 1964
- (5) J.P. REBOUCHE III^e " " 1965
- (6) M. BLANCO - Diplôme Etudes Supérieures " 1965
- (7) J.E. GERMAIN, J. MONTREUIL, P. KOUKOS - Bull. Soc. Chim.
1959, 115-20
- (8) B. JUTTNER, Brennstoff Chemie, 1963, 44, 18-20
- (9) Y. KAMIYA, Bull. Chem. Soc., Japan 1960, 33, 12, 1656-60
- (10) W. FUNASAKA, T. KOJIMA, Y. HIRONO
Bunsecki Kagaku, Japan, 1964, 13, 11, 1116-20
- (11) F. GONZALEZ-SANCHEZ - Combustibles Saragosse - 1956, 33
- (12) N.M. KARAVAEV, RA VENER et K.V. GRIGOR'EVA
Dokl. A.kad. Nauk, S.S.S.R., 1965, 161-5, 1197-200
- (13) J. TRANCHANT - Manuel Pratique de Chromatographie en phase
gazeuse
- (14) Z.I. PEVZNER, B.B. GARTZMAN, Z.A. RUMYANTSEVA et N.M. KARAVAEV
Dokl. A.kad. Nauk Tadzh., S.S.S.R., 1965, 7(7), 21-6
- (15) Dr. SALZWEDEL, Z. Anal. Chem., 1965, 209(2) - 299-302
- (16) H.D. SAUERLAND et M. ZANDER, Erdöl u. Kohle, 1966, 19, 502-5

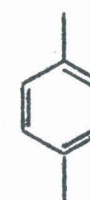




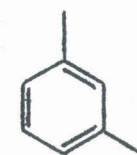
Benzoate



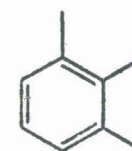
Orthophthalate



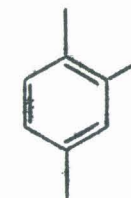
Téréphtalate



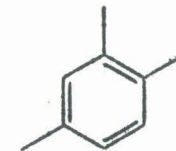
Isophthalate



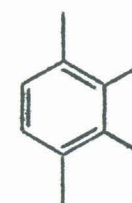
Hémi-mellate



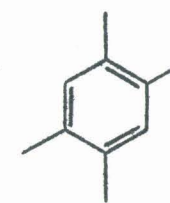
Trimellate



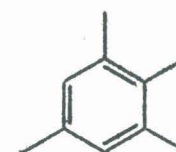
Trimésate



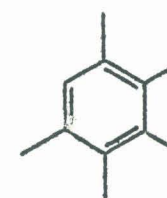
Mellophanate



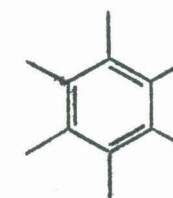
Pyromellate



Préhnitate



Pentacarboxylate



Mellate

