1966

UNIVERSITE DE LILLE FACULTE DES SCIENCES 50376 1966 59

# MEMOIRE

pour l'obtention du
DIPLOME D'ETUDES SUPERIEURES
DE SCIENCES PHYSIQUES

Contribution à la connaissance des diverses fractions obtenues par distillation d'un goudron de carbonisation de basse température par la chromatographie gazeuse

par

# JEAN DESORMEAUX

JURY:

Président :

Monsieur J. E. GERMAIN

Examinateurs:

Monsieur M. BLANCHARD

Monsieur R. MAUREL

Membre invité: Monsieur E. GRAND'RY

LILLE, le 20/12 1966

# SOMMAIRE.

# Lère Partie : TRAVAUX THEORIQUES.

Chapitre I: Introduction	Pages 1
Chapitre II: Etude bibliographique	2 à 6
§ I - classement des goudrons d'après leur degré de pyrolyse	
primaire 2 & 3	
§ 2 - composition des goudrons primaires	
IIème Partie : TRAVAUX PRATIQUES.	
Chapitre I : Méthodes d'analyse et mise au point de la chromatographie en phase gazeuse	
appliquée à l'étude des huiles de goudron	7 à 43
§ I- Examen des fractions neutres 7 à 32	2
A- Appareillage 7	

B <b>-</b>	Ide	ntification des						
	constituants élués.							
	I-	Origine et utilisation des substances de référence	7 & 8					
	2-	Application des procédés graphiques à l'aide de 4 phases stationnaires : Silicone DC, Réoplex 400, Apiezon L, Elastomère	-					
	3-	Conclusions	I2 & I3					
C-	Etuc	de d'un mélage paraf-						
	fin	ique/oléfinique_sur						
	colonne BB' oxydiproprio-							
	nit	cile	13					
	1	Identification des paraffines et oléfines en mélange étalon	I4 & I5					
	2- (	Conclusions	I5 .					
D <b>-</b>	<u>Ide</u>	ntification des						
	Description des paraffines ramifiées 16  I- Etude d'une essence							
		Etude d'une essence 'Seca " sur Apiezan L.	17					
	1	Etude d'une essence 'Seca "sur Silicone	18					

E- Application de la chroma-
tographie gazeuse à
l'échelle préparative19
I- Examen d'une huile de lavage sur 2 phases dif- férentes : Bentone 34/ Apiezon L et Silicone DC 19 à 22
2- Scindement de l'huile de lavage en sous- fractions 23 à 27
3- Examen chromatographi- que des sous-fractions piégées 27 à 30
4- Conclusions 3I & 32
§ II- Examen des fractions acides 33 à 43
A- Essais sur le Diester de l'acide phtalique du 3,3,5-triméthylcyclohexanol 33à38
B- Essais sur la phase Triméthylpelargonate 39 à 41
C- Applications sur le Xylé- nol polonais 4I à 43

Chapitre	II : Etude d'un goudron résultant de la carbonisation à basse température en lit fluidisé du charbon
	d'Houthaelen (veine I6) Bassin de Campine (Belgique)
§ I -	Pré-traitement du goudron 44à 56
	A- Isolement du goudron brut 45 B- Séparation du brai 45 à 47 C- Distillation fractionnée. 48& 49 D- Extraction acides-bases. 50 à 52 E- Chromatographie d'absorption sur gel de Silice (Méthode F.I.A.) 53 à 56
	(He offodd F. L.A.) )) ayo
§ 2 <b>-</b>	Synthèse des résultats :
	hydrocarbures neutres identifiés
	dans la fraction 50-I20°C 57 à 6I
§ 3 -	Synthèse des résultats : hydrocarbures neutres identifiés dans la fraction I20-I80°C 62 à 65
	Synthèse des résultats : comps identifiés dans la fraction acide 50-I20°C
§ 5 <b>-</b>	Synthèse des résultats : corps identifiés dans la fraction acide I20-I80°C

§ 6 - Conclusions ...... 69 & 70

IIIème Partie : CONCLUSIONS GENERALES 71 à 73

Références bibliographiques.

UNIVERSITE DE LILLE FACULTE DES SCIENCES .

MEMOIRE

pour l'obtention du DIPLOME D'ETUDES SUPERIEURES DE SCIENCES PHYSIQUES

CONTRIBUTION A LA COMMAISSANCE DES DIVERSES FRACTIONS OBTENUES PAR DISTILLATION D'UN GOUDRON DE CARBONISATION DE BASSE TEMPERATURE PAR LA CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE

par

JEAN DESORMEAUX

JURY :

Président : Monsieur J.E. GERMAIN

Examinateurs : Monsieur M.BLANCHARD

Monsieur R. MAUREL

Membre invité: Monsieur E. GRAND'RY

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:

M. TILLIEU

Professeur de Physique

### ASSESSEURS :

MM. DURCHON

Professeur de Zoologie

HEUBEL

Professeur de Chimie Minérale

### PROFESSEURS :

MM. BACCHUS

Astronomie Calcul Numérique

BECART

Physique

BERKER

Mécanique des Fluides

BLOCH

Psychophysiologie

BONNEMAN-BEMIA

Chimie et Physico-Chimie Industrielles

BONTE

Géologie appliquée

BOUGHON

Mathématiques

BOUISSET

Physiologie animale

BOURIQUET

Botanique

CELET

Géologie

CORSIN

Paléobotanique

DECUYPER

Mathématiques

DEDEKER

Professeur associé de Mathématiques

DEFRETIN

Biologie marine

**DEHORS** 

Physique Industrielle

DELATTRE

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

M. LEBEGUE

Botanique

Mme LEBEGUE

Physique

M. LEBRUN

Radioélectricité et Electronique

Melle LENOBLE

Physique

MM. LIEBART

Radioélectricité

LINDER

Botanique

LUCQUIN

Chimie Minérale

MARION

Chimie

Melle 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 Générale

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

MONTARIOL

Chimie

MORIAMEZ

Physique

MOUVIER

Chimie

NGUYEN PHONG CHAU Physique

PANET

Electromécanique

RAUZY

Mathématiques

SAADA

Physique

SEGARD

Chimie Biologique

TUDO

Chimie Minérale Appliquée

VAZART

Botanique

VAILLANT

Mathématiques

VIDAL

Physique Industrielle

METTETAL

Zoologie

# SECRETAIRE GENERAL, ATTACHE PRINCIPAL :

Monsieur LEGROS

# ATTACHES D'ADMINISTRATION :

Messieurs COLLIGNON

FACON

JANS

LEROY

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

Monsieur le Professeur J.E. Germain, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, a bien voulu nous attribuer un travail. C'est au cours des nombreux entretiens qu'il nous a accordés que se sont progressivement dégagés et précisés les éléments de cette recherche.

Monsieur E. Grand'Ry, Directeur des Laboratoires de Recherches de la Carbonisation Centrale a bien voulu, lui aussi, s'intéresser à notre travail. Sous sa bienveillante autorité et avec l'aide de ses conseils éclairés, nous avons pu mener à bien la réalisation de ce document.

Que Monsieur Le Professeur J.E. Germain et Monsieur Le Directeur E. Grand'Ry trouvent ici le témoignage de notre plus vive reconnaissance.

Notre gratitude va encore à tous les membres du personnel du Laboratoire de Recherches de la Carbonisation Centrale qui, en maintes circonstances, nous ont fourni une aide précieuse et efficace. Nous remercions en particulier :

Messieurs P.Dath et J.André, chez qui nous avons trouvé de façon constante conseils et encouragements.

DESORMEAUX J.

lère Partie : TRAVAUX THEORIQUES.

# Chapitre I: Introduction.

Le présent travail constitue une contribution à la connaissance des diverses fractions obtenues par distillation d'un goudron de carbonisation de basse température par la chromatographie en phase gazeuse.

La difficulté d'analyse des huiles de goudron réside dans le fait que d'une part elles contiennent un grand nombre de composants dont la plupart sont encore inconnus et que d'autre part parmi les combinaisons déjà identifiées, la plus grande partie n'intervient qu'en très faible quantité.

Nous nous sommes efforcés de traiter le goudron par des méthodes d'analyse nombreuses et variées afin d'en permettre la résolution par la chromatographie en phase gazeuse.

Cette dernière technique nous a permis d'obtenir une vue d'ensemble qualitative et quantitative de la composition d'une partie des fractions isolées d'un goudron en provenance des Laboratoires de Recherches de la S.A. de la Carbonisation Centrale de Tertre.

# § I - <u>Classement des différents goudrons d'après leur</u> <u>degré de pyrolyse primaire</u>.

Si on traite le charbon thermiquement, la substance organique subit une destruction caractéristique. La composition des produits qui prennent naissance est fonction des conditions de température et de la manière dont les produits de pyrolyse sont évacués. De plus, la nature propre du charbon mis en oeuvre joue un rôle important.

Ceci mène au concept de " goudron naissant " qu'il convient de préciser.

Nous entendons par là des goudrons qui sont obtenus à basse température (entre 360°C et 520°C) soit avec un maximum de production de goudron et un minimum de décomposition. C'est un goudron dit "primaire "qui nous a servi de matière première pour notre recherche d'identification des constituants neutres, acides et basiques des différentes fractions isolées.

Vahrman (I) a donné dans une échelle d'estimation, le degré primaire de différents goudrons préparés :

- I- Le goudron obtenu sous haut vide ( le plus primaire )
- 2- Le goudron de basse température ( cornues chauffées extérieurement )

- 3- Le goudron de cornue verticale en exploitation continue.
- 4- Le goudron de four à coke ( le moins primaire)
- 5- Le goudron de cornue verticale en exploitation discontinue.

# § 2 - Composition des goudrons primaires.

Un goudron primaire est composé en principe de :

- a- Paraffines et Oléfines.
- b- Naphtènes.
- c- Aromatiques alkylés.
- d- Phénols.
- e- Amines.
- f- Matières résineuses.

La plus grande partie des constituants définis n'intervient qu'en très faible quantité, toujours inférieure à I% et fréquemment de l'ordre de 0,01 %.

Warnes (2) et Fisher (3) donnent environ 200 composants du goudron de haute température et Rhodes (4) indique 348 matières provenant du goudron de basse et haute température. Dans un aperçu sur les travaux depuis I9IO, Kruber (5) cite environ 200 matières identifiées. Il estime que le nombre des constituants se situe aux environs de I0.000.

Coppens et ses collaborateurs (6) s'appliquèrent à travailler sur un goudron obtenu par carbonisation à 600° d'un charbon à haute teneur en matières volatiles. Ils séparent la fraction d'huile neutre bouillant en dessous de 280° en paraffines et cycloparaffines, oléfines et aromatiques par la méthode d'indicateurs fluorescents d'absorption modifiée. (F.I.A.)

Les fractions paraffiniques et oléfiniques sont alors soumises à la chromatographie gazeuse à I90° sur une colonne contenant de la graisse de silicone sur des grains calibrés de brique réfractaire avec l'hélium comme gaz vecteur.

La fraction paraffinique qui représente I6,5% de l'huile neutre bouillant en dessous de  $280^\circ$  est constituée en prédominance de paraffines normales de  $C_9$  à  $C_{I6}$  avec des composants mineurs correspondants à 5 séries homologues des différentes isoparaffines du même rang et de même nombre d'atomes de carbone.

La fraction oléfimique (II % de l'huile neutre bouillant en dessous de 280°C ) comprend également des oléfines normales de C  $_9$  à  $^{\rm C}$  I6  $^{\rm *}$ 

Il fut trouvé qu'environ les 3/4 restants de l'huile neutre étaient composés de constituants aromatiques.

Boyer (7) et ses collaborateurs soumirent du goudron primaire à une extraction à contre courant, le distillèrent et le séparèrent également en plusieurs types d'hydrocarbures à l'aide d'une colonne chromatographique préparative F.I.A. équipée de gel de silice, puis ces

fractions obtenues furent analysées par chromatographie en phase gazeuse.

La spectroscopie infrarouge et ultraviolette fut utilisée pour identifier les composants piégés après séparation. Des composants paraffiniques et oléfiniques constitués de plus de I3 carbones furent ainsi mis en évidence.

La plupart de ceux-ci étaient à chaine droite. Les composants aromatiques étaient aussi abondants.

Maher (8) soumit l'huile neutre à l'examen chromatographique sur colonne à silicone à 220° et piégeage pour examen infrarouge après avoir extrait d'une huile de basse température bouillant de 90°C à 275°C, les acides à la soude à I0% d'une façon conventionnelle et les bases à l'acide sulfurique à 25 %. Il a trouvé que les constituants des huiles neutres étaient largement aliphatiques. Au palier de température de I60° sur colonne à silicone, les pics majeurs émergés sont les mêmes qu'à 220° mais si on étudie la même huile sur Apiézon L à I60°, ces pics majeurs sont divisés en 2. Le premier de chaque paire étant cependant le plus fort.

Les premiers de ces pics piégés et examinés par spectrométrie ont révélé qu'ils correspondaient à une structure vinyl type alcène comme dans une oléfine normale.

L'intérêt de cette étude réside dans l'élimination successive des composants des huiles. L'huile est d'abord extra ite avec de l'acide sulfurique à 80°. Le premier de chaque pic double est éliminé ou sérieusement réduit. Ceci met en relief la présence d'une série d'oléfines. En lavant avec de l'acide sulfurique à 98 %, quelques pics mineurs sont résorbés.

Les paraffines normales furent éliminées par passage à 220° sur tamis moléculaire 5A. Maher démontre de la sorte que la paire de pics majeurs était constituée de paraffines normales et de I-cléfines.

A la suite de ses travaux, Maher a conclu que les huiles de basse température qu'il a étudiées étaient constituées en grande partie de séries homologues de paraffines et d'oléfines avec de petites quantités d'isomères ramifiés.

Les recherches entreprises dans la suite ont établi que pour les paraffines normales la plupart des termes renferme de 5 à 33 atomes de Carbone. Pour les paraffines ramifiées quelques termes isolés et la famille des méthyl-2 paraffines ont été identifiés (6) - (9) - (II) - (I2) - (I3) - (I4).

Parmi les cycloparaffines, seuls les cyclopentane, cyclohexane et quelques-uns de leurs dérivés simples ont été signalés (II) - (I4).

Jäger et Kattwinkel (I3)- (I4) identifièrent quelques composés aromatiques notamment des combinaisons méthyl, éthyl, propyl, du benzène, de l'indène, du styrène et du benzofurane.

IIe Partie : TRAVAUX PRATIQUES.

# CHAPITRE I : METHODES D'ANALYSE ET MISE AU POINT DE LA CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE APPLIQUEES A L'ETUDE DES HUILES DE GOUDRON.

# § I - Examen des fractions neutres.

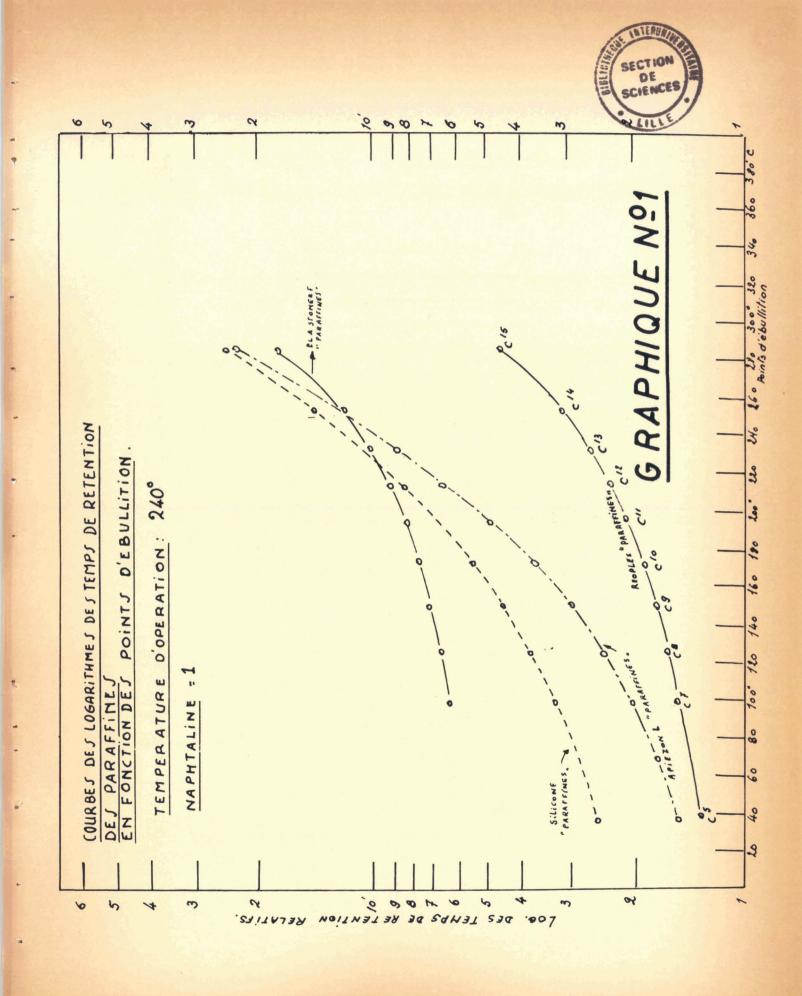
# A. Appareillage.

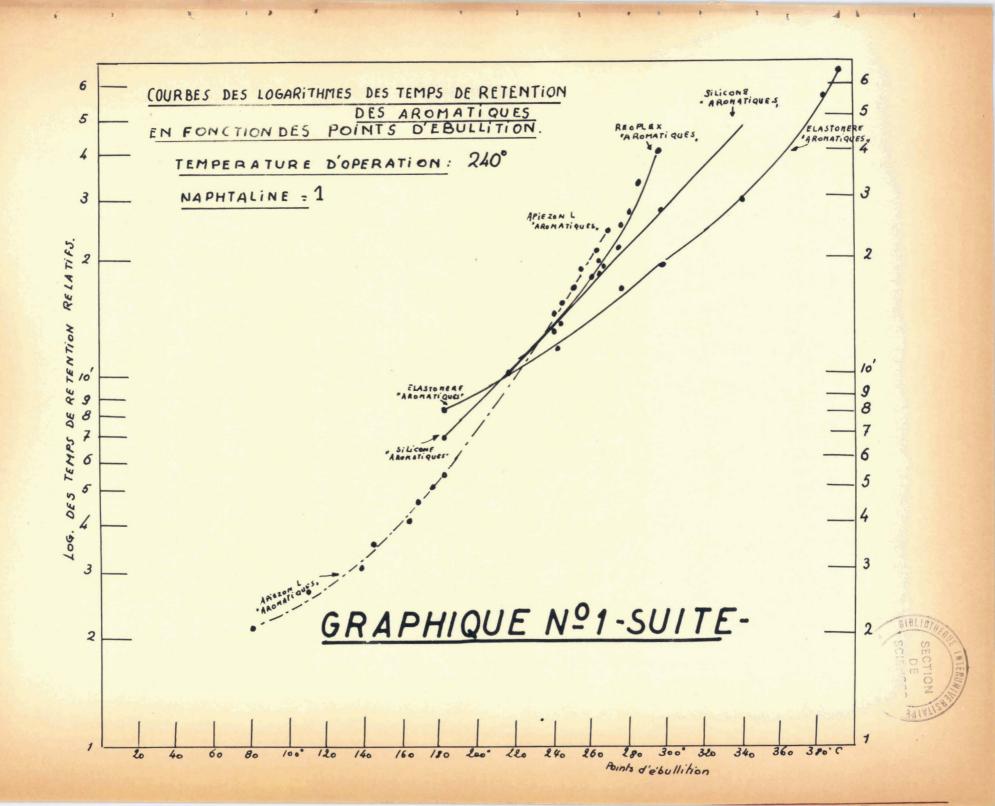
Il existe à l'heure actuelle de nombreux appareils commerciaux de chromatographie en phase gazeuse. Nous nous sommes servis d'un ensemble de chromatographie construit par les soins du Service de Recherches de la Carbonisation Centrale de Tertre.

Différentes conditions de travail ont été appliquées à cette installation et sont reprises au cours des chapitres suivants.

- B. Identification des constituants élués.
  - I- Origine et utilisation des substances de référence.

Nous disposons d'une gamme de corps étalons d'origine commerciale, tandis que les alcanes normaux de





de C<sub>5</sub> à C<sub>16</sub> proviennent de l'Institut français du Pétrole et une série d'aromatiques depuis le benzène jusqu'au chrysène du Laboratoire Central des Mines de l'Etat Hollandais.

L'identification des constituants des huiles de goudron par chromatographie en phase gazeuse est liée à la connaissance des temps de rétention, c'est-à-dire le temps qui s'est écoulé entre l'injection et l'apparition maximum du pic sur le chromatogramme, temps qui se traduit par la mesure d'une longueur.

Nous pourrions donc de ce fait, dresser un catalogue des temps de rétention qui devrait, en principe, permettre de reconnaitre que tel pic correspond à tel corps comme un point d'ébullition permet d'identifier une substance inconnue. Comme il n'est pas possible de réunir toutes les substances étalons nécessaires à la comparaison directe des temps de rétention, nous avons recours à des procédés graphiques.

2- Application de procédés graphiques à l'aide de 4 phases stationnaires : Silicone DC, Reoplex 400, Apiezon L, Elastomère.

Nous établissons un faisceau de courbes semi-logarithmiques : temps de rétention en fonction de la température d'ébullition (I5). Ces courbes sont obtenues à partir de corps pur en notre possession (graph. 1).

Pour améliorer la précision et éviter des corrections, nous avons recours à la technique de l'étalon interne (I6).

Elle constitue à introduire dans le mélange des corps à identifier, une substance connue, choisie de telle sorte que son pic n'interfère pas ceux des autres solutés.

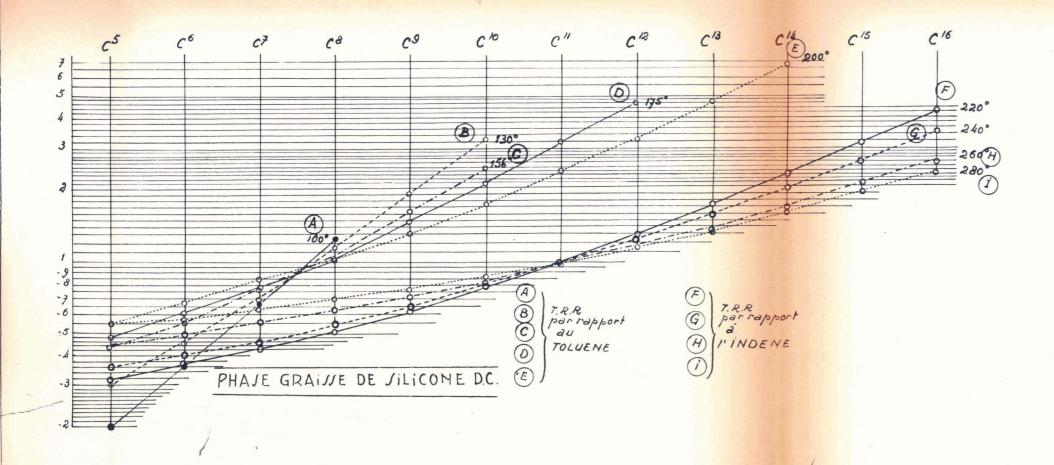
On se sert alors du temps de rétention relatif exprimé par le rapport des temps de rétention du soluté et de l'étalon.

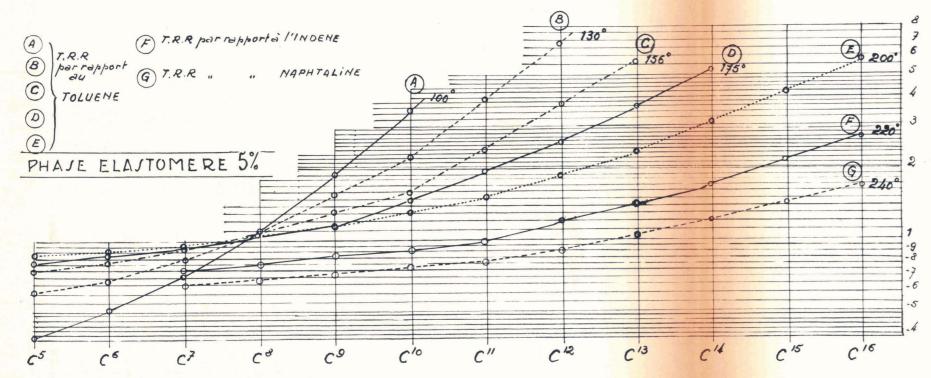
Expérimentalement, nous avons donc déterminé les ramports des distances des alcanes et des aromatiques vis à vis des étalons : Toluène, Indène, Naphtaline, à divers paliers de température.

Comme il s'est avéré que lors d'un essai d'orientation sur une huile de goudron, il subsistait trop d'incertitudes concernant l'identification de nombreux corps, nous avons poursuivi l'établissement de diagrammes sur trois autres phases stationnaires aux mêmes paliers de température que précédemment.

Nous obtenons ainsi des droites différemment inclinées pour une même série de corps suivant les phases stationnaires utilisées.

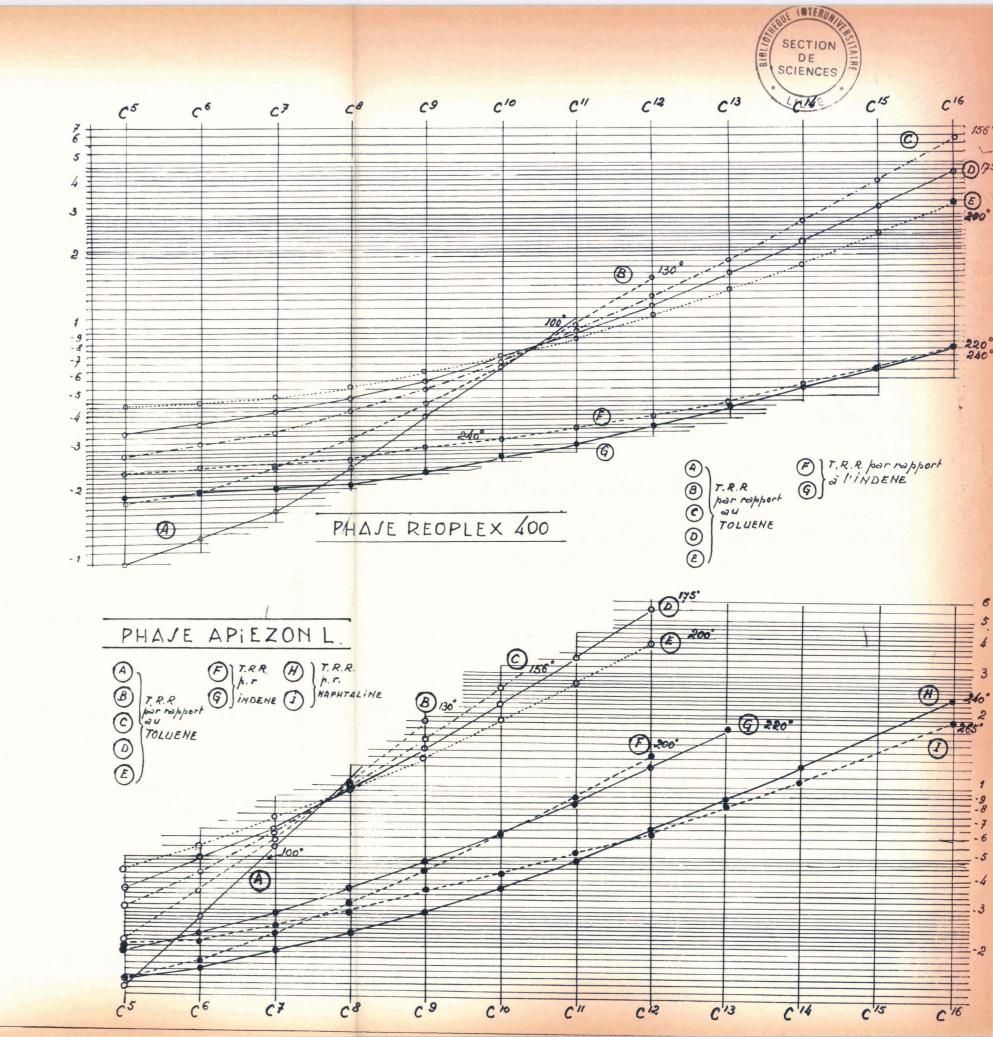
La confrontation de ces droites expérimentales avec les corps à étudier éliminera un certain nombre de doutes.

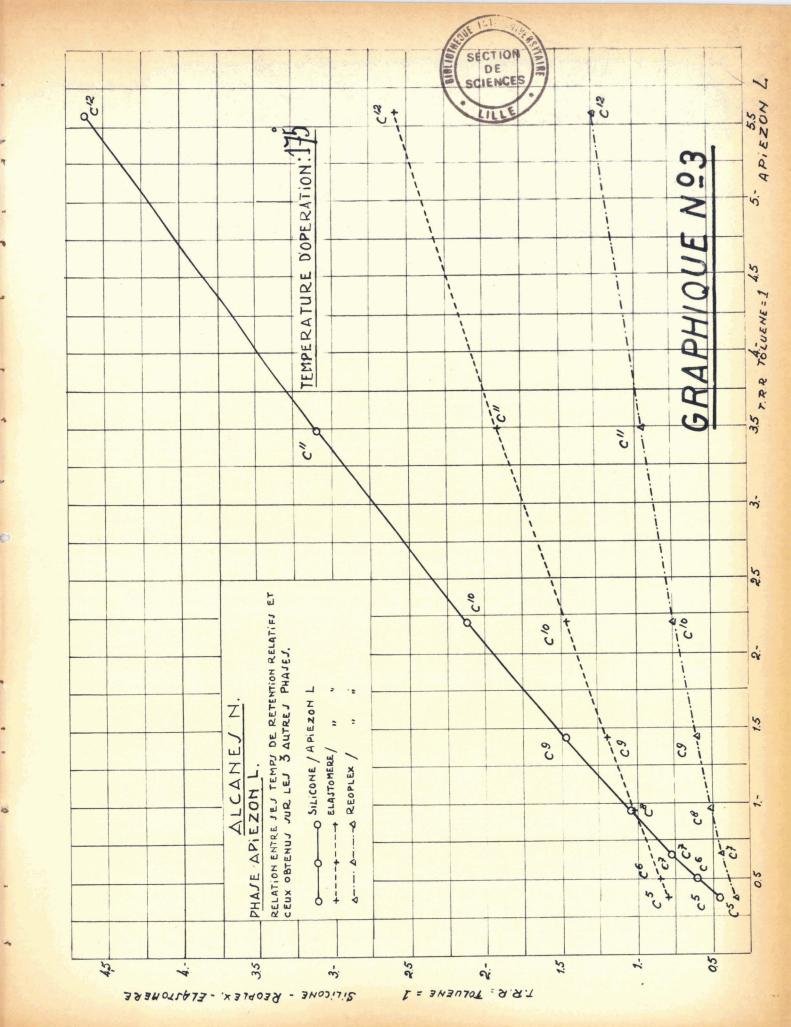


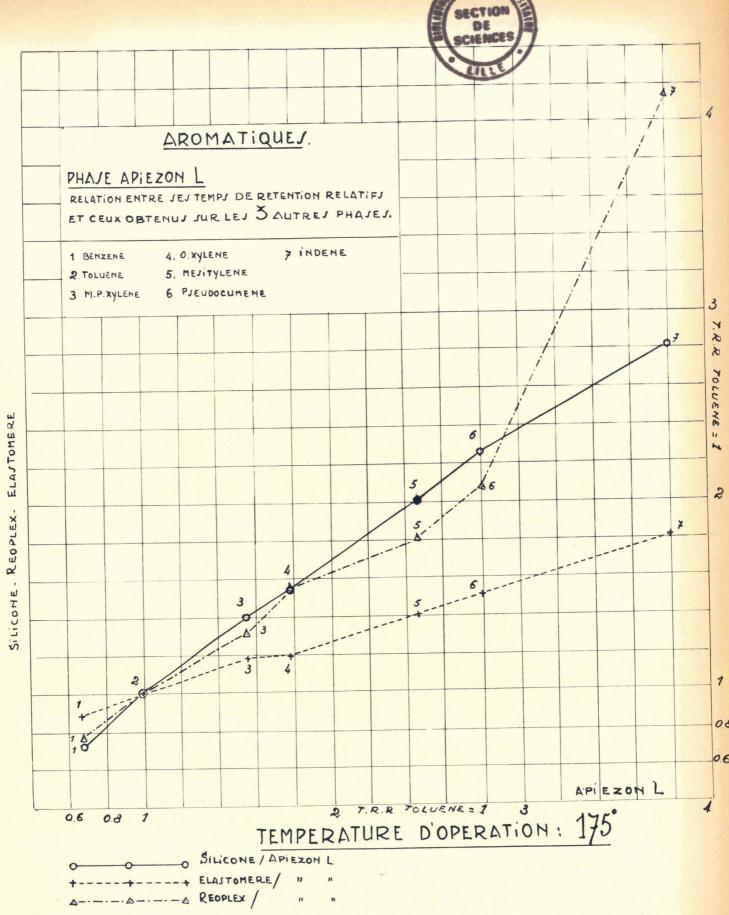


TEMPS DE RETENTION RELATIFS MESURES SUR 4 PHASES A DIFFERENTES TEMPERATURES EN FONCTION DU NOMBRE D'ATOMES DE CARBONE DES ALCANES NORMAUX.

GRAPHIQUE Nº 2







GRAPHIQUE Nº4

En outre, l'on sait que dans une série homologue, le logarithme du temps de rétention est une fonction linéaire du nombre de groupements -CH2. (I7). Le temps de rétention ayant été déterminé expérimentalement pour 2 ou 3 membres d'une série homologue, on peut déduire ainsi graphiquement le temps de rétention que donneront dans les mêmes conditions opératoires les autres constituants de la série (graphique 2).

D'autre part si dans un graphique, on porte pour divers composés, en abcisses, les temps de rétention obtenus sur une première phase fixe et en ordonnées, leurs temps de rétention déterminés sur une seconde phase stationnaire, les points représentatifs des divers composés se placent sur une série de droites convergeant vers l'origine (I8). La pente de chaque droite est caractéristique de la structure moléculaire des composés qui les déterminent (graph. 3-4).

Si les points représentatifs des valeurs, l'une obtenue sur une première phase, l'autre sur une seconde, tombent sur une des droites d'un diagramme préalablement établi pour diverses familles de composés, cette droite indiquera la famille à laquelle appartient la substance inconnue.

Lors de l'établissement des graphiques, la position du point représentatif d'une substance sur la droite caractéristique de sa famille permettra en outre de fixer la grandeur approximative de sa masse moléculaire ou de sa température d'ébullition.

# TECHNIQUE J APPLIQUEE J POUR LA CHROMATOGRAPHIE DES CORPS NEUTRES DANS LE GOUDRON.

TABLEAUN PI BU)						
T°LIMITE O' UTILISATION	340°	°okë	300°	350		
DETECTION	Filament de Platine Résistance: 30 ohms	Filoment de Plotine Révistance ; 30 otus	Filament de platine Resistance : 30 ohms	Filoment de Plotine. Resistonce: 30 ohms.		
QUANTITE ECHANTILLON (Microlitre)	ري ري ري	<sup>રે</sup> ં જ ' જ	es S	ي قيد		
DEBIT GAZ CC/minute	50	50	50	20		
GAZ VECTEUR	Hélium.	Hélium	Helium	Hélium		
Tº FOUR	100° - 130° 175° 200° - 175° 240° - 265° 280°	100° - 130° 156° - 175° 200° - 220° 240°	100° - 130° 156° - 175° 240° - 220° 240° - 265°	100 - 130° 45 156° - 175° 200° - 288° 240° - 265°		
PO,DV DE CHARGE DE LA COLONNE	BRIQUES DE SIL-O-CEL  - Dumensions: 40 à 60 meshs - La phase stationnaire est dissoure dans C.Cl 100 parties de briques sont proposat de Briques Silicone - 20 change charge est murie a 150 pendant 12 heures sous Halium	BRIGUES DE SIL-O-CEL - D'mensions 40 à 60 meshs - La phase stationnaire est dissoute dans C.C.V. 100 parties do brigues 20 parties de Brigues 20 parties de Brigues 20 parties da Reopiex. La colonne charge est murie à 150 parque est	BR. QUES DE SIL-O-CEL - Dimonsions: 40 à 60 meshs - Le phese stationaire - Le celonne charges est - murie e d'SO pendent - 12 he ures sous Helium	BRIQUES DE SILOCCEL 100-130°  Dimensions: de 26 60 mens 156°-175°  La phase stationneire  est dissoure dans C.Cl. 200°-200°  Spannes B feastomer  La Colonne Charges  Est murie 2/156  Pendant 12 heures 3003		
Col.	*	4	4	4		
LONC. CoL.	6	6	0	0		
PHAJE. STATIONNAIRE	GRAINE DE SILICONE D.C. "Dow Corning Heigh Vacuum Grasse, midland Michigan . U.J.A.	REOPLE × 400 "The Geigy Company Ita". Rhodes Middelton Menschaster	APIEZON L. "Apreyon L. Grease " Edwards High Vacuum Ltd. Manor Royal Crawloy . Busiex.	ELAJTOMERE "Sslicone Elestomère" E 301. Laboratory Chemical Griffin et George (Sales) Ltd		

TEMPS DE RETENTION RELATIFS SELON LES TEMPERATURES D'OPERATION.

				TABLEAU	NoI	
1 4 1		" ELAJTOMERE	1		, , , ,	(nore) '88 ' 3 3
DE	EJ	T NOT RESON T'			1 16 1	111111111111111111111111111111111111111
PERA 300	AS	PR REOPLEX GOO.	1		1111	
PALIER DE TEMPERATURE 300°	I	J.U SMUSITIC MI	,			
	_	IET YSTOMERE			1 1 1 1	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
DE TUR	5	. 7 WOZZIJA W Z				1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
S S S S S S S S S S S S S S S S S S S	ASE	004 x 3.4034			7 1 1 V -:	***   ***   ***   ***   ***   ***
PALIER DE TEMPERATURE	PH	7.0 24051218 A F	"	1111111111	1111	1.35 1.35 1.35 1.35 1.35 1.35 1.35 1.35
		322401473		********		(1) 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
TUR	F.	'7 NOTZIN T		0.21 0.25 0.26 0.35 0.42 0.62 0.62 0.62 0.62 0.62		15 12 12 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
S S S S S S S S S S S S S S S S S S S	ASE	A PEOPLEX 400	-	000000000		11111111111111111111111111
PALIER DE TEMPERATURE 265º	HA	APPLIANT OCHE D.C.		25.00 53.00 54.00 55.00	r t r t	1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1
		·   ELGSTOMERE		· 130 1440 1440 1440 1440 1440 1440 1440 1	p 3 3 2	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
ER DE	EJ			0.15 0.24 0.29 0.39 0.48 0.48 0.48 0.68 1.21 1.21	8 8 3 E	0.25 0.25 0.35 0.35 0.35 0.35 0.35 0.35 0.35 0.3
40	ASI	A REOPLEX 400	-	इ । इ.इ. इ.इ.इ.इ.इ.इ.च	1111	
PALIE! TEMPER	PH	A ST. CONE D.C.	i)	2 - 2 - 2 - 2 - 2 - 2 - 2 - 2 - 2 - 2 -	6,1-1-5	13. 14. 14. 14. 14. 14. 14. 14. 14. 14. 14
		·· ELASTOMERE		- 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2		200 000 000 000 000 000 000 000 000 000
R DE	ES	APIEZON L.		2000 2000 0 mm.	, , , ,	88,55846,8488,
220	2	007 x 3740 3 X M O	-	5 ' 2 X X X X X X X X X X X		मुक्त । विश्व से विश्व । । किन्य में है । । । । । । । । ।
PALIER TEMPE	PHA	SILICONE D.C	11	632 0 0-53 0 0-53 0 0-53 0 0-53 0 1-3 0 1-3 6 1-3 6 1-	1 - 1 - 3C - 3	2000 2000
	1	3 3 3 MO 1 C K 7 7		0.58 0.58 0.48 0.48 0.46 0.48 1.25 1.25 1.25 1.25 1.25 1.25 1.25 1.25		38, 48, , , 8, 58, 37, , , , ,
PALIER DE TEMPERATURE 200°	E			Jag 2 2 2 2 8 8 · · ·	3. 1. 1. 1	23 TREET . 28.
ARA 000	A SE	a m	11	0.14 0.15 0.19 0.19 0.19 0.22 0.23 0.23 0.41 0.41	7 1 1 1	るの、かななな。 あまさ なななれ、
ALI	PHA	T A SYLICONE D.C		0.25 0.25 0.24 0.58 0.77 0.04 0.29 0.29 0.29 0.29 0.29	* 1 1 1	第章 1 2 3 2 2 2 1 1 2 2 2 2 2 3 1 1 1 1 1 1
	-	- ELASTOMERE		0.08 0.08 0.08 0.08 0.08 0.08 0.08 0.08	, , , , ,	1.13 0 0 1.14 0 0 1.15 0 0 1.1
DE	ES				1111	1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1
ER Z	2	NOZZYWY TE WEODYEX 400	-	0.360.57 0.49 0.51 0.96 0.50 1.43 0.95 3.49 0.95 3.49 1.70 1.70 1.70 1.70 1.70 1.70 1.70 1.70		13. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1.
PALIER DE TEMPERATURE 175.	PHA	C M REOPLEX 400	11	32633313		3, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0,
	<u> </u>	" ELASTONERE		はのかなればまるが、		を 1 4 2 3 名 1 2 3 2 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
DE TUR	>			0004 + + 01 00 10		23. 1. 25. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1.
2 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8	PHASE	C M REOPLEX 400	11	0.85 0.45 0.65 0.65 0.65 0.65 0.65 0.65 0.65 0.6		2, 1.38 1.38 1.38 1.38 1.56 1.38 1.56 1.56 1.56 1.56 1.56 1.56 1.56 1.56
PALIER DE TEMPERATURE 156	Hd	THE STREAM TO LEAD A STREAM OF LEAD OF		042 0.29 0.31 0.25 0.34 0.34 0.34 0.34 0.34 0.34 0.34 0.34	1 1 1 1	0.69 0.74 0.62 1.5 1.38 1.65 1.61 1.61 1.61 1.61 1.62 1.93 2.53 2.53 2.53 2.53 2.53 2.53 2.53 2.53 2.53
<u>a</u> +	1	ELGSTOMERE		33 20 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	, , 1 1	8-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1
TUR	2	ш.		0.22 060 042 0.29 0.31 0.35 0.28 0.30 0.30 0.30 0.30 0.30 0.30 0.30 0.3		8. 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1
30°	PHASE	DE XEOPLEX 400	n n	8.00		1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1
PALIER DE TEMPERATURE 130	Hd	7 8 82001.68 600	31	0,30 0.18 0,45 0.21 0,31 0.34 1,15 0.34 1,193 0.47 3,31 0.70 1,04	x = x = x = x	0.000 1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.
2	1			0.38 0.50 0.74 1.13 1.19 1.19 1.19 1.19	1 1 1 1	0.69 1.15 1.15 1.15 1.15 1.15 1.15 1.15 1.1
PALIER DE TEMPERATURE	E.S.			488	1 1 1 1	10.470.06 10.470.06 10.470.0 1
ER	PHASE	T WESDER ON TO	-	0,10 0,14 0,13 0,22 0,17 0,54 0,26 0,42		201
PALI	Hd	OS XILCONE D.C	4.7	8.30.00	* * * *	4.51.
-	_	7 3 3 3 3 4 5	-	1		
		HOTT DEBULLITION.	od'	36.1 68.7 98.4 125.7 125.7 194.5 214.5 23.4 23.4 25.2 28.2 28.4 28.4 28.4 28.4 28.4 28.4 28	121.3 172 213.4 127/54	80,2 136,2 146,4 146,4 164,8 106,3 177, 177, 177, 177, 177, 177, 177, 17
		CORPS		ALCAMES M.  PENTANE HERTANE HEPTANE OCTANE NONANE UNOECANE UNOECANE TETRADECANE TETRADECANE TETRADECANE	ALKENES  OCTENE 1  DECENE 1  DODECENE 1  TERRADECENE 1  AROMATIQUES	BENZENE TOLUENE TYLDENE TYLDENEENE M. XYLENE MEJTYLENE YEUDOCUMENE YORINDENE THOUSENE MINDENE THOUSENE MINDENE MINDENE THOUSENE MINDENE MINDEN
				and the second s		2.5 A A A A A A A A A A A A A A A A A A A

Le tableau I rassemble les conditions opératoires des déterminations chromatographiques.

Le tableau II reprend les résultats.

# 3 - Conclusions .

# Phase Silicone.

Pour tous les paliers de température envisagés, les points des alcanes normaux se situent sur une courbe. Pour les aromatiques, les points sont en ligne droite avec un changement de direction au niveau de l'indène (Graph.I).

# Phase REOPLEX 400 ( phase polaire )

Aliphatiques : les points se succèdent sur une courbe harmonieusement étalée.

Aromatiques: En réalité la suite des points se situe sur 3 droites, une du benzène au pseudocumène, une deuxième de l'Indène à l'Acénaphtène et une troisième vers les termes supérieurs. Les suites des points suivent en gros la tendance des droites établies au graphique I. Les changements de direction des droites suivent l'allure du grossissement de la molécule. On pourrait en conclure que cette phase permet la discrimination par famille des noyaux simples et des noyaux condensés (graph. 1).

# Phase élastomère 5%

Aliphatiques : Allure curviligne.

Aromatiques : en ligne droite avec changement de direction au niveau du Mésitylène (Graph. 1).



PHAJE JTATIONNAIRE: β,β' OXYDIPROPRIONITRILE.

TEMPERATURE DE REGIME : 70°
LONGUEUR COLONNE : 6 m.
GAZ VECTEUR : HELIUM 50 cc/min

LIMITE DES POSSIBILITES D'UTILISATION DE LA COLONNE.

# GRAPHIQUE Nº5

UNDECANE

DECAME

# Phase APIEZON L.

Aliphatiques : Allure curviligne.

Aromatiques : Allure droite avec changement de direction au niveau du Mésitylène (Graph. 1).

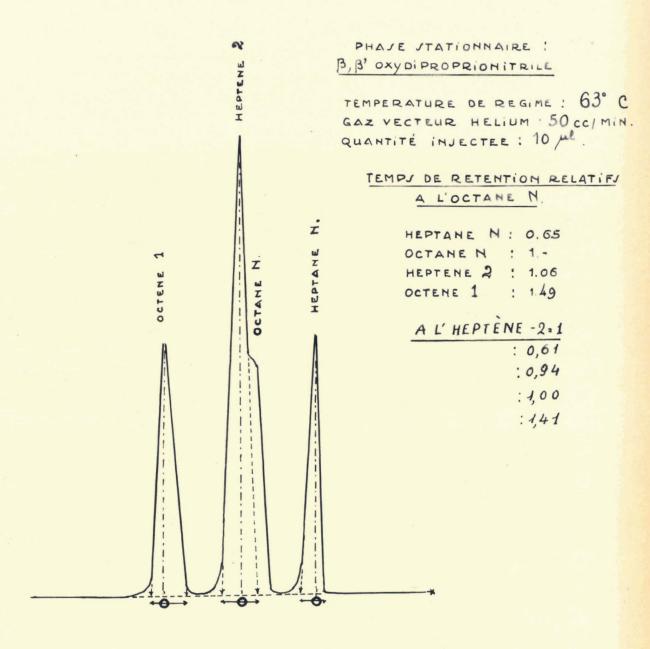
C. Etude d'un mélange paraffinique/Oléfinique sur colonne BB' Oxydiproprionitrile.

Un mélange synthétique d'alcanes normaux de C5 à CI6 a été constitué avec le toluène comme aromatique de référence et élué à 70°.

Ceci a permis de constater que le toluène (P.E. IIO°6) s'éluait longtemps après le Dodécane normal (P.E. 2I4°5). Cette phase différencie donc nettement les paraffines des aromatiques.

Malheureusement, la phase étudiée ne convient que jusqu'au niveau du Nonane normal (P.E. I50°8). En effet, au-dessus du point d'émergence de cet hydrocarbure, les pics sont lâches et estompés ce qui rendrait l'interprétation quantitative illusoire (Graph. 5).





# GRAPHIQUE Nº6

SCIENCES

# I- Identification des paraffines et oléfines en mélange étalons.

Nous ne disposons, comme étalons, que de deux alcènes : l'Octène I et l'Heptène 2. Le mélange suivant a été constitué et élué à 63°C (Graph. 6).

Constituants	P.E.	T.R.R.
Heptane N	98°4	0,61
Octane N	I25°7	0,94
Heptène -2 -	82°4	Ι,-
Octène - I -	I2I°3	I,49

Les temps de rétention sont relatifs à l'heptène 2 .

La phase sépare nettement les paraffines des Oléfines de même nombre d'atomes de carbone. Cependant une certaine asymétrie de pics est à retenir : asymétrie inverse de l'Octène I - par rapport à l'Heptane normal.



PHAJE STATIONNAIRE : B.B' OXYDIPROPRIONITRILE

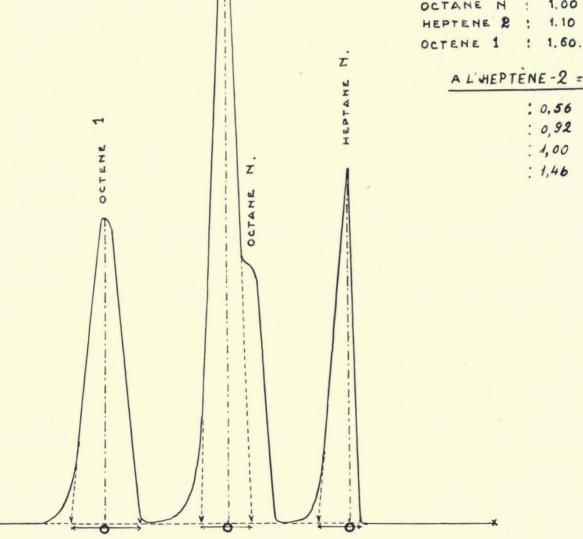
> TEMPERATURE DE REGIME GAZ VECTEUR : HELIUM 50 cc/Min. QUANTITE INJECTEE : 10 ML.

## TEMPS DE RETENTION RELATIFS

A L'OCTANE Nº 1

1.00

A L'HEPTÈNE -2 = 1



GRAPHIQUE Nº7



## PHAJE JTATIONNAIRE!

TEMPERATURE DE REGIME: 50° C GAZ VECTEUR : HELIUM 50 cc/MINUTE QUANTITE INJECTEE 10 pl.

## TEMPS DE RETENTION RELATIFS A L'OCTANE N: 1

PEHTANE N: 0.30

HEXAME N: 0.41

HEPTANE N: 0.61

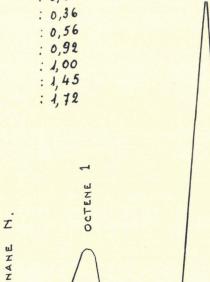
OCTANE N: 1.
HEPTENE 2: 1.09

OCTENE 1: 1.58

NONANE N: 1.87

A L'HEPTÈNE -2 = 1

: 0,28 : 0,28



GRAPHIQUE Nº 8

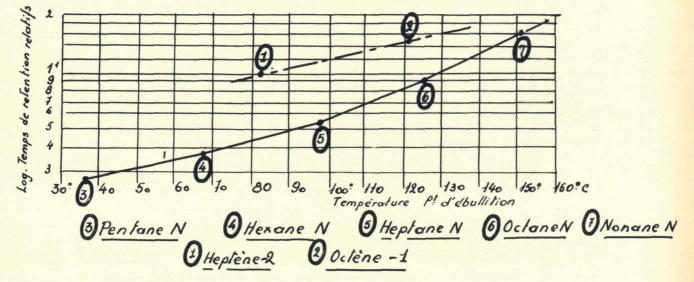
PENTANE N.

ż

Phase stationnaire : \$ 3' oxydiproprionitrile Température de régime : 50°c

Logarithmes des temps de retention relatifs a l'Heptène - 2 = 1 en fonction

des points d'ébullition des corps





GRAPHIQUE Nº 9

A 50°, l'asymétrie du pic de l'Heptane normal perdure et disparait pour l'Octène-I (Graph.7).

Le mélange d'alcanes normaux de C5 à C9 avec l'Octène- I et l'Heptène- 2 (graph.8) donne les temps de rétention suivants :

Pentane N. : 0,28

Hexane N. : 0,38

Heptane N. : 0,56

Octane N. : 0,92

Heptène-2 : I,
Octène-I : I,45

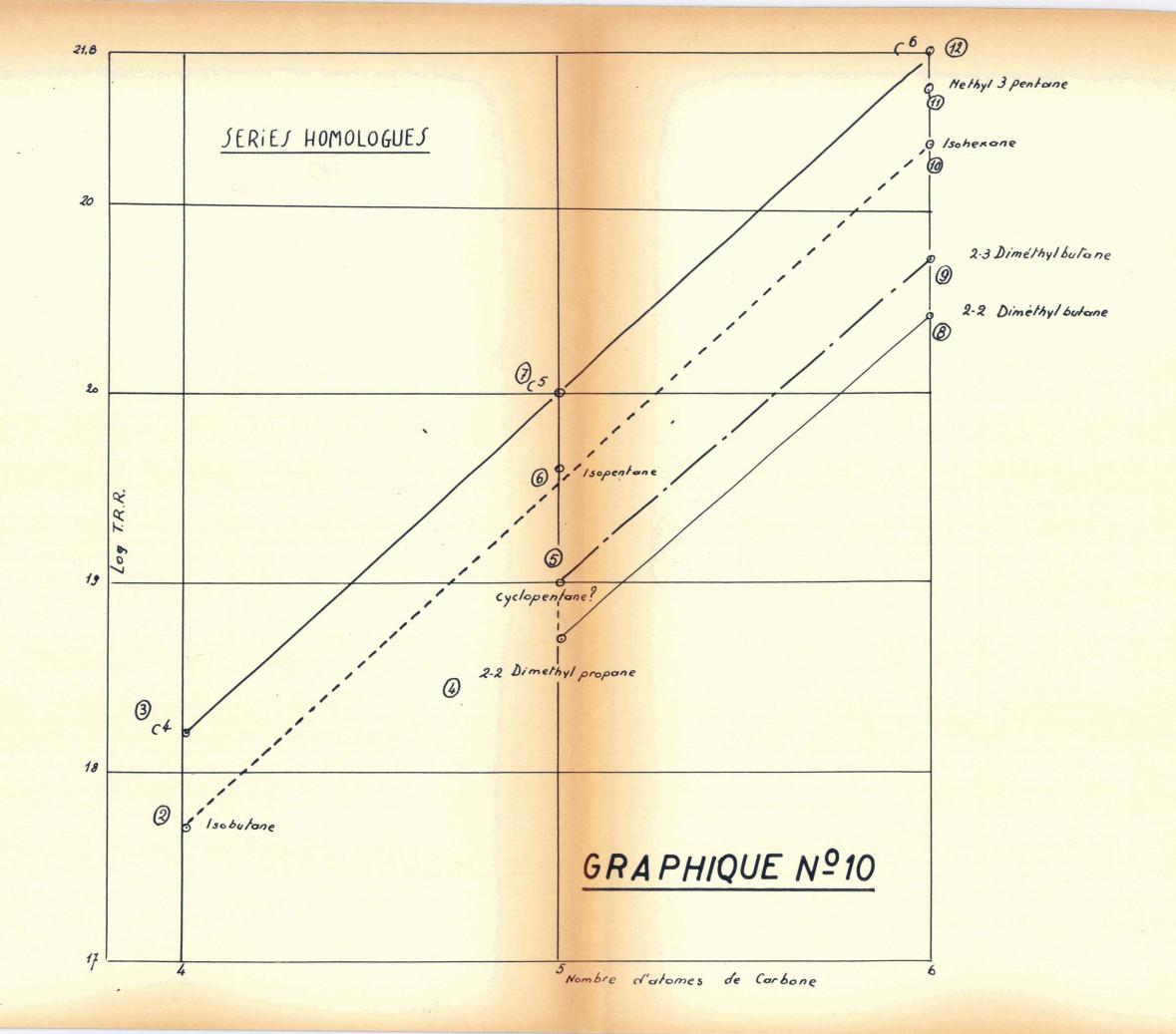
Nonane N. : I,72

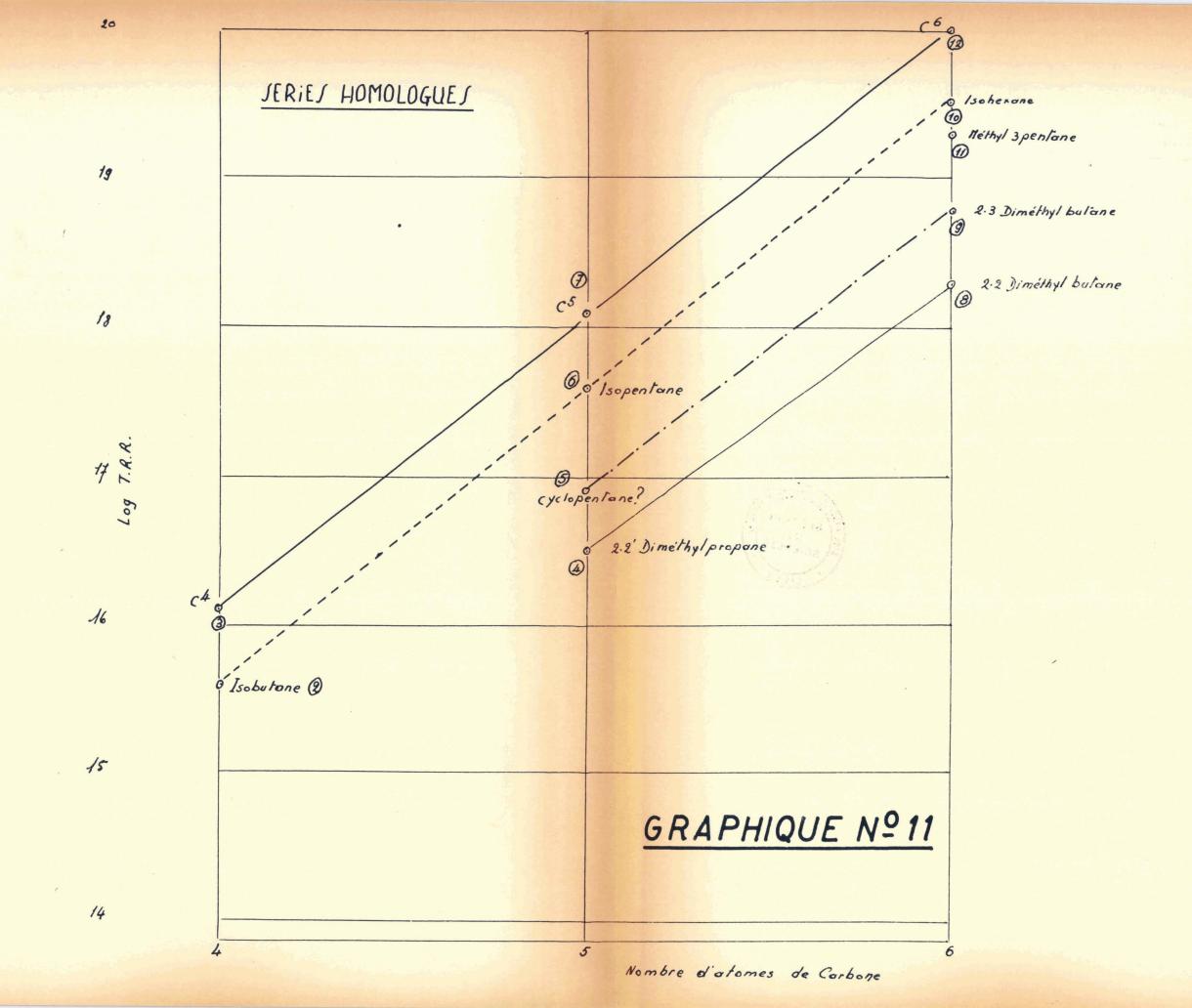
La courbe des logarithmes des temps de rétention des corps en fonction de leurs points d'ébullition (graph.9) montre la différenciation nette donnée par la colonne entre les alcanes et les alcènes.

## 2- Conclusions:

La phase BB' Oxydiproprionitrile sépare avantageusement les aliphatiques des aromatiques mais ne peut convenir que jusqu'au C9.

La discrimination entre alcanes et alcènes est réalisée mais le fait d'être limité en étalons oléfiniques ne permet pas ici d'exploiter fructueusement ces résultats.





## D. Identification des paraffines ramifiées.

Selon l'Inichar (I9), la position des pics intercalaires entre deux alcanes homologues ne se présente pas de façon quelconque. Chaque pic représentant une paraffine normale est précédée d'un groupe de plusieurs pics mineurs se reproduisant avec une périodicité régulière pour suggérer la présence probable de plusieurs séries homologues (I9).

On sait que dans une série homologue, le logarithme des temps de rétention est une fonction linéaire du nombre d'atomes de carbone. Dans le cas d'un mélange constitué de termes appartenant à différentes séries homologues, la représentation graphique des logarithmes des temps de rétention, en fonction du nombre d'atomes de carbone donne lieu à une série de droites parallèles représentatives des diverses séries en présence.

Une essence "Seca "a été analysée afin de révéler les séries homologues des paraffines en C5 et C6.

La présence de pics intercalaires a pu de ce fait être élucidée (Graph.IO et II).

Les phases Apiezon L. et Silicone D.C. ont servi à ce travail.

## I - Etude d'une essence " SECA " sur Apiezon L.

Phase stationnaire Apiezon L. 20 %

Support : Type Sil-O-Cel lavé à l'eau régale.

Dimension: 30/60 Mesh.

Colonne: type colonne conventionnelle.

Dimensions : Longueur : 6 mètres

Diamètre : 4 mm.

Température opérationnelle : IOO°C.

Détection : Conductibilité thermique.

Fils de tungstène

Longueur : IO cm, Résistance : 30 Ohms.

Gaz vecteur : Helium 50cc/min.

Quantité injectée : 2 à 5 microlitres.

Le tableau III rassemble les résultats.

T.R mm	T.R.R.	Log. T.R.R		Corps
I6	0,47	I,68	I	?
20	0,59	I,77	2	Isobutane
22,5	0,66	I,82	3	Butane
25	0,74	I,87	4	2,2_Diméthylpropane
27	0,79	I,90	5	Cyclopentane
3I	0,91	I,96	6	Isopentane
34	I,-	2,-	7	Pentane
37,5	I,IO	2,04	8	2,2-Diméthylbutane
40	I,I8	2,07	9	2,3-Diméthylbutane
45,5	I,34	2,13	IO	Isohexane
48,5	I,43	2,16	II	3 -Méthylpentane
52	I,53	2,18	I2	Hexane



## 2- Etude d'une essence " Seca " sur Silicone D.C.

Conditions opératoires.

Phase stationnaire : Silicone D.C. 20 %.

Support : Type : Sil-O-Cel lavé à l'eau régale.

Dimensions: 30/60 Mesh.

Colonne: Type: Colonne conventionnelle.

Dimensions : longueur : 6 mètres.

diamètre : 4 mm .

Température opérationnelle : IOO°.

Détection : Conductibilité thermique. Fils de Platine.

Longueur IO cms. Résistance : 30 Ohms.

Gaz vecteur : Hélium 50 cc/min.

Quantité injectée : 2 à 5 microlitres.

Le tableau IV rassemble les résultats.

T.R.mm	T.R.R.	Log. T.R.R.	Corps
I4 I8 20,5	0,28 0,36 0,4I	I,36 I,56 I,6I	I ? 2 Isobutane 3 Butane N
22,5 24,5 29 32	0,45 0,49 0,58	I,65 I,69 I,76	4 2,2-Diméthylpropane 5 Cyclopentane 6 Isopentane 7 Pentane N
34,5 37,75 43	0,64 0,69 0,76 0,86	I,8I I,83 I,88	8 2,2_Diméthylbutane 9 2,3_Diméthylbutane 10 -
46,25 60	0,93 I,-	I,93 I,97 2,-	II - I2 Hexane N.

E. Application de la chromatographie gazeuse à l'échelle préparative.

Les colonnes préparatives permettent la sélection de coupures serrées de mélange de composants jusqu'à ce qu'une concentration suffisante de chaque substance soit obtenue.

Une huile de lavage a été analysée dans son entièreté, puis scindée en trois coupures, lesquelles ont été ensuite soumises à la chromatographie en phase gazeuse.

I. Examen de l'huile de lavage totale sur 2

phases différentes : Bentone 34/Apiezon L et
Silicone DC.

## Conditions opératoires.

Support : type Briques de Sil-O-Cel.

Dimensions: I47/I75 microns.

Gaz vecteur : Type : Azote.

Colonne : Type conventionnel.

Dimensions : long. I,9 m;

diam. int. 4 mm.

Détection : Type F.I.D.

Température de la colonne : I68°C.

Température de la chambre de vaporisation:350°C.

Quantités injectées : 4 microlitres.

La colonne Bentone 34/Apiezon L a été choisie parce qu'elle est très sélective et qu'elle permet de détecter des traces de constituants. De plus, nous pouvions comparer la chromatographie d'une huile de lavage totale à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme à celle révélée par le système Silicone/Catharomètres.

Le tableau VI rassemble les résultats obtenus à l'aide de la phase : Bentone 34/Apiezon L. dont les proportions sont respectivement 5 et 7 % .

La phase Silicone DC a été comparée dans les mêmes conditions mais à une température de 238° sur catharomètres. Les résultats obtenus à l'aide de cette deuxième phase sont repris dans le tableau VII.

Elution sur bentone 34/Apiezon L de l'huile de lavage totale

Tableau VI.

PIC n°I	T.R.	T.R.R	P.Eb. Consti- tuants Etalons	tuants	Constituants étalonnés	Constituants relevés d'après P.Eb.du graph.
1234567891113111111222222222333333333334 0123456789012345678901234567890	2 4 5 5 7 8 9 9 0 5 5 7 8 9 9 0 5 5 7 8 9 9 0 5 5 7 8 9 9 0 5 5 7 8 9 9 0 5 5 7 8 8 8 8 8 0 0 8 8 15 17 18 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	0,15 0,17 0,19 0,24 0,28 0,34 0,42 0,47 0,49	217,9 241 244,7 255	80,I IIO I33 I38 I47 I552 I83 I203 2214 257 262 265 271 284 288 294 297 299 290 305 307 312		Benzène Toluène  Xylène  Xylène  Triméthylbenzène Indène Ethylbenzène Propylxylène Méthylindène  Ethylnaphtaline 2-7 Diméthylnapht I-3 " I-2 " 2-3 "  Triméthylnaphtaline "

Tableau VII.

Elution sur Silicone DC de l'huile de lavage totale.

Pic nº	T.R.	T.R.R	Etalon	P.Eb.des Consti- tuants d'après graph. Log. T.R.R.	Constituants Etalons	Constituants relevés d'après P.Eb/Log.T.R.R.
I	39	0,29	And the second s	167,8		Iseudocumène
2	45	0,33	I83,I		Indène	
3	49	0,36		I90		Méthylindène
4	57	0,42		207		Durène
5	62	0,46	217,9		Naphtaline	
6	73	0,54	And the sand			Diméthylindènes
7	74	0,55	-			11
8	81,5	0,61	24I		.Méthylnapht.	1
9	84	0,62	244,6		.Méthylnapht.	
IO	98	0,71	254,9		Diphényle	9
II	107,5	0,80	-			Diméthylnapht.
I2	IIO	0,82	a disconnection			11
I3	I24	0,92				I-2 Diméthylnapht.
I4	I34,5		276,9		Acénaphtène	
I5	I45,5		285,I		Oxyde de Diphényle	
16	I57,5					Triméthylnapht.
17	I74	I,29	247,9		Fluorène	
I8	I84	I,37		303		Méthyloxyde de dyphényle
I9	I95	I,45		310	,	Dihydroanthracène
20	232	I,72	and the second s	322		
21	250	I,86	The state of the s	329		Benzothionaphtène
22	270	2,		335		5-6 Benzothionaph-
23	290	2,16	340,7		Phénanthrène + Anthracène.	WE INTER
a programme	10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 1				All vill acelle.	SECTION OF THE PROPERTY OF THE

# 2- Scindement de l'huile de lavage en sous-fractions

En appliquant la chromatographie gazeuse à l'échelle préparative, le but poursuivi est de scinder une huile en sous-fractions.

Ces différentes coupures, par suite d'une concentration plus importante et d'un domaine d'ébullition plus restreint, nous permettront une identification plus aisée des constituants.

## Conditions opératoires :

Phase: type Silicone E.30I.20 %

Support : type : Briques de Sil-O-Cel.

Dimension: 295 à 589 microns

Gaz vecteur : Type : hydrogène.

débit : 250 M3/min.

Colonne : Type : assemblage en forme de

trombonne ( 4 éléments en

pyrex )

Dimensions : long 4 m.

Diam. int. II mm.

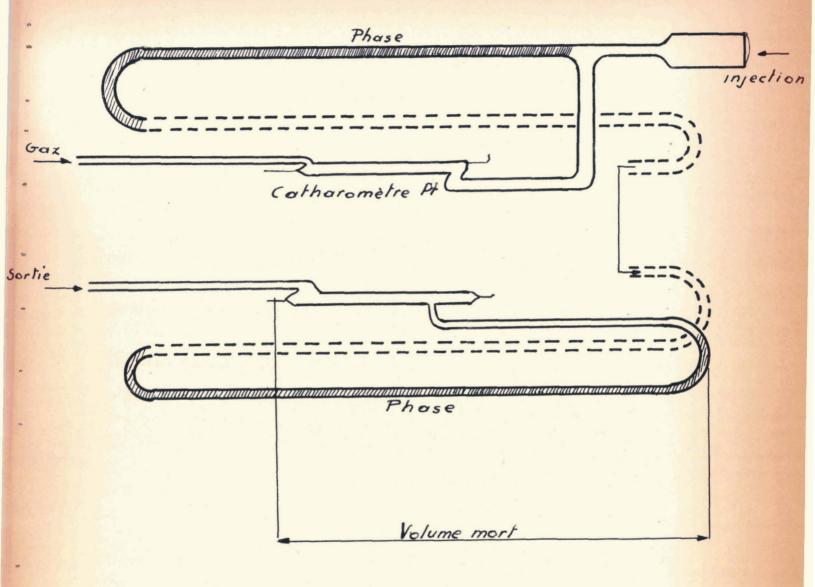
Détection : type : Conductivité thermiques.

dimension : filaments de Platine

de IO cm de long.

To de la colonne : 220°C

Injections: 70 microlitres à I/4 cm3



# SCHEMA Nº1 DE LA

COLONNE



Au delà d'une injection d'I/4 cm3, la colonne s'engorge, ce qui se traduit par des épaulements de pics. Ces derniers n'augmentent plus proportionnellement en fonction de la quantité injectée.

#### SCHEMA DE LA COLONNE.

Lors de la mise en régime de la colonne, dès que la température de 240°C était atteinte, nous avons remarqué des vapeurs blanches sortant de la colonne, fait que nous avons supposé dû à une élution de phase provoquée par un point chaud du thermostat.

En réalité, il s'agissait de corps lourds restant dans la colonne provenent d'essais antérieurs d'orientation.

Pour la mise au point, nous avons choisi l'huile de lavage s'étalant sur une gamme de points d'ébullition des divers composants de I80 à 340°C.

Nous nous sommes proposé de piéger deux zones, afin de vérifier si le système pouvait capter sélectivement certains constituants dans une huile donnée.

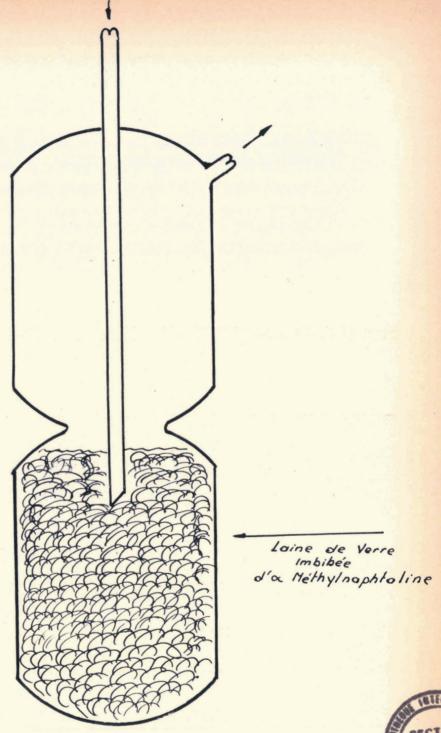
Iº La zone des diméthylnaphtalines : piège nºI. 2º La zone Acénaphtène/oxyde de diphényle : piège n°2:

Les parties s'étalant de la Naphtaline au Diphényle et de l'Oxyde de Diphényle au Fluorène ont été réunies dans le piège n° 3.

Le tableau V rassemble les résultats.

Composants	%	Pièges n°
Naphtaline ? .méthylnaphtaline .méthylnaphtaline Diphényle	23,60 2,94 II,73 7,03 6,I9	
Diméthylnapthalines ?	4,I5 2,76	piège n° I piège n° 3
Acénaphtène Oxyde de Diphényle	I6,63 I4,90	piège n° 2
Fluorène	10,06	







SCHEMA Nº2

Nous avons repris le principe d'un piège relevé dans la littérature (20). Garni de laine de verre imbibé d' Méthylnapthtaline pour absorber les constituants, le piège est placé en bout de colonne et retiré immédiatement après passage de la zone désirée.

Nombre d'injections d'huile de lavage : I2.

Nombre de piegeages : Zone I : I2

Zone 2 : I2

Zone 3 : 4.

Les pièges ont été placés dans un bain de glace pour plus de sécurité.

Les pièges sont lavés au chlorure de méthylène.

A la suite de ces manipulations, nous nous sommes trouvés en présence des sous-fractions suivantes :

- <u>Piège n° I</u>: sous-fraction n° I: a)Diméthylnaphtaline en solution dans l'

  Méthylnaphtaline.
  - b)Lavage du piège n° I au Chlorure de méthylène.
- <u>Piège n° 2</u>: sous-fraction n° 2: Acénaphtène/Oxyde de Diphényle en solution dans l' Méthylnaphtaline et chlorure de méthylène.
- Piège n° 3: sous-fraction n° 3: Huile de lavage (Acénaphtène/oxyde de diphényle diméthylnaphtalines)
  en solution dans l'
  Méthylnaphtaline et
  chlorure de méthylène.
  - 3- Examen chromatographique des différentes sous-fractions piégées.

Les sous-fractions piégées ont été analysées dans les conditions suivantes :

Phase: Bentone 34/Apiezon L.

% 5 **7** 

Support: Sil-O-Cel I47-I75 microns.

Gaz vecteur : Azote I kg/cm2

Colonne: I,9 m; diam.int. 4 mm

Détection : F.I.D.

T°: colonne I55°C, chambre de vaporisation: 350°C.

Injections: 8 microlitres.

Les tableaux VIII, IX et X rassemblent les

résultats.

### TABLEAU VIII.

Sous-fraction n° I: a)

Pic n° col. pré- para- tive	Pic n° col. ana- lyti- que	T.R.	T.R.R.	Constituants	Remarques
I 2 3 4 5 6 7 8 9 IO	19 20 - 21 - 22 23 24 25	48 55 60 62 65,5 69 71 78 81 88	I I,I4 I,25 I,29 I,35 I,44 I,48 I,62 I,69 I,83	I,3 "	impuretés et méthylnapht



b) il n'y a que des traces de constituants dans la solution de lavage.

Ces traces sont inappréciables.

TABLEAU IX

Sous-fraction nº 2

Pic n° colon- ne prépa- rati- ve.	onoly	T.R.	T.R.R.	Constituants
I 2 3 4 5	I9 22 25 26 27	I6,25 68,5 77,5 9I II6,25	I, I,48 I,68 I,97 2,5I	CH <sub>2</sub> CL <sub>2</sub> Méthylnaphtaline ? Acénaphtène Oxyde de diphényle



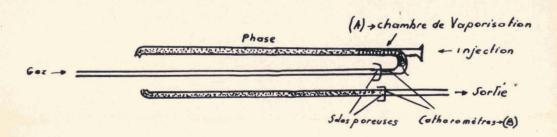
TABLEAU X.

Sous-fraction no 3.

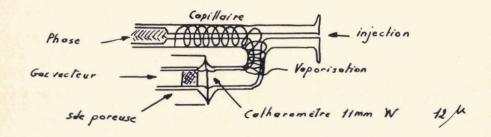
Pic n° colonne prépa- rative	Pic n° colonne analy- tique	T.R.	T.R.R.	Constituants
	-		******************	
I				CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
2	6,7	7,5	0,16	Xylène
3	9	IO	0,22	Xylène
4	IO	I2	0,26	Triméthylbenzène ?
5	11	I3,25	0,29	Indène
6	-	I4,25	0,31	?
7	I2	I5,75	0,34	Ethylxylène
8	-	I7	0,37	?
9	I3	20,5	0,41	Propylxylène ?
IO	I7	28	0,61	Nahptaline
II	-	37	0,80	-
12	I8	43,25	0,94	Méthyln <b>apht</b> aline
I3	I9	46,25	I	Méthylnaphtaline
I4	20	54	I,I7	Diphényle
I5		56	I,2I	?
I6	21	6I	I,32	Ethylnaphtaline
I7	-	92	I,99	?
I8	28	II6	2,51	?
I9	30	I55	3,35	Triméthylnaphtaline
20	3I	I60	3,46	?



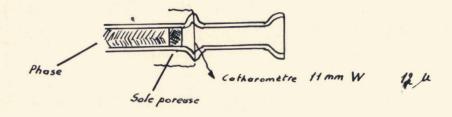
# COLONNE PREPARATIVE



## A. Chambre de vaporisation



# B. Détection: fils de W. transversaux



SCHEMA Nº 3



#### 4. Conclusions .

Nous avons obtenu 40 pics sur l'huile de lavage totale chromatographiée sur Bentone 34/Apiezon L. et 23 seulement sur la phase Silicone DC.

Ces résultats appuient le choix d'un détecteur à ionisation de flamme, parce que très sélectif qualitativement. Cependant ce mode de détection ne nous a pas offert
suffisamment de reproductibilité du point de vue quantitatif.
Nous ne l'avons pas utilisé pour la suite de nos travaux.

La colonne préparative nous a permis de couper l'huile de lavage du goudron en différentes fractions suivant les caractères des constituants présents dans l'échantillon. Les fractions dont les représentants sont en faible pourcentage dans l'huile de lavage totale sont, par suite de leur isolement par piègeages répétés, plus accessibles à l'analyse chromatographique.

La colonne préparative employée a été améliorée au point de vue sélectivité, sensibilité, diminution du volume mort.

- a) <u>sélectivité</u>: La colonne a été rendue sélective en admettant en tête une chambre de vaporisation permettant outre l'introduction d'une plus grande quantité d'échantillon, de vaporiser instantanément les constituants.
- b) <u>Sensibilité</u>: La sensibilité a été accrue en remplaçant les Catharomètres de platine par des fils de Tungstène (long. 5 cm).

c) <u>Volume mort</u>: Le volume mort de la colonne a été diminué entre autre modification en disposant originalement les filaments de Tungstène transversalement.

La colonne ainsi modifiée permet l'introduction de quantités plus grandes d'échantillons : 3/4 de Cm<sup>3</sup>.

Les résultats sont tels que ce dernier dispositif, malgré sa section 4 fois plus grande, offre plus d'avantages que les colonnes classiques de 4mm de diamètre intérieur, réputées comme très sélectives.

## § 2 - Examen des fractions acides.

Sassemberg et Wrabetz (2I) recommandent le di-ester de l'acide phtalique 3,3,5 - triméthylcyclohexanol, phase idéale, selon les auteurs pour séparer complètement un mélange de tous les crésols isomères, les xylénols et l'O.Ethylphénol.

Une seconde phase, le Triméthylolpropanetripelargonate a été également étudiée dans le même but. Cette phase nous a été recommandée par la firme Perkin Elmer.

A. Essais sur le Di-ester de l'acide phtalique du 3,3,5 - triméthylcyclohexanol.

Le tableau XI reprend les conditions opératoires pour une série d'essais effectuée sur un mélange synthétique s'étendant du phénol au I,3,4 - xylénol.

Le tableau XII donne les détails des valeurs obtenues à la suite d'un essai sur ce mélange synthétique.

Le tableau XIII relève l'ensemble des temps de rétention relatifs individuels obtenus à la suite de 20 analyses sur ce mélange synthétique.

Le mélange de huit constituants purs a été séparé en huit fractions.

Cependant les temps de rétention obtenus diffèrent suivant que la phase était traitée ou non par I%  $\rm H_3$   $\rm PO_4$ .

Si l'on compare les résultats trouvés par Sassemberg et Wrabetz (colonne 2I), on remarque une légère différence avec nos temps de rétention relatifs.

## TABLEAU XI .

Es- sais n°	st st	a- on	Sup- port Sil-O Cel Dinen sion	. ne	9	Tem rati	ch.	ti Ty- pe	on - Fi-	ve Ty-	AZ cteur Débit cc/	in-	33 33 44 44	tes se en- re-	Nbre corps in- jec- .tés	Pics élu- és
I 2 3 4 5 6 7 8 9 10 II 2 I3 I4 I5 I6 I7 I8 I9	Experimental wheely thouse	T5 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11	80 mesh "	I,5m I,2m " " " " " " " " " " " " " "	11 11 11 11 11 11 11	I30°	11 11 11 11 11 11 11 11	11	deraphiere h. 30	H <sub>2</sub> "" " H <sub>e</sub> H <sub>2</sub> "" " " H <sub>e</sub> H <sub>2</sub> "" " " " " " " " " " " " " " " " " "	I00 I50 250 I20 I75 "I00 7I I20 I20 I20 I20 I50	3 " " 8 " 10 8 2 " " 5 " 6 4 2 2 " " " " "	9 I0 9 9		4 4 4 6 6 8 8 4 4 6 6 6 8 3 7 6 4 4 4	4 4 4 5 5 8 8 3 3 4 4 4 6 3 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4
20	-	11	1	11	**	TT	11	11		The state of the s	11	## P1	8	1	8	8

TABLEAU XII.

Constituants	T.R. mm	T.R.R.
Phénol O.Crésol P.Crésol M.Crésol I,2,4-Xylénol I,2,5-Xylénol I,3,5-Xylénol I,3,4-Xylénol	67,5 91,5 123,5 129 165,5 173 255,5 285,5	0,74 I, I,36 I,42 I,82 I,90 2,8I 3,I4

TABLEAU XIII.

Constituants	I	2	3	4	5	6	7	8	9
Phénol O.Crésol	0,74 I,-	0,74 T.=	0,74 I,-	'		0,75	0,73	0,74	0,73 l,-
P.Crésol M.Crésol	1,35	1,34 1,40	1,37 1,43	1,35	1,31	1,32 1,40	1,29 1,37	_	-
1,2,4-Xylé- nol		And the state of t	-	1,81	·	1,77	1,74		_
1,2,5- id. 1,3,5- id.	_	_	-	_	-	1,81 2,60	1,76 2,56	-	-
1,3,4- id.		-	-	-		2,92	2,83	_	-

	10	11	12	13	14	<b>1</b> 5	16	17	18
Phénol O.Crésol P.Crésol M.Crésol	0,76	0,77 1,- -	- 1,- - -	0,75 1,- -	- 1,- 1,30 1,39	_	0,75	0,73 1,- 1,45 1,53	1,- 1,45

Constituants	19	20	21	
Phénol O.Crésol P.Crésol M.Crésol I,2,4-Xylénol I,2,5-Xylénol 1,3,5-Xylénol 1,3,4-Xylénol	0,73 1,- 1,39 1,49	0,74 1,- 1,36 1,42 1,82 1,90 2,81 3,14	0,75 1,- 1,26 1,37 1,74 1,83 2,51 2,77	

B- Essais sur le triméthylolpropanetripelargonate.

TABLEAU XIV : conditions opératoires.

Essais	ph.Stat.	Support		Colonne		Température	
Ио	%	Туре	Dim.	Туре	Dim.	Colonne	Chambre de vap.
1	I5 %		60/I00 meshs	2170NNOS/20NNOS	I,2m lg 4mm Ø	I58 °	350°
2		7=2-0	-	. N. C	-	I62 °	90
3	<b></b>	)-C	-	Ş	-	160°	that all agent
4		~_1		è	-	_	
5	<del></del>	\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\		7.3.74			
6	-		-	3		-	
	Š				,		

Essais	Détect	ion	Gaz Vect		teur Quantités		vit. entr.	Corps	Pics
n°	Туре	Fila- ments	Туре	Débit cc/ <sub>min</sub> .		lité	du pa-	in- jec- tés	élu <b>é</b>
1 2 3 4 5	ctivité Historique	TUNG STENE	He H <sub>2</sub>	50 - 70 -	l microli- tre -	8 1 1	1 2	9 9 9 9	7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7
6	endictiv	202	-	-	-	-	1	9	7

## TABLEAU XV : Etalons.

Phénel

O.Crésol

P.Crésol

M.Crésol

I-2-4 Xylénol

I-2-5 Xylénol

I-3-5 Xylénol

I-3-4 Xylén•1

Pseudocuménol

TABLEAU XVI : Temps de rétention relatifs des Phénols.

Essais	1	2	3	4	5	6
Phénol O.Crésol P,M Crésol I,2,4 et I,2,5 Xylénol I,3,5 -Xylénol I,3,4 -Xylénol Pseudocuménol	1,- 1,30 1,67 2,19 2,78 3,18 4,-	1,- 1,32 1,70 2,26 2,85 3,28 4,4	1,- 1,30 1,67 2,20 2,78 3,17 3,95	1,- 1,3I 1,66 2,17 2,75 3,13 3,94	1,- 1,30 1,66 2,17 2,74 3,14 3,93	1,- 1,30 1,66 2,16 2,74 3,12 3,91



Ce tableau montre que le mélange des 9 phénols est séparé en 7 fractions. Les M.P. Crésols sont élués sans être séparés, de même le I,2,4-Xylénol et le I,2,5-Xylénol.

L'emploi d'Hélium ou d'hydrogène comme gaz porteur semble indifférent.

Si l'on étudie à présent un mélange industriel de phénols de goudron, la phase reste efficace, ce qui se vérifie d'après les pics symétriques et pointus que l'on a obtenus.

Cette dernière constatation n'a pu être vérifiée avec la phase : triméthylcyclohexanol. Nous avons retenu par conséquent le trimethylolpanetripelargonate comme phase stationnaire efficace pour la séparation des phénols du goudron dans le présent travail.

- C- Application sur un " Xylénol Polonais "
- a) Conditions opératoires identiques à l'exception de : température de colonne : I62°C.
  Gaz porteur : Hé 50 CC/min.
  Phase stationnaire : triméthylpelargonate

Le TABLEAU XVII rassemble les résultats.

Constituants	T.R.	T,R,R.		
Phénol O-Crésol P-Crésol M-Crésol I,2,4 - Xylénol I,2,5 - Xylénol I,3,5 - Xylénol I,3,4 - Xylénol Pseudocuménol	80,5 105 133,5 133,5 171,5 271,5 236,5 266,5 353,5	1,- 1,30 1,66 1,66 2,13 2,13 2,83 3,35 4,38		



b) Conditions opératoires identiques à l'exception de :
 Température de colonne : I58°C.
 Gaz porteur : H2 : 50 cc/min.
 Phase stationnaire : triméthylpelargonate

Le TABLEAU XVIII rassemble les résultats

Constituants	т.к.	T.R.R.
Phénol O-Crésol P-Crésol M-Crésol I,2,4 -Xylénol I,2,5 -Xylénol I,3,5 -Xylénol I,3,4 -Xylénol Pseudocuménol	80,5 105,5 139,5 139,5 174,5 174,5 232 265 357	1,- 1,31 1,73 1,73 2,16 2,16 2,16 2,38 3,29 4,43



# CHAPITRE II: ETUDE D'UN GOUDRON RESULTANT DE LA CARBONISATION A BASSE TEMPERATURE EN LIT FLUIDISE DU CHARBON D'HOUTHAELEN ( veine I6)

#### § 1 - Prétraitement du goudron.

Le goudron examiné au cours de ce travail provient du Laboratoire de Recherches de la Carbonisation Centrale de Tertre. Il est obtenu à partir d'un charbon en provenance de la veine I6 du Siège de Houthaelen (Campine, Belgique). L'indice de matières volatiles sur charbon brut se situe aux environs de 31 %.

La carbonisation est réalisée entre 3' 520° en lit fluidisé.

Les installations de récolte séparent les sous-produits liquides et gazeux.

La fraction liquide appelée " goudron naissant brut " représente 7,33 % ( 73,3 kilogs/Tonne) du charbon. Le tableau XIX ressemble les rendements pondéraux.

L'opération de fractionnement ainsi que la séparation en huiles neutres, acides et basiques a été réalisée suivant le schéma général n° I.

## A- Isolement du goudron brut.

Pour récupérer le goudron naissant de l'installation de carbonisation, il est nécessaire de le solubiliser au chlorure de méthylène par rinçage des divers éléments de l'appareillage utilisé. Le goudron ainsi traité est filtré de façon à retenir les fines particules de coke ou de charbon entrainées. Ce résidu est soumis à l'extracteur Soxhlet. La solution ainsi obtenue est ajoutée au filtrat de la séparation précédente.

## B- Séparation du brai.

Le goudron brut est traité dans un évaporateur rotatif afin de séparer les huiles du brai. Cette opération s'effectue en élevant progressivement la température à la pression ordinaire jusque 250° sous atmosphère d'azote. Lorsque cette température est atteinte, une pression absolue de 50 mm de mercure est appliquée ce qui équivaut d'après les diagrammes de conversion de Beale (23) à une température de 360° sous pression atmosphérique.

TABLEAU XIX: rendement en goudron naissant de

la Carbonisation :

73,3 kg goudron/tonne charbon.

Poids charbon traité : 26.625 gr.

Poids goudron brut : I.953 gr.

Rendement : 1953 x I.000 = 73,3 kg goudron/
T.Charbon

TABLEAU XX : bilan de la distillation (évaporateur rotatif).

FRACTIONS	Poids grs	Rendements kg/T	%
Goudron brut	I953	73,3	IOO
Brai	8I4,5	30,6	4I,7
Huiles	II38,5	42,7	58,3

## C- Distillation fractionnée.

Les huiles sont fractionnées suivant le schéma n° I . L'appareillage en plus de son équipement classique est pourvu d'un dispositif permettant un entrainement gazeux.

Le tablezu XXI rassemble les résultats de la distillation.

Poids des huiles o	de départ : II38,5	gr.
Fractions	Poids gr	% 
50 - I20° I20 - I80° I80 - 250° 250 - 280° non distillé + pertes	I76,2 270,0 250,6 I88,0 253,7	I5,5 23,7 22,0 I6,5 22,3



Le <u>tableau XXII</u> rassemble les résultats apportés au goudron brut.

( brai compris )

Poids du goudron d	le départ : 1953	gr
Fractions	Poids gr	%
50 - I20° I20 - I80° I80 - 250° 250 - 280° non distillé + pertes brai	176,2 270,0 250,6 188,0 253,7	9,0 I3,9 I2,8 9,6 I3 4I,7



#### D- Extractions acides et basiques.

Les fractions obtenues sont libérées de leurs constituants acides et basiques.

La méthode généralement utilisée pour obtenir les acides contenus dans une huile est l'extarction à l'aide d'une solution de soude à IO % .

L'huile est agitée dans une boule à décanter avec une quantité suffisante de soude à IO % saturée de Na Cl. Après la séparation de la fraction acide, l'opération est répétée à deux reprises différentes en ajoutant successivement une quantité de réactif alcalin.

Les solutions alcalines de déphénolage décantées sont lavées à l'éther pour éliminer les huiles neutres pouvant subsister dans les phénates ; les phénols sont libérés des phénates par l'acide chlorhydrique jusqu'à  $P_{\rm H}$   $\stackrel{<}{\sim}$  2 et décantée par la suite.

Les solutions de chlorure de sodium résultant de l'acidification sont lavées à l'éther à trois reprises pour récupérer les corps acides éventuellement dispersés.

Les produits ainsi obtenus sont alors rassemblés et séchés sur du sulfate de sodium anhydre et ensuite filtrés. Le filtre est lavé à l'éther et par évaporation de ce dernier les phénols sont isolés. La séparation des bases est réalisée et répétée au moyen d'acide chlorhydrique à IO%. La solution acide est lavée à l'éther afin de récupérer les huiles entrainées. Les bases sont séparées de la solution acide par ajustement du P<sub>H</sub> > I2 au moyen de potasse concentrée. L'extraction est faite à l'éther. La solution étherée est séchée sur du sulfate de sodium anhydre et ensuite filtrée. Le filtre est lavé à l'éther et par évaporation de ce dernier du filtre et on obtient les bases.

SECTION

SCIENCES

Ventilation des corps acides et basiques des diverses fractions.

Tableau XXIII : fraction (50-I20°) poids en gr. I76,2

Fractions	Poids gr	% en pds
Acide	96	54,5
Basique	6,3	3,6
Neutre	73,8	4I,9

Tableau XXIV : fraction ( I20-I80°) poids en gr. 270

Fractions	Poids gr	%
Acide	91,8	34
Basique	2,7	1
Neutre	175,5	65

Tableau XXV: fraction ( I80-250°) poids en gr. 250,6

Fractions	Poids gr	%
Acide	46 <b>,</b> I	I8 <b>,</b> 4
Basique	I6 <b>,</b> 0	6 <b>°,</b> 4
Neutre	I88 <b>,</b> 5	75 <b>;</b> 2

## E- Chromatographie d'adsorption sur gel de silice : (Méthode F.I.A.)

Par la méthode F.I.A. (IO) les hydrocarbures saturés, les oléfines et les aromatiques additionnés de colorants fluorescents, se séparent chromatographiquement dans une colonne capillaire ad hoc remplie de gel de silice activé.

Les indicateurs fluorescents (xx): mélange de Soudan III, d'un colorant traceur des oléfines et d'un colorant traceur des aromatiques, sont adsorbés sur le gel de silice (xxx) et cheminent le long de la colonne avec les hydrocarbures spécifiques auxquels ils sont accordés.

Lorsque l'entièreté de la prise d'essai est parvenue dans la partie " analyseur " de la colonne, on note des séparations selon des longueurs visibles à la

<sup>(</sup>x): F.I.A. = Fluorescent Indicator Adsoprtion.

<sup>(</sup>xx): en provenance : Patent Chemicals Inc.333, Mc Lean Bd.
Patterson 4, N.J.

<sup>(</sup>xxx): en provenance: Davison Chemical Corp.
Baltimore 3, Id.

lumière U.V., mesurables et transformables en volume, puis en pourcents et enfin en poids des trois familles d'hydrocarbures présents.

La méthode F.I.A. a été appliquée à l'échelle préparative en utilisant des colonnes permettant de traiter des prises d'échantillon de IOcc. A l'exception des dimensions des colonnes, le mode opératoire est identique à celui qui est suivi lors des déterminations analytiques.

Le <u>tableau XXVI</u> reprend le bilan pondéral établi par la méthode F.I.A. de deux des fractions neutres du goudron.

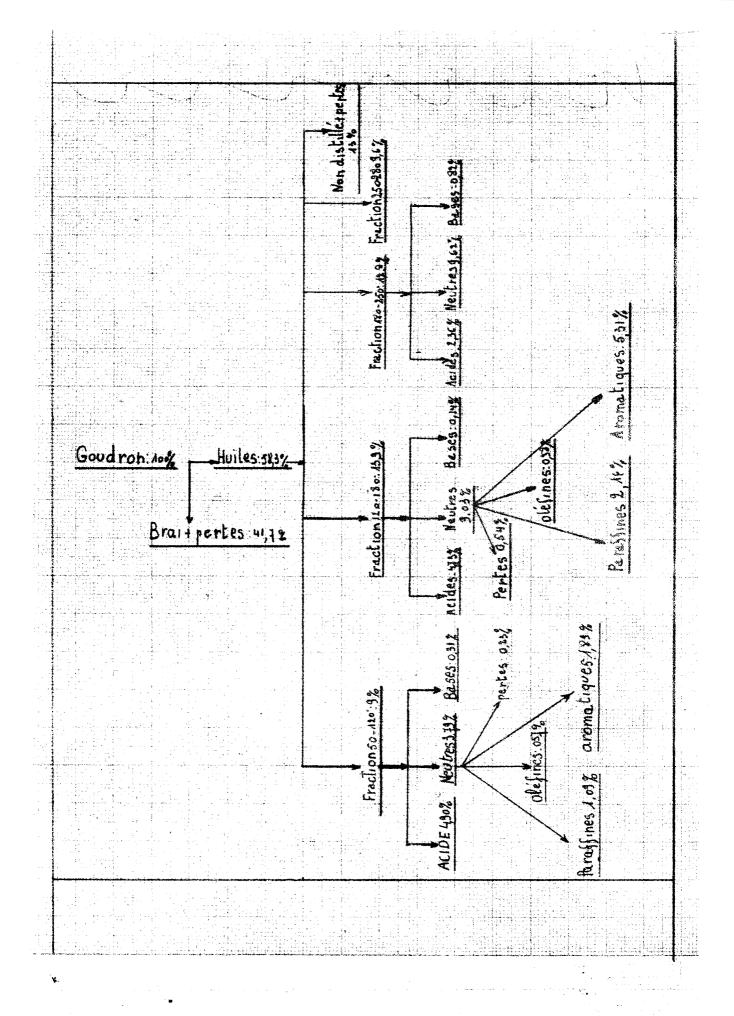
Le tableau XXVII récapitule les pourcentages en poids rapportés au goudron des différentes fractions isolées et traitées

<u>Tableau XXVI</u>: bilan de la séparation par la méthode F.I.A.

FRACTION 50-120 NEUTRE			FRACTION 120-180° NEUTRE			
POIDS : I,745 gr			POIDS : I,92I gr			
Hydrocarbures	Poids gr	%	Hydrocarbures Poids gr			
paraffiniques oléfiniques aromatiques pertes	0,505 0,266 0,869 0,I05	28,9 15,2 49,9 6,0	paraffiniques oléfiniques aromatiques pertes	0,46I 0,209 I,I35 0,II6	24,0 IO,9 59,I 6,0	

Tableau XXVII : bilan exprimé par rapport au goudron.

FRACTION 50-120° NEUTRE			FRACTION I20-180° NEUTRE			
POIDS : 73,8 gr			POIDS : 175,5 gr			
Hydrocarbures Poids % gr			Hydrocarbures Poids gr			
paraffiniques oléfiniques aromatiques pertes	2I,34 II,22 36,85 4,42	I,09 0,57 I,89 0,23	oléfiniques aromatiques pertes	42,I2 I9,I3 I03,72 I0,53	2,I6 0,98 5,3I 0,54 8,99	



§ 2 - Analyse chromatographique de la fraction 50-I20° neutre

Synthèse des résultats

CONSTITUANTS	Procé- dés d'iden- tifica- tion	% paraf- fines = IOO	% fract. neutre 50-120° = 100	% fract. totale 50-I209 = I00	totales	% goudron = IOO
Al paraffines normales.  pentane hexane heptane octane nonane décane undécane dodécane tridécane tétredécane pentadécane hexadécane	E (I)	0,I 0,I 0,I 0,2 I,0 3,4 8,8 I7,4 I7,1 8,6 3,7	0,029 0,029 0,029 0,058 0,983 2,983 2,942 2,485 I,069	0,012 0,012 0,012 0,012 0,024 0,121 0,412 1,066 2,107 2,071 1,041 0,448	0,0019 0,0019 0,0019 0,0019 0,0037 0,0188 0,0639 0,1652 0,3210 0,1614 0,0694	0,0011 0,0011 0,0011 0,0011 0,0022 0,0110 0,0373 0,0963 0,1904 0,1871 0,0941 0,0405
A <sub>2</sub> paraffines ramifiées.  méthyl-2 hexane cotane	(2)(3)		0,029 0,029 0,145 0,405 I,676 I,994 0,665	0,012 0,012 0,061 0,170 0,702 0,835 0,279	0,0019 0,0019 0,0095 0,0264 0,1088 0,1294 0,0432	0,00II 0,00II 0,0055 0,0154 0,0634 0,0754 0,0252

Méthyl-3 heptane "tétradécane pentadécane diméthyl-2,3 octane "nonane décane "undécane "dodécane "tridécane "tétradécane diméthyl-2,6 nonane	traces I,9 I, traces 0,5 I,7 4,1 3,3 I,2 0,3	0,549 0,289 0,145 0,491 1,185 0,896 0,347 0,087	0,230 0,121 0,061 0,206 0,497 0,375 0,642 0,145 0,036	0,0357 0,0188 0,0095 0,0319 0,0770 0,0581 0,0995 0,0225 0,0056	0,0208 0,0110 0,0055 0,0186 0,0449 0,0339 0,0580 0,0131 0,0033
non identifiés.  C <sub>I5</sub> N < X < C <sub>I6</sub> N	2,7	0 <b>,</b> 780	0 <b>,</b> 327	0,0507	0,0296
pertes	0,5	0,145			
	100,0	28 <b>,</b> 9			
B Composés oléfiniques oléfines normales en I  C5 C6 C7 C8 C9 CI0 CII CI2 CI3 CI4 CI5 CI6	oléfi- nes = IOO 0,3 0,6 0,5 1,8 10,3 16 15,6,6 1,7	0,046 0,046 0,092 0,076 0,076 0,578 1,566 2,432 2,280 1,003 0,258	0,019 0,019 0,039 0,032 0,070 0,242 0,656 I,019 0,955 0,420 0,108	0,0029 0,0029 0,0060 0,0050 0,0109 0,0375 0,1017 0,1579 0,1480 0,0651 0,0167	0,0017 0,0017 0,0035 0,0029 0,0064 0,0219 0,0593 0,0921 0,0863 0,0380 0,0380

iuston Se Se Selation

000017 000017 000017 000017 000017 000017 000017 000017 000017	6:00,00	5 0,0714 6 0,0161	0 0,0449	9 0,0046	57 0,0150			9 0,0227 0,0095 0,032I
00000000000000000000000000000000000000	0,002	0,122 0,027	0,0770	0,007	0,025	No. 23 Mary 2 State - Light -		0,038 0,016 0,055
00000000000000000000000000000000000000	6HO 0	0,790	0,497	0,05I	991.0	en kantalak,		0,25H 0,105 0,355
00000000000000000000000000000000000000	0,046	I,885	I,186	0,I22	0,395	I5,2		0,599 0,850 0,848
(5) (0) (0) (0) (0) (0) (0) (0) (0) (1) (1) (1) (2) (3) (4) (4) (5) (4) (5) (6) (7) (7) (7) (7) (7) (7) (7) (7) (7) (7	0	12,4 2,8	7,8	ω <b>,</b> Ο	2,6	100,0	aro- mati- que =	0 HOH
LH/TE(4	H H	المراجع والمراجع والم	i daga ah #54fafa		allenetist, i attituees			
ω.Φ. ω.	नु ह	I4 N < X < méthyl-3 tétradécène-1 I5 N < X < C I 6 N	metny1-5 tetradece- ne <x 15n<="" <="" td=""><td>C<sub>I6</sub> N &lt; X</td><td>solvant + impuretés de tête</td><td></td><td>C. Arometiques</td><td>X ? X? X ? (A)</td></x>	C <sub>I6</sub> N < X	solvant + impuretés de tête		C. Arometiques	X ? X? X ? (A)



méthylcyclopentane benzène X?(B) X? toluène diméthylcyclohexane éthylbenzène M.P. Xylènes	C <sub>R</sub> E C <sub>R</sub> E	0,I I,0 0,2 0,1 0,3 0,6 (I,0	0,050 0,499 0,100 0,050 0,150 0,299	0,02I 0,209 0,042 0,02I 0,063 0,125 0,209	0,0033 0,0324 0,0065 0,0033 0,0098 0,0194	0,0019 0,0189 0,0038 0,0019 0,0057 0,0113
O.Xylène X? (C) mésitylène pseudocumène hemimellitène hydrindène indène X? 4 éthyl O Xylène X? (D) 5 méthyl benzofurane 3-5 diethyl toluène naphtaline x-3 diméthylindène 4-7 diméthylinène X? azulène 2 méthyl napht I " X? diphényle X? (E) diméthylnaphtalines méthyldiphényle triméthylnaphtaline pertes	E EEEEE C C C C C C E E C C C C C C C C	0H222233532685533842H2 804, 100,	3,443 4,391 2,695 2,645 1,697 4,291 2,196 1,098 0,798 1,098 4,092 0,399 1,996 6,0	0,105 0,418 0,409 0,543 0,648 1,669 0,523 1,443 0,669 1,77 1,798 0,460 0,460 0,460 1,715 0,836 2,514 41,9	0,0163 0,0324 0,0648 0,0778 0,0713 0,0842 0,1004 0,1004 0,1037 0,2852 0,1750 0,1717 0,1198 0,2787 0,1426 0,0713 0,0518 0,0713 0,2658 0,0259 0,1296 0,3897	0,0095 0,0189 0,0378 0,0454 0,0416 0,0491 0,0585 0,0585 0,0605 0,0473 0,1663 0,1663 0,1663 0,16625 0,06425 0,06425 0,0416 0,0302 0,0416 0,0756 0,0756 0,2272



- (I) E : étalonnage
- (2) LH : lignes homologues
- (3) C : calcul des P.Eb. suivant la formule empirique de Greenshield et Rossini
- (4) T.E.: température d'ébullition
- (5)  $C_R$ : correspondence sur plusieurs chromatogrammes ( col.  $t^{ure}$  )
  - X ? (A) : cyclopentane ?
  - X ? (B) : diméthylcyclopentane ?
  - X ? (C) : propylbenzène ou isopropylbenzène ?
  - X ? (D) : isopropyl p.xylène ?
  - X ? (E) : oxyde de diphényle ?

## § 3 - Analyse chromatographique de la fraction I20-I80° neutre

## Synthèse des résultats.

CONSTITUANTS	Pro- cédés d'iden- tifi- cation	% paraf- fines = IOO	% fraction neutre 50-I20° = I00	% fract. totale 50-I20° = I00	% huiles totales = IOO	% gou- dron = IOC
A <sub>1</sub> - paraffines normales  hexane heptane octane nonane décane undécane dodécane tidécane tétradécane pentadécane hexadécane heptadécane octadécane nonadécane eicosane heineicosane docosane	E 11 11 11 11 11 11	traces traces traces 0,I 0,,I,7 0,,7,1,9,9,8,1 10,7,3,2,4,5	0,024 0,024 0,024 0,024 0,168 1,376 1,376 4,386 1,080 1,488 1,080	0,016 0,016 0,016 0,796 1,544 2,620 1,620 1,295 0,967	0,026 0,189 0,366 0,477 0,621	0,002 0,002 0,002 0,015 0,015 0,213 0,278 0,362 0,179 0,134 0,097

	A <sub>2</sub> - paraf	fines mifiées				,	** ****	- Additional and a second and a
	méthyl -	- 2 nonane décane undécane dodécane tridécane tétradécane heptadécane	L.H.C.	traces traces traces 0,I 0,9 2,9 2,5 I,4	0,024 0,216 0,696 0,600 0,336	0,016 0,140 0,452 0,390 0,218	0,004 0,033 0,107 0,092 0,052	0,002 0,019 0,062 0,054 0,030
	17 17 71	nonadécane eicosane	11 11	I,0 I,0	0,240	0,I56 0,I56	0,037	0,022
	; <b>'</b>	heineico- sane	11	0,6	0,144	0,094	0,022	0,013
					24,00			
	indosés :							
	diméthyl "	2,6 tridécar " pentadéc	ne cane					
	B- <u>Oléfin</u> <u>oléfin</u>	niques nes n en I.		oléfi- nes = IOO				
теритеритеритеритеритеритеритеритеритери	décène undécè dodécè tridéc tétrad pentad hexadé heptad octadé nonadé eicosè	ene ene ène écène écène écène écène cène	E.H ELH ELH ELH ELH ELH	0,II 0,,II 0,,7 0,,7 10,,3 11,6 3,1,2	0,0II 0,0II 0,0II 0,076 0,458 0,86I I,134 I,232 0,654 0,360 0,174 0,13I	0,007 0,007 0,007 0,049 0,298 0,560 0,737 0,80I 0,425 0,234 0,113 0,085	0,002 0,002 0,002 0,012 0,071 0,133 0,175 0,190 0,101 0,055 0,027 0,020	0,00I 0,00I 0,00I 0,007 0,04I 0,078 0,102 0,111 0,059 0,032 0,016 0,012

					:
1		0,0II 0,196 0,643 0,621	0,007 0,127 0,418 0,404	0,002 0,030 0,099 0,096	0,00I 0,0I7 0,058 0,056
11	3,4 2,0 I,3	0,371 0,218 0,142	0,241 0,142 0,092	0,057 0,034 0,022	0,033 0,020 0,0I3
	6,3	0,687	0,447	0,106	0,062
	6,9	0 <b>,7</b> 52	0,489	0,116	0,068
	4 <b>,</b> I	0,447	0,29I	0,069	0,040
	3,4	0,371	0,24I	0,057	0,033
	I,4	0,153	0,099	0,023	0,013
	I0,8	I,I77	0,765	0,181	0,106
- Table and the second	100,0	IO,9		ATTAC TREET TO THE TANK TO THE	
	LHCR	I,8 5,9 LHC <sub>R</sub> 5,7 3,4 2,0 I,3 6,9 4,I 3,4 I,4	I,8 0,196 0,643 0,621 3,4 0,37I 0,218 1,3 0,142 6,9 0,752 4,I 0,447 3,4 0,37I I,4 0,153 I0,8 I,177	I,8 0,196 0,127 0,418 0,418 0,621 0,404 0,241 0,241 0,142 0,092 0,092 0,447 0,291 3,4 0,371 0,241 1,4 0,153 0,099 0,765	



C- Arometiques		aroma- tiques = IOO				
X ? méthyl-3 indène X ? naphtaline éthyl-2 indène diméthyles indènes X ? Azulène méthyl-2 naphtaline méthyl-I " diphényl " 2,7 + 2,6	CR E CR ""	0,3 0,5 0,1 1,9 2,1 4,6 8	0,177 0,296 0,473 0,650 0,650 1,123 1,300 1,241 4,373 3,310 1,655	0,II5 0,I92 0,307 0,423 0,423 0,730 0,845 0,807 2,842 2,I52 I,076	0,027 0,046 0,073 0,100 0,100 0,173 0,200 0,191 0,674 0,510 0,255	0,016 0,027 0,043 0,058 0,058 0,101 0,116 0,111 0,393 0,297 0,148
diméthyl "I,6 + I,7	98	3,6	2,128	I,383	0,328	0,191
diméthyl " I,5 + I,3	11	8,6	5,083	3,304	0,783	0,456
diméthyl " 2,3 + I,4	11	10,7	6,324	4,III	0,974	0,568
diméthyl " X (A) Acénaphtène Oxyde de déphényle triméthylnaphtaline triméthylnaphtaline diméthyldiphényle fluorène X ? X (B) 2,3,6,7-tétraméthyl-	E E CR	6,5 4,3 4,5 5,7 3,9 2,9 1,0	3,546 2,660 2,54I 2,660 3,0I4 3,369 2,305 I,4I8 I,7I4 0,827 0,59I	2,305 I,729 I,652 I,729 I,959 2,190 I,498 0,922 I,II4 0,538 0,384	0,546 0,410 0,392 0,410 0,464 0,519 0,355 0,219 0,264 0,128 0,091	0,318 0,239 0,229 0,239 0,271 0,303 0,207 0,128 0,154 0,075 0,053
naphtaline 2-méthyl fluorène X ? X ? X ? dibenzothiophène	CR " CR	0,4 0,6 0,9 2,8 I,3 I,4	0,236 0,355 0,532 I,655 0,768 0,827	0,153 0,231 0,346 1,076 0,499 0,538	0,036 0,055 0,082 0,255 0,II8 0,I28	0,02I 0,032 0,048 0,149 0,069 0,075
phénanthrène + anthra cène X?	E	0,8 <u>1,4</u>	0,473 0,827 59,I	0,307 0,538	0,073 0,I28	0,043
pertes X(A)méthyldiphényle X(B) xanthène	Andrew Comments	100,0	6,00 59,I	3,900 61,1	0,924	0,539

## § 4 - Analyse chromatographique de la fraction 50-I20° acide

## Synthèse des résultats

Constituants	Procé- dés d'iden- tifica- tion		% fraction totale 50-I20° = I00	tota-	% gou- dron = 100
Phénol O-Crésol 2,6 - Xylénol M + P Crésols Gaïacol 2,4 + 2,5 - Xylénols 6-Ethyl O-Crésol 2,3-Xylénol 3,5-Xylénol 4 Ethyl O-Crésol + ) 3,4 Xylénol 5 Ethyl O-Crésol 4 Ethyl M.Crésol Hemimellitenol	EEEECECEECE T	8,13,53,99,51 13,53,99,51 13,53,99,51 13,53,99,51	4,687 6,595 I,799 I0,628 I,799 9,126 2,995 2,995 2,726 3,107 2,981	0,726 I,022 0,279 I,647 0,279 I,428 0,330 0,465 0,853 0,482 0,363 0,152	0,423 0,596 0,163 0,960 0,163 0,833 0,192 0,270 0,497 0,247 0,281 0,212 0,089
		100,0	54,5	8,4	4,9



#### Conditions opératoires :

Phase: Triméthylolpropanetripelargonate.

% : I5

Support : Chromosorb

I47-I75 u

Gaz vecteur : Helium 50 cc/min. et

Hydrogène: 70 cc/min.

Colonne : long. 2,3 m Diam : 3mm.

Détection : Conductivité thermique.

Température de colonne : I70 et I90°C.

To de la chambre de vaporisation : 300°C.

§ 5 - Anal chromatographique de la fraction I20-I80° acide

Conditions identiques à la fraction précédente.

## Synthèse des résultats.

Constituants	Procé- dés d'iden- tifi- cation	% acides = IOO	% fraction totale I20-I80° = I00	% huiles totales = IOO	
Phénol O-Crésol 2,6-Xylénol M,P-Crésols Gaïacol 2,4 + 2,5 -Xylénols	EEEECE	0,2 0,4 0,2 2,7 0,6 7,5	0,068 0,136 0,068 0,918 0,204 2,550	0,016 0,032 0,016 0,218 0,048 0,604	0,I27
6 Ethyl O-Crésol + 2,3-Xylénol 3,5 -Xylénol 3,4 -Xylénol 5 éthyl O-Crésol 4 Ethyl M-Crésol Isopseudocuménol () Hemihellitenol Ethyl-6 Xylénol 2,3 4 N Propyl O-Crésol ? Indanol-4 Méthylindanes 4 ol Diméthylpyrocatéchol Indanol-5 Préhnitol ? ?	EEEEC ECC ECC CEC	I,,55,563074426925056 II50230434544432393,	0,544 3,876 1,870 0,850 1,24 3,560 1,4936 1,4836 1,484 1,564 1,666 1,0850 1,0230 1,224	0,129 0,919 0,443 0,040I 0,200 0,832I 0,3355 0,3379 0,3379 0,3379 0,246 0,766 0,290	0,258 0,023 0,117 0,169 0,484 0,188 0,207 0,254 0,254 0,254 0,150 0,177 0,141 0,447



## 6 - Conclusions .

Les identifications chromatographiques ont été réalisées à l'aide de substances de référence et de procédés graphiques.

Les huiles neutres (22,4%) isolées du goudron de carbonisation de basse température contiennent dans la fraction (50-I20): 28,9 % hydrocarbures paraffiniques, I5,2 % hydrocarbures oléfiniques et 49,9 % hydrocarbures aromatiques. Dans la fraction (I20-I80), ces différentes classes d'hydrocarbures représentent respectivement 24 %; I0,9 %; 53,I %.

Les hydrocarbures paraffiniques de la fraction (50-I20) se répartissent de la façon suivante : paraffines normales : 6I % ; paraffines ramifiées : 39 % Dans la fraction I20-I80, la répartition est la suivante : 89 % et II % . Les paraffines normales sont largement prépondérantes.

Dans la série des paraffines normales, il apparaît un premier maximum qui se situe au niveau du tétradécane, et un second maximum au niveau de l'heptadécane normal.

Les paraffines ramifiées constituent quatre familles homologues : les méthyl-2 sont en majorité mais

les méthyl-3; diméthyl-2,3; diméthyl-2,6 sont présents. Le méthyl-2 tridécane est parmi les paraffines ramifiées le corps le plus abondant : 7,8%. Il est à remarquer l'absence du méthyl-2 pentadécane ainsi que celle du méthyl-2 hexadécane.

Les oléfines sont en majorité des I-oléfines mais des oléfines ramifiées en méthyl-3 sont également présentes. L'absence des méthyl-3 pentadécène et méthyl-3 hexadécène est également étonnante.

Les hydrocarbures aromatiques sont pour la plupart des dérivés du benzène et de la naphtaline. Nous avons pu identifier une quarantaine de corps. Ces dérivés sont présents en quantité plus grande que le benzène et la naphtaline. Des corps lourds tels que le phénanthrène et anthracène ont été trouvés.

Les huiles acides ( II,99 % ) isolées du goudron sont constituées outre le phénol, de ses dérivés méthylés. Les xylénols sont les plus abondants. L'indanol et plusieurs de ses dérivés sont aussi présents.

Les substances à caractère basique que nous avons extraites dou goudron sont faiblement représentées. Elles n'ont pas fait l'objet d'une étude détaillée faute de temps.

#### III me partie

#### CONCLUSIONS GENERALES .

Nous avons étudié diverses fractions obtenues par distillation d'un goudron de carbonisation de basse température par la chromatographie en phase gazeuse.

Le goudron examiné provient du laboratoire de Recherches de la Carbonisation Centrale de Tertre. Il est obtenu par traitement thermique en lit fluidisé entre 360 et 550°C d'un charbon en provenance de la veine I6 du siège de Houthaelen (Campine-Belgique). L'indice de matières volatiles se situe aux environs de 31 %.

Afin de permettre la résolution par la chromatographie en phase gazeuse, nous avons effectué une longue série de mises au point portant sur l'appropriation de diverses phases, colonnes analytiques et préparatives, détecteurs, ainsi que la valorisation de procédés graphiques et de substances de référence.

Après isolement du goudron, le brai a été éliminé de celui-ci et les huiles obtenues ont fait l'objet de nos recherches.

Cinq fractions ont été isolées par distillation fractionnée avec entraînement gazeux inerte. Nous avons soumis trois de ces fractions à des extractions acides et basiques dans le but d'isoler les différentes classes chimiques. Deux de ces fractions obtenues ont été scindées, par la chromatographie d'adsorption sur silicagel en présence d'indicateurs fluorescents ( méthode F.I.A.) en hydrocarbures paraffiniques, oléfiniques et aromatiques. Ces fractions ainsi que les fractions acides ont été analysées par chromatographie en phase gazeuse.

L'identification des bases n'a pas été abordée.

Grâce à la chromatographie en phase gazeuse, nous avons mis en évidence parmi les hydrocarbures paraffiniques, plusieurs séries de familles homologues, dans lesquelles nous avons constaté la prépondérance de : tétradécane N, heptadécane N, méthyl-2 tétradécane, méthyl-2 heptadécane.

Les fractions oléfiniques présentent les mêmes analogies.

Les constituents aromatiques sont représentés principalement par les diméthylnaphtelines alors que de faibles teneurs en benzène et naphtalène sont présentes.

D'autre part, la prédominance des xylénols est à retenir dans les fractions acides.

La chromatographie en phase gazeuse s'est révélée un outil indispensable pour aborder des problèmes aussi complexes que ceux du goudron.

Les quelques méthodes d'analyse qui ont été éprouvées et employées se sont révélées efficaces dans l'étude de ce présent travail.

#### Références bibliographiques importantes.

- I- VAHRMAN M., J.Appl.Chem., 1952, n°2, p.532,538.
- 2- WARNES A.R., Coal Tar Distillation and Working up of Tar Products, London 1923.
- 3- FISHER C R., Composition on Coal Tar and Light Oil, Bureau of Mines Bull. 1938, p.432.
- 4- RHODES E.C., Chemistry of Coal Utilisation, New-York, 1945, Vol.2, 8, p.I287.
- 5- KRUBER O., RAEITHEL A., GRIGOLEIT G., Erdöl U.Kohle 1955,8, p.637.
- 6- COPPENS L., BRICTEUX J. et NEURAY M., Bulletin technique "Houille et dérivés "Inichar 1960, n° 21.
- 7- BOYER A F., FERRAND R., LADAM A., PAYEN P., Chimie et Industrie 1961, 86, p.923.
- 8- MAHER, J of Chrom. 1963, 10.
- 9- LEWIS H.R., Chem. and. Ind., 1959, p.1049.
- IO-DIN 51791 BESTIMMUNG des GEHALTES an SCOHLENWASSER-STOFF - GRUPPEN , Mars 1964
- II-YASUI H.J. Chem.Soc.Japan, 1960, 33, p. 1498.
- I2-CHANG T.C.L. et KARR C Jr Anal.Chem.Acta 1962,26, p.410.
- I3+JAGER A et KATTWINKEL G., Erdöl und Kohle 1955,8,p.629.
- I4- " " p.706.
- I5-JAMES A.T. et MARTIN AJP, Biochimie J, I952,50,p.679.

- I6- RAY N.H., J.App.Chem. 1954,4.
- I7- LITTLEWOOD AB., Phillips CGS et PRICE DT, J.Chem.Soc. 1955, p.1480.
- I8- JAMES AT. et MARTIN AJP, British Medical Bull. 1954, IO, p.170.
- I9- INICHAR, Bulletin Technique " Houille et Dérivés " 1960 n° 2I.
- 20- J. of Chrom. 1964 , V.13, n° 2, p.377, 381.
- 2I- SASSEMBERG et WRABETZ Anal Chem. 1961 p.184, 423 .
- 22- GREENSHIELDER J.B. et ROSSINI F.D. J.Phys.Chem. 1958, 62 p.271.
- 23- BEALEE.S.L. The Science of Petroleum, 1938, vol.2, p.1280 Oxford University Press.