Etude des dérivés liquides du charbon : séparation et identification des composés aromatiques hydroxyles

Isabelle Zanella

▶ **To cite this version:**

Isabelle Zanella. Etude des dérivés liquides du charbon : séparation et identification des composés aromatiques hydroxyles. Chimie. Université Paul Verlaine - Metz, 1987. Français. NNT : 1987METZ010S . tel-01775724

HAL Id: tel-01775724
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775724

Submitted on 24 Apr 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

THESE

PRESENTEE A

L ' UNIVERSITE DE METZ

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE

DOCTEUR DE L' UNIVERSITE DE METZ

PAR

Isabelle ZANELLA

Ingénieur ENSC- CF

ETUDE DES DERIVES LIQUIDES DU CHARBON : SEPARATION ET IDENTIFICATION DES COMPOSES AROMATIQUES HYDROXYLES

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ
N° inv. 19870205
Cote S/M3 87/10
Loc Magasin

Soutenue le 26 septembre 1987 devant la commission d'examen :

EXAMINATEURS :

Madame D. CAGNIANT : Professeur à l'Université de Metz

MM. J.P. AUNE : Professeur à l'I.P.S.O.I., Marseille

H. CHARCOSSET : Directeur de Recherches CNRS à l'I.R.C., Lyon

J.C. LAUER : Chef du Service Analytique CdF Chimie,Mariénau

K.H. VAN HEEK : Professeur au Bergbau-Forschung GmbH,Essen(RFA)

J.V. WEBER : Maître de Conférences à l'Université de Metz

ERRATA

Page	ligne	lire	au lieu de
69	4ème ligne	Vaughan et coll$^{(1,2)}$	Vaughan et coll$^{(2)}$
114	7ème ligne	le couplage CPV-SM	le couplage CPV-MS
161	17ème ligne	$y_j \geqslant 0$	$j_i \geqslant 0$
164			

$$(H)_{\bullet} = H_{\alpha} - 2.C[\underline{7} + \underline{8}] - 4.C[\underline{10} + \underline{11} + \underline{12}]$$

$$(H)_{\triangle} = H_{\beta} - 2.C[\underline{12}] - 4.C[\underline{11}]$$

$$(H)_{*} = H_{\gamma}$$

UNIVERSITE DE METZ

Président : M. DAVID Jean

U.E.R. "SCIENCES EXACTES ET NATURELLES"
Directeur : M. BONN Michel

PROFESSEURS :

Mathématiques

M. ARNAL Didier
M. CHIPOT Michel
M. DAX Jean-Michel
M. RHIN Georges
M. ROGER Claude
M. ROUX André
M. SCHMITT Bruno

Physique-Electronique

M. BARO Raymond (IUT)
M. CARABATOS Constantin (IUT)
M. CERTIER Michel (IUT)
M. CHARLIER Alphonse
M. DURAND Dominique
M. HEIZMANN Jean-Julien
M. HOCQUART Roger
M. KLEIM Roland (IUT)
M. KUGEL Godfroy
M. LEPLEY Bernard
M. LONCHAMP Jean-Pierre
M. MUTEL Brenard (IUT)
M. STEBE Bernard
M. TAVARD Claude
M. UZAN Edmond

Informatique

M. COUSOT Patrick
M. GARDAN Yvon
M. GOVAERT Gérard (IUT)

Mécanique

M. BERVEILLER Maecel (ENIM)
M. FERRON Gérard
M. MOLINARI Alain
M. PLUVINAGE Guy
M. POITIER-FERRY Michel
M. WEBER Jean-Daniel

Chimie

Mme CAGNIANT Denise
M. FALLER Pierre
M. MULLER François
M. PAQUER Daniel
M. WENDLING Edgar

Ecologie

M. NOURISSON Michel
M. PIHAN Jean-Claude

À vous...

Ces recherches ont été effectuées dans le Laboratoire de Carbochimie et de Synthèse Organique de l'Université de Metz sous la direction de Madame le Professeur D. Cagniant. Qu'il me soit permis de lui exprimer ma profonde gratitude pour son acceuil bienveillant et l'honneur qu'elle m'a fait en présidant ce Jury.

Je remercie Messieurs J.P. Aune , professeur à l'IPSOI et H. Charcosset, Directeur de Recherches au CNRS pour avoir bien voulu s'intéresser à mon travail et participer au Jury de cette thèse.

Ich danke herzlich Doktor K.H. Van Heek, von der Bergbau-Forschung in Essen, für seine Interesse an meine Arbeit und dass er einverstanden war diese zu urteilen.

Que Monsieur J.C. Lauer, Chef du service Analytique de CdF Chimie Mariénau soit vivement remercié pour avoir accepté de réaliser des analyses de spectrométrie de masse au sein de son laboratoire et de juger ce travail.

Messieurs J.V. Weber et R. Gruber, Maîtres de Conférences à l'Université de Metz, se sont associés à mes travaux sur l'analyse des composés phénoliques. Je suis heureuse de les remercier ici.

Une partie de ce travail a été réalisée à l'Institut für Erdölforschung de Clausthal-Zellerfeld (RFA) dans le Laboratoire du Professeur D. Severin. Qu'il me soit permis de le remercier pour l'acceuil chaleureux que j'ai reçu dans son Laboratoire et pour l'initiation qu'il m'a permis d'acquérir en spectrométrie de masse.

Mes sentiments de reconnaissance vont tout spécialement à P. Cléon, Ingénieur de Recherches Rhône-Poulenc , pour l'intérêt qu'il a porté à mes travaux durant ces trois années de doctorat et pour m'avoir communiqué son enthousiasme pour les techniques spectroscopiques.

A mes remerciements, j'associe tous les membres du Laboratoire et notamment Mesdames M. Waniowski, V. Poddig et C. Terver pour leur assistance technique.

La réalisation de ce travail a été possible grâce à l' aide financière du GECH, Groupement d' Etudes de la Conversion par Hydrogénation , dont je remercie vivement le chef de projet M. J. Pottier.

AVANT - PROPOS

L'objectif de ce travail est une mise au point de méthodes d'analyses spécifiques des composés aromatiques hydroxylés présents dans les dérivés liquides issus des procédés de traitement du charbon (notamment hydroliquéfaction et pyrolyse). Pour définir un protocole d'analyse et déterminer des conditions expérimentales, nous sommes partis d'un échantillon industriel brut, donc d'un mélange particulièrement complexe non exclusivement constitué de composés hydroxylés. Nous avons été confronté à des difficultés inhérentes à cette complexité et avons dû mettre en oeuvre des techniques générales de séparation et d'identification: distillation, chromatographie et spectroscopie.

SOMMAIRE

AVANT-PROPOS

INTRODUCTION..... 1

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1. Goudrons de cokéfaction..... 5
2. Utilisation industrielle des phénols..... 7
3. Séparation des composés hydroxylés..... 8
   3.1. Extraction liquide-liquide..... 8
      3.1-1. Stade industriel..... 8
      3.1-2. Stade laboratoire..... 9
   3.2. Chromatographie liquide..... 11
      3.2-1. Chromatographie liquide d'adsorption..... 11
      3.2-2. Chromatographie d' exclusion et de diffusion..... 13
   3.3. Chromatographie sur résines anioniques..... 14
   3.4. Conclusion..... 17
4. Analyse des composés oxygénés..... 17
   4.1. Spectrométrie d'absorption infra-rouge..... 18
      4.1-1. Analyse qualitative..... 18
      4.1-2. Analyse quantitative..... 19
      4.1-3. Spectrométrie IR en ligne..... 20
         a) Couplage avec la chromatographie liquide haute performance..... 21
         b) Chromatographie en phase vapeur-IRTF..... 22
   4.2. Spectrométrie de masse..... 23
   4.3. Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire. 24
      4.3-1. Spectroscopies de RMN ^{1}H, ^{13}C et ^{17}O..... 25
         a) RMN ^{1}H..... 25
         b) RMN ^{13}C..... 25
         c) RMN ^{17}O..... 26
      4.3-2. Identification et dosage des groupements hydroxyle: dérivation et spectroscopie de RMN..... 29
         a) Silylation - RMN ^{1}H, ^{13}C, ^{29}Si..... 29
         b) Méthylation - RMN ^{1}H et ^{13}C..... 30
         c) Acétylation - RMN ^{1}H et ^{13}C..... 31
         d) Transestérification - RMN ^{31}P..... 32
         e) Stannylation - RMN ^{119}Sn..... 33
         f) Dérivés du fluor - RMN ^{19}F..... 34
      4.3-3. Conclusion..... 39
Bibliographie..... 40

CHAPITRE II : METHODES DE FRACTIONNEMENT ET DE SEPARATION

1. Fractionnement par distillation à court trajet..... 44
   1.1. Principe et description de l'appareil DISTACT... 44
   1.2. Application au goudron de pyrolyse basse température..... 45
   1.3. Bilan de la distillation..... 47
   1.4. Le fractionnement entraîne-t-il des modifications de composition ?..... 48
      1.4-1. Extraction par ultra-sons..... 48
      1.4-2. Résultats de l'extraction aux ultra-sons du goudron basse température..... 49
   1.5. Conclusion sur le fractionnement au DISTACT..... 49
2. Séparation chromatographique des hydrocarbures saturés..... 50
   2.1. Procédé expérimental..... 51
      2.1-1. CLHP sur gel de silice. Etude des distillats D2 à D7..... 51
      2.2-2. Méthode FIA sur gel de silice. Etude du distillat D1..... 51
   2.2. Résultats des séparations chromatographiques.... 52
   2.3. Discussion et conclusion..... 53
      2.3-1. Méthode CLHP..... 53
      2.3-2. Méthode FIA..... 53
3. Extraction sur résine échangeuse d'anions..... 55
   3.1. Rappels..... 55
   3.2. Mise au point de la méthode d'extraction sur composés modèles..... 56
      3.2-1. Préparation de la résine..... 56
      3.2-2. Séparation des composés modèles..... 58
      3.2-3. Discussion..... 60
   3.3. Application au goudron basse température..... 61
      3.3-1. Résultats d'extraction..... 61
      3.3-2. Efficacité de la séparation..... 62
      3.3-3. Analyse des fractions acides..... 65
   3.4. Conclusion..... 65
Bibliographie..... 67

CHAPITRE III : METHODES D'IDENTIFICATION ET DE DOSAGE

1. Dosages des fonctions hydroxyle par spectroscopie IR à transformée de Fourier et par la méthode enthalpimétrique 68

1.1. Mode opératoire des analyses quantitatives des fonctions hydroxyle 68

1.1-1. Dosage IRTF 68

1.1-2. Dosage enthalpimétrique 69

1.2. Résultats expérimentaux 70

1.3. Discussion et conclusion 73

2. Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire 75

2.1. RMN à une dimension 75

2.1-1. Application de la RMN ^{1}H à l'étude du goudron basse température 75

a) Suppression ou déplacement des signaux des protons phénoliques 76

b) Etude des fractions acides par RMN ^{1}H 79

c) Conclusion 80

2.1-2. Application de la RMN ^{13}C à l'étude du goudron basse température 84

a) Conditions optimales pour l'analyse RMN ^{13}C 85

b) Application de la technique de "Découplage par créneaux inverses"(DCI) ... 87

c) Utilisation de la séquence DODDRELL 89

d) Application des techniques de "Découplage par créneaux inverses" et DODDRELL à une fraction acide 91

2.1-3. Détermination des fonctions OH par trifluoroacétylation - RMN ^{19}F 93

a) Mise au point de la réaction de trifluoro-acétylation sur composés modèles 93

b) RMN ^{19}F 94

c) Application à l'étude de fractions du goudron basse température 95

d) Conclusion sur la technique de trifluoro-acétylation - RMN ^{19}F 98

2.3. RMN à deux dimensions 98

2.3-1. Qu'est-ce que la RMN à deux dimensions? ... 98

2.3-2. Comment obtenir un spectre de RMN 2D? 99

2.3-3. Les principales techniques de RMN 2D 100

a) Spectroscopie 2D J. résolue..... 101
b) Spectroscopie 2D de corrélation..... 103
2.3-4. Utilisation de la RMN 2D pour l'étude des produits du charbon et du pétrole..... 107
2.3-5. Application de la RMN 2D à l'étude de fractions du goudron basse température.... 107
a) Etude de la fraction F2(D1): RMN J. résolue..... 108
b) Etude de la fraction F1(D1): RMN de corrélation..... 109
2.3-6. Conclusion sur la RMN 2D..... 109
3. Analyses structurales par spectrométrie de masse..... 112
3.1. Rappels techniques sur l'appareillage..... 113
3.2. Spectrométrie de masse haut voltage basse résolution couplée à la chromatographique en phase vapeur (CPV-SM) : analyse des paraffines et des oléfines..... 114
3.2-1. Description de la technique..... 114
3.2-2. Application de la technique..... 114
3.2-3. Conclusion..... 120
3.3. Spectrométrie de masse bas voltage basse résolution..... 122
3.3-1. Description de la technique..... 122
3.3-2. Modes d'introduction de l'échantillon..... 122
a) Introduction directe..... 122
b) Introduction par AGHIS..... 125
3.3-3. Application de la technique..... 125
a) Analyse des distillats..... 126
b) Analyse des fractions acides..... 134
3.4. Spectrométrie de masse bas voltage haute résolution..... 140
3.4-1. Introduction..... 140
3.4-2. Description de la méthode..... 140
3.4-3. Application de la méthode..... 150
3.4-4. Déroulement d'une analyse de spectrométrie de masse haute résolution..... 154
a) Acquisition des masses..... 154
b) Calibration en masses..... 154
3.4-5. Conclusion..... 156
Bibliographie..... 158

CHAPITRE IV :COMPILATION DE L'ENSEMBLE DE NOS RESULTATS ANALYTIQUES PAR LA METHODE DE L'ANALYSE DES GROUPES STRUCTURAUX

1. Principe de l'analyse des groupes structuraux..... 160
2. Application de l'analyse des groupes structuraux..... 162
3. Résultats de l'analyse des groupes structuraux..... 164
4. Conclusion..... 168
Bibliographie..... 170

CONCLUSION..... 171

ANNEXE 1 : Séparation chromatographique des composés saturés..... 175

ANNEXE 2 : Séparation des composés hydroxylés sur résine échangeuse d'anions..... 177

ANNEXE 3 : Dosage des fonctions phénoliques par spectroscopie IRTF et enthalpimétrie..... 178

ANNEXE 4 : Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire.. 179

ANNEXE 5 : Spectrométrie de masse par impact électronique... 186

INTRODUCTION

Les procédés de liquéfaction et de pyrolyse du charbon conduisent à des liquides caractérisés par des teneurs en oxygène variables mais généralement importantes, surtout si on les compare aux produits d'origine pétrolière.

Les fonctions chimiques des structures oxygénées sont très diverses : phénol, éther, acide carboxylique, ester, cétone,... avec cependant une prépondérance de composés phénoliques ou polyaromatiques hydroxylés. A ces différentes structures, il convient d'ajouter les groupements hétérocycliques oxygénés, type dibenzofuranne. Les abondances respectives peuvent varier avec la nature et le rang du charbon mais sont surtout en rapport avec les procédés : nature du catalyseur dans le cas de l'hydroliquéfaction, température dans le cas de la pyrolyse. Ainsi, la pyrolyse basse température (400-700°C) conduit à davantage de composés hydroxylés que la pyrolyse haute température (900-1300°C).

D'après le mécanisme généralement admis, les phénols proviennent du clivage des liaisons éther alkyl-aryl ($Ar-CH_2-O-Ar$) lors de la dépolymérisation thermique du charbon.

Dans la chimie de conversion du charbon, les composés hydroxylés représentent un enjeu économique important, que l'on se place au niveau de leur valeur d'usage ou, au contraire, au niveau des contraintes qu'ils apportent sur le plan de l'environnement.

Dans le premier cas, leur intérêt est lié à la plus-value qu'ils apportent dans le bilan économique de la cokerie, car si très peu de molécules pures sont extraites des goudrons de houille, les composés hydroxylés légers tiennent une place importante (phénol, crésols et xylénols). Utilisés en mélange, ou à divers degrés de pureté, leurs applications industrielles sont très variées.

Dans le second cas, ils occasionnent des phénomènes de corrosion et d'empoisonnement des catalyseurs. Leur stabilité relative impose des conditions de stockage particulières. Produits toxiques, polluants et éventuellement doués d'activité mutagène ou cancérigène, ils contribuent à la nuisance des dérivés du charbon. La valorisation des produits liquides ex-charbon, dans un contexte de fuel synthétique, passera donc par une étape de désoxygénation catalytique.

Quel que soit le point de vue auquel on se place, les composés hydroxylés sont un facteur essentiel dans le développement de la technologie de transformation du charbon. Si leur concentration importante nécessite une complexité croissante des procédés de conversion, leurs séparation et identification peuvent conduire à leur utilisation comme matières premières.

On conçoit de ce fait l'importance d'une part des techniques de séparation, tant sur le plan industriel que sur celui du laboratoire, et d'autre part des techniques d'identification. Or l'application à ces composés des méthodes d'analyse usuelles - extractions, chromatographies et spectroscopies - se heurte à des difficultés inhérentes à leur nature : haute viscosité, faibles volatilité et tension de vapeur,... Il est donc nécessaire de mettre en oeuvre des techniques plus spécifiques aussi bien de séparation que d'identification.

Un nombre considérable de méthodes est donné dans la littérature. Elles se caractérisent généralement par des résultats peu satisfaisants ou par des temps d'analyse relativement longs.

Notre propos est donc d'apporter une contribution à ce problème analytique par la recherche de protocoles à la fois rapides et efficaces conduisant en outre à une estimation globale de la composition de l'échantillon.

Dans cette optique, à partir d'un goudron de pyrolyse basse température, nous avons principalement envisagé:

1) **au titre des méthodes de séparation** =

- la distillation au moyen de l'appareil DISTACT[2];
- la séparation sur résine échangeuse d'anions;

2) **au titre des méthodes d'identification et de dosage** =

- la spectroscopie IRTF[2];
- le dosage enthalpimétrique des fonctions OH;
- la spectroscopie de RMN à une dimension - ^{1}H, ^{13}C et ^{19}F après dérivation sous forme d'une trifluoroacétylation - et de RMN à deux dimensions[2];
- la spectrométrie de masse par impact électronique - basse et haute résolution et, en couplage CPV-SM[2].

Enfin, l'analyse des groupes structuraux, méthode préconisée récemment par Petrakis et Allen, nous a permis de faire la synthèse de nos résultats analytiques et de donner ainsi en conclusion sous une forme condensée une vue globale de la composition d'un goudron basse température.

Le plan de notre exposé sera le suivant:

Chapitre I. Etude bibliographique: les composés aromatiques hydroxylés ex-charbon et ex-pétrole.

Chapitre II. Méthodes de fractionnement et de séparation des composés hydroxylés.

Chapitre III. Méthodes d'identification et de dosage des composés hydroxylés.

Chapitre IV. Compilation des principaux résultats analytiques par la méthode de l'analyse des groupes structuraux.

Chapitre V. Conclusion.

1) Charbon de La Houve (Lorraine), procédé LURGI- SPULGAS: pyrolyse en continu à 600-650 ° C dans un four à cuve.

2) Bien que l'ensemble de cette étude ait été réalisée au LCSO à Metz , les analyses de spectroscopies IRTF, de RMN à deux dimensions, de spectrométrie de masse ainsi que le fractionnement au DISTACT ont été faits à l'Institut für Erdölforschung (Clausthal-Zellerfeld,RFA)

CHAPITRE I :

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Références bibliographiques p. 40 à 43

Dans ce chapitre nous introduirons dans un premier temps, brièvement, les procédés de distillation des goudrons de pyrolyse, principale source de production des phénols dans l'industrie de conversion du charbon.

Puis nous rappellerons les principales utilisations commerciales des phénols issus de la carbonisation.

Enfin, les méthodes de séparation et d'identification des composés oxygénés issus de la pyrolyse et de la liquéfaction du charbon seront abordées.

Notre propos n'est pas une présentation exhaustive des méthodes d'analyse, par ailleurs largement décrites, mais un résumé des techniques récentes spécifiques aux structures oxygénées effectivement abordées au laboratoire.

1. GOUDRONS DE COKEFACTION

Les rendements des produits de carbonisation -gaz , benzol, goudrons, ammoniac et coke- et leur composition dépendent de la température atteinte lors du procédé et d'une manière moins prononcée du charbon utilisé. La figure 1 représente les bilans matière de cokéfactions haute température (900 à 1300°C) et basse température (600 à 700°C) en pourcentages poids de charbon sec(1).

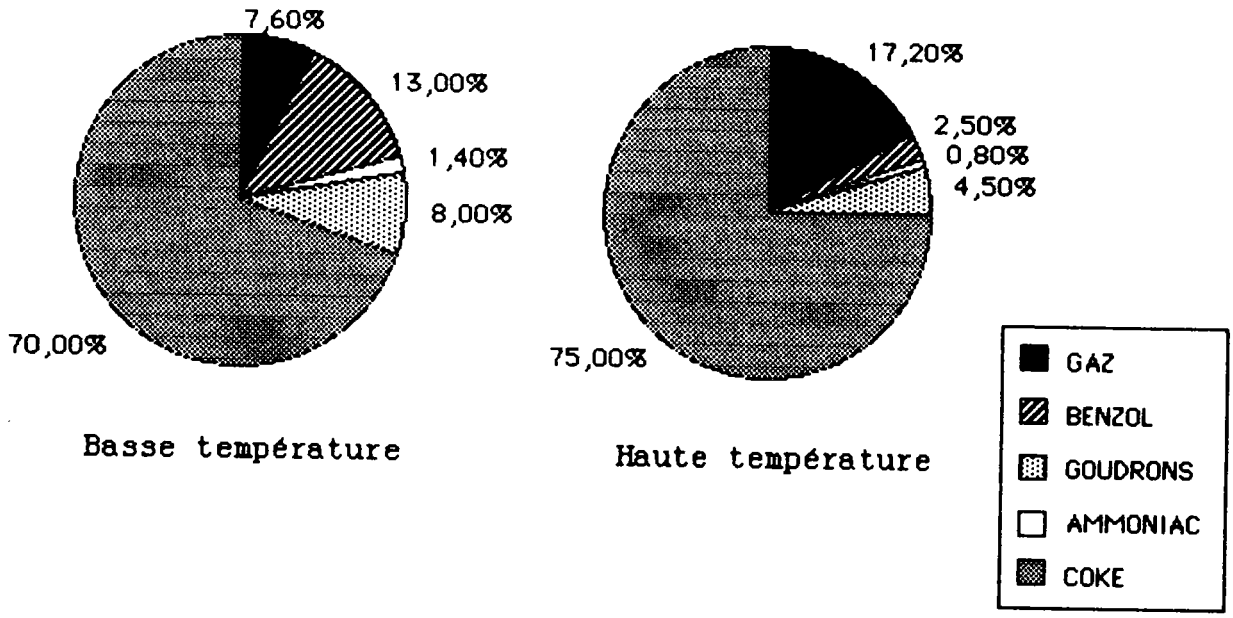


Figure 1. Pourcentage des produits de carbonisation haute et basse température(% en poids du charbon sec)

Après déshydratation les goudrons bruts sont fractionnés par distillation. La figure 2 illustre la relation entre la température de distillation et la nature des composés hydroxylés, et montre ainsi la difficulté de l'étude complète de ces derniers, répartis dans toutes les fractions de distillation(2).

Des informations plus complètes sont fournies par Collin et Frank dans leur mise au point bibliographique sur les procédés de carbonisation du charbon et sur les traitements des goudrons(3).

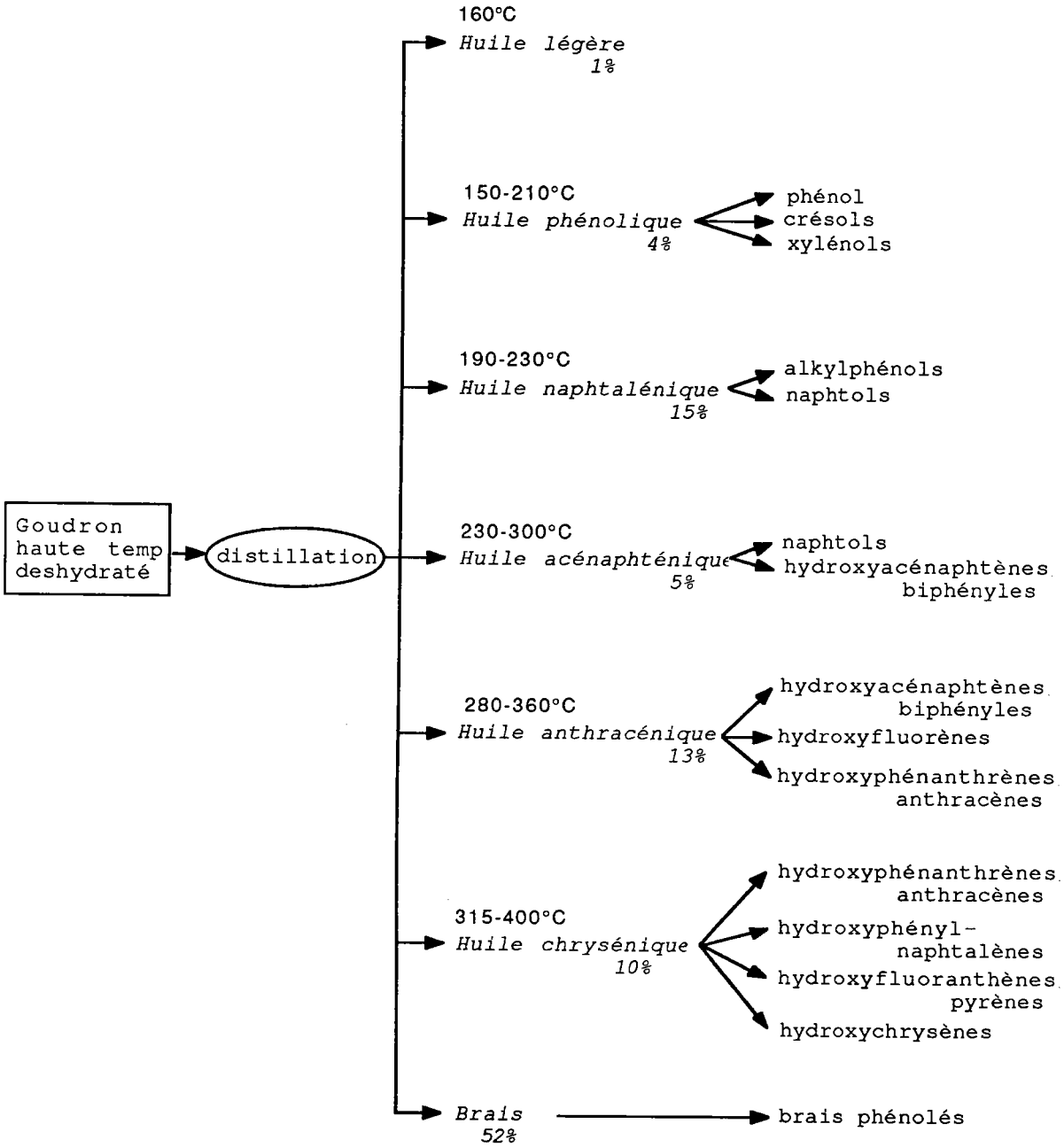


Figure 2. **Distillation du goudron et répartition des composés hydroxylés.**

2. UTILISATION INDUSTRIELLE DES PHENOLS.

Les phénols ex-goudron de houille sont utilisés en tant que tels ou comme intermédiaires de synthèse dans de nombreux procédés.

Les principaux débouchés du phénol sont les résines phénoliques et les intermédiaires pour polyamides. La "chimie-fine" dérivée des phénols se compose d'une multitude de produits destinés aux applications les plus diverses: phytopharmacie, phytosanitaire, protection du bois, colorants, tensio-actifs, antioxydants, azurants optiques, solvants, plastifiants, ...etc[4]. Le tableau 1 décrit les applications particulières des phénols issus du charbon[5].

Composés	*Usages industriels*
- Phénol	Résines phénoplastes, polyamides
- Alkylphénols	
Orthocrésol.....	Herbicides(ac. méthyl-2 chloro-4 phénoxyacétique et dinitro-2,4 o-crésol)
Méta- et paracrésols.	Résines phénoplastes, détergents non-ioniques, plastifiant (tricrésylphosphates), agent pour la flottation des minerais, solvant pour polymères, agent dégraissant pour métaux.
Paracrésol et Xylénol-2,4.....	antioxydants pour huiles et caoutchoucs(ditertiobutyl-2,6 paracrésol).
Xylénol-3,5.....	Bactéricide, fongicide(Chloro-4 xylénol-3,5).
Mélange de xylénols.	Plastifiants(trixylilphosphates) solvant pour polymères, agent pour la flottation des minerais, agent dégraissant pour métaux.
- Huiles de créosotes	Désinfectant, pesticides, charge pour le noir de carbone.
- Brais phénolés	Plastifiant pour caoutchoucs.

Tableau 1. Utilisation industrielle des phénols

3. SEPARATION DES COMPOSES HYDROXYLES.

L'analyse des composés à caractère acide implique le plus souvent une étape préliminaire de séparation, problème particulièrement difficile compte-tenu de la complexité des mélanges que constitue un goudron de houille ou un dérivé de la liquéfaction du charbon.

En raison des chocs pétroliers, un intérêt particulier a été porté dans la décade correspondante (1973-1983) à l'analyse des composés hydroxylés (ArOH) dans les produits ex-charbon, de sorte que les techniques de séparation se sont multipliées et diversifiées dans le même temps.

Les articles de Green et coll.[6,7] et de Hurtubise et coll.[8] sont d'excellentes mises au point bibliographiques des méthodes d'extraction des phénols. Ces derniers sont généralement séparés par extraction liquide-liquide, par échange ionique ou par chromatographie liquide. Nous traiterons d'une manière approfondie la chromatographie sur résines échangeuses d'anions utilisée au laboratoire (chapitre II).

3.1. Extraction liquide-liquide

3.1-1. Stade industriel :

L'extraction liquide-liquide en milieu basique est le principal procédé de récupération des phénols au stade industriel[3]. Les phénols sont séparés par extraction dans une solution diluée de soude à partir de l'huile phénolique (150°-210°C). La solution phénolique brute est purifiée par entraînement à la vapeur afin d'éliminer les traces d'hydrocarbures et de bases pyridiniques. Les phénols sont ensuite précipités de la solution raffinée par saturation avec le dioxyde de carbone.

Un procédé moins utilisé consiste en une extraction sélective utilisant une solution aqueuse de phénate de sodium (Phenoraffin) à partir du goudron brut. Les phénols sont ensuite extraits par l'éther isopropylique puis purifiés par distillation sous pression réduite (10 à 140 torr).

3.1-2. Stade laboratoire :

La figure 3 montre deux exemples d'application de la technique au stade du laboratoire[9,10].

Figure 3.a

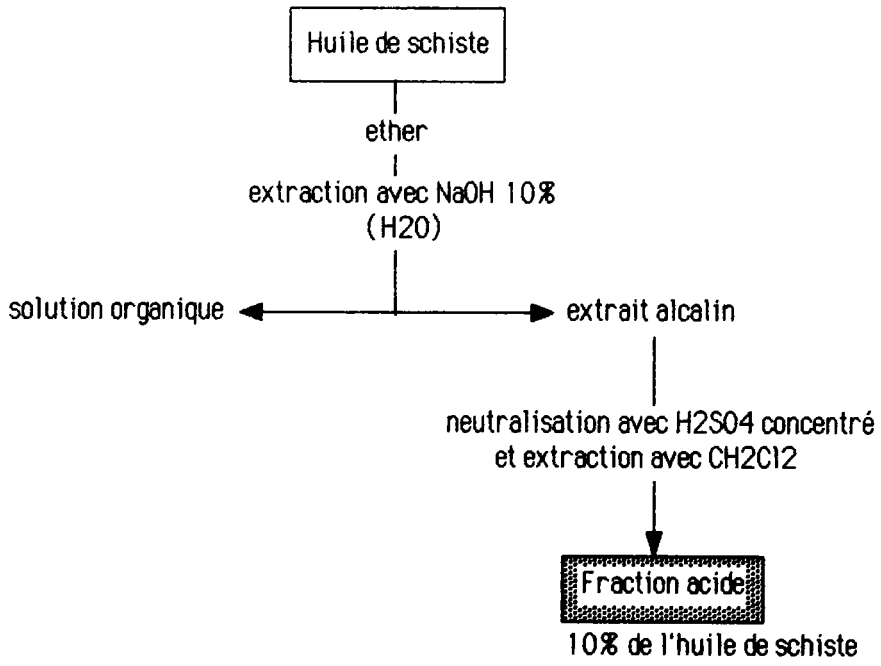


Figure 3.b

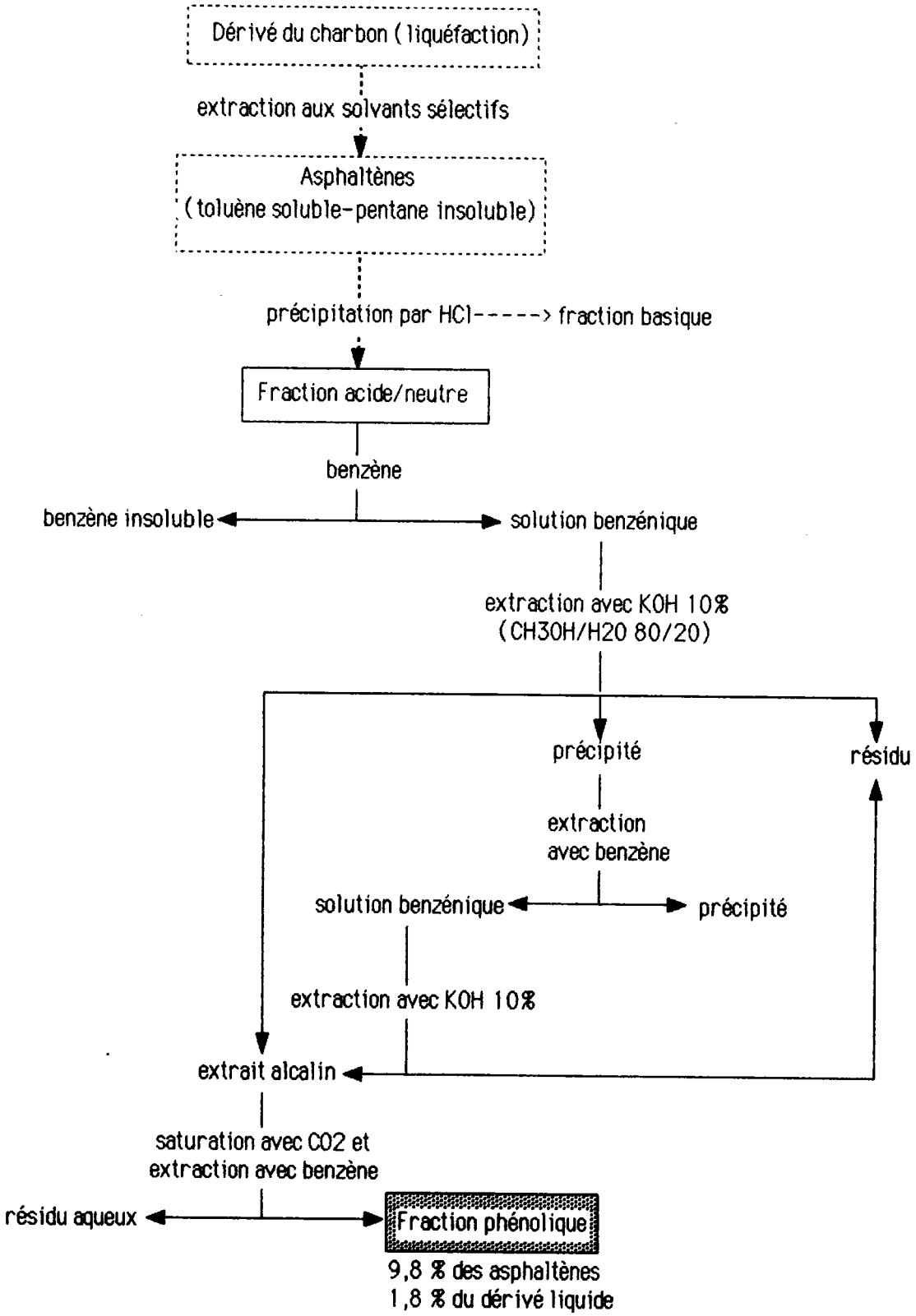


Figure 3. **Extraction liquide-liquide des hydroxyaromatiques**

L'extraction liquide-liquide alcaline est aussi utilisée pour éliminer les composés acides, présents en grande quantité dans un échantillon, avant une séparation chromatographique[11].

Cette technique présente de nombreux inconvénients qui limitent son efficacité et sa reproductibilité :

- la formation d'émulsions qui entraînent des pertes d'échantillon au cours de l'extraction. Cet effet défavorable est partiellement supprimé en utilisant un milieu eau-méthanol en proportions données[12];

- l'extraction incomplète des phénols à haut poids moléculaire (caractère hydrophobe). Smith et coll.[13] proposent l'utilisation du Triton-B (hydroxyde de benzyltriméthylammonium) pour augmenter la solubilité des échantillons dans le milieu d'extraction;

- l'extraction de substances non acides que l'on retrouve comme contaminant dans la fraction acide. MacGrehan[12] purifie la phase aqueuse sur une cartouche C-18 Sep-PAK pour éliminer les particules solides qui nuisent aux séparations ultérieures de l'extrait phénolique.

Signalons enfin que de nombreux utilisateurs[14,15] ont montré l'inefficacité de la méthode pour une extraction quantitative des composés phénoliques. Cependant, ce procédé reste actuellement le seul intéressant au stade pilote ou industriel.

3.2. Chromatographie liquide:

3.2-1. Chromatographie liquide d'adsorption:

La chromatographie liquide d'adsorption est une méthode générale, très utilisée pour le fractionnement des liquides ex-charbon[7]. Les possibilités de séparation grâce à la variété des phases stationnaires et des solvants d'élution ont conduit au développement de nombreux protocoles adaptés aux échantillons étudiés[8]. Afin d'illustrer cette diversité quelques exemples représentatifs sont rassemblés dans la figure 4[16,17,18].

Figure 4.a

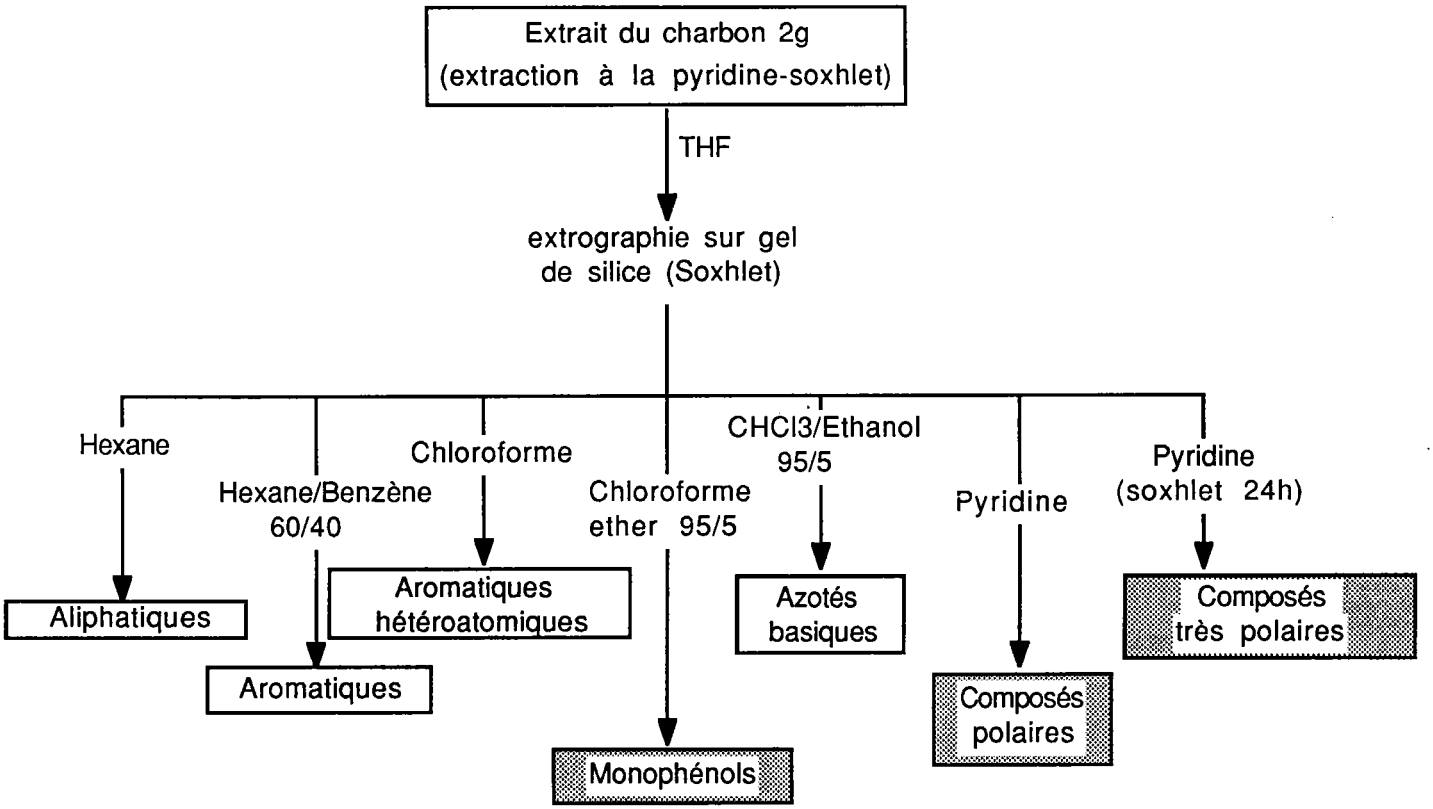


Figure 4.b

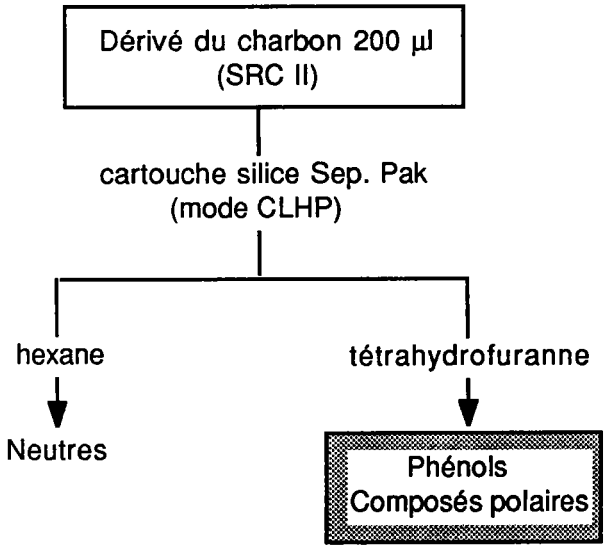


Figure 4.c

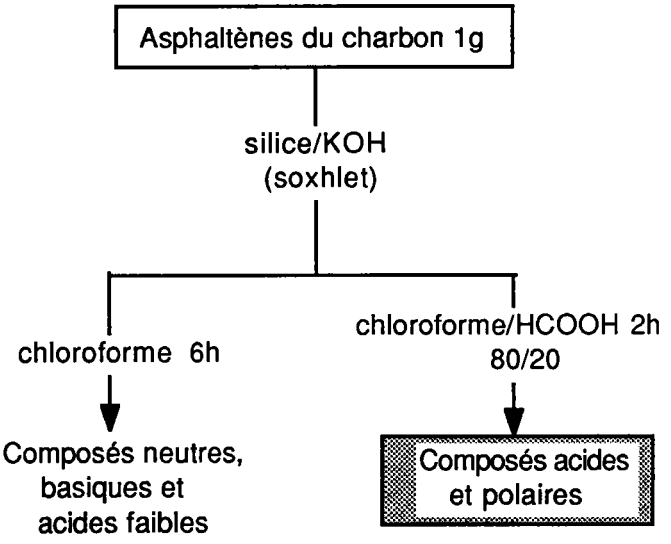


Figure 4. Fractionnements chromatographique des dérivés du charbon.

Cependant, malgré la diversité des méthodes disponibles,un certain nombre d'inconvénients restent communs à tous les schémas de séparation :

- la répartition des composés phénoliques sur une ou plusieurs fractions plus ou moins pures;

- la pollution des fractions acides par des substances basiques[7];

- l'adsorption irréversible et les rendements d'extraction dépendant de l'activité de la phase stationnaire pour SiO_2 et Al_2O_3[16];

- la durée d'analyse très longue (figure 4-a.).

Guiochon et coll.[19] ont mis au point une extraction sélective des composés azotés basiques sur gel de silice traité par l'acide chlorhydrique qui permet d'éviter leur interférence avec les composés acides.

De la même façon, la séparation des acides est améliorée par extraction sur gel de silice traité par la potasse (figure 4-c.).

Enfin la CLHP, d'utilisation croissante, permet de diminuer de façon sensible le temps d'analyse[20,21].

3.2-2. Chromatographie d'exclusion et de diffusion (CED)

La séparation par CED, basée sur une élution selon la taille moléculaire du soluté, ne permet pas d'obtenir un fractionnement en classes chimiques à partir de mélanges complexes[22]. Par ailleurs une étude de Taylor et coll.[23] sur composés modèles révèle que la séparation des phénols tentée avec cette méthode, ne suit pas le mécanisme d'exclusion de la CED.

3.3. Chromatographie sur résines ioniques

L'avantage d'une séparation selon le caractère acido-basique des composés hétéroatomiques (O,N,S) d'une part et l'amélioration des résines ioniques d'autre part ont contribué au développement de la chromatographie par échange d'ions dans l'étude des mélanges complexes.

La séparation des dérivés liquides du charbon sur résines a deux aspects positifs :

- une caractérisation par un bilan pondéral en composés acides, basiques et neutres;

- une simplification des analyses ultérieures adaptées aux différents groupes fonctionnels.

Munday et Eaves[24] sont les premiers à avoir utilisé des résines échangeuses d'ions en milieu aqueux pour la séparation des fuels dès 1959. En 1967 Webster et coll.[25] introduisent les échangeurs ioniques en milieu organique dans le fractionnement des fuels. Ces auteurs obtiennent trois fractions de caractère acide croissant en combinant deux formes de résine, OH^- et CO_3^{2-}, et en utilisant pour la première fois des gaz dissous dans des solvants organiques comme éluants. Scheppele et coll.[26] et Jewell et coll.[27] contribuent au développement et à la généralisation de la chromatographie par échange ionique respectivement pour les produits ex-charbon et ex-pétrole. Enfin, cette technique participe à l'essor des méthodes d'analyse des phénols cité en début de ce paragraphe. Dès lors les applications se multiplient et donnent lieu à de nombreuses variantes.

Le tableau 2 illustre quelques protocoles utilisés en chromatographie sur résines anioniques :

- l'élution séquentielle à partir d'une même résine;

- la combinaison de deux résines de force différente.

Echantillons	*Résines*	*Eluants des fractions acides*	*Nombre de fractions*	*Auteurs(réf.)*
Produits pétroliers	Amberlyst A-29 (OH et CO3)	CH3OH/CO2	3	Webster (25)
Produits pétroliers	Amberlyst A-29 (OH)	CH3OH/C6H6(15/85) CH3OH/C6H6/HCl (38/60/2)	2	Snyder (28)
Produits pétroliers	Amberlyst A-29 (OH)	C6H6 CH3OH CH3OH/CO2	3	Jewell (27)
Huiles du charbon	Amberlyst A-29 (OH)	C6H6 CH3OH/CO2	1	Scheppele (26)
Dérivés liq. du charbon	Amberlyst A-21 et A-27(OH)	CH3OH CH3OH/CO2 CH3OH/CH3COOH (60/40)	6	Strachan (29)

Tableau 2. Séparations sur résines échangeuses d'ions.

Dans le cadre de l'étude des composés phénoliques, quelques points importants sont signalés par les auteurs :

- la séparation acide/base complète est obtenue en couplant en série des résines basiques et acides. L'ordre des colonnes généralement adopté est anionique puis cationique. Dans le cas inverse les hydroxynaphtalènes sont retenus sur la résine cationique. Par contre, il est préférable de placer l'échangeur cationique en premier si on veut récupérer les hydrocarbures aromatiques aminés dans la fraction basique[6];

- la préparation des résines ioniques conditionne leur efficacité. Selon Green et coll.[6], l'alcool utilisé dans les étapes 5 et 6 de la préparation (tableau 3) influence de façon importante l'activité de la résine. Les auteurs concluent à une meilleure efficacité du propanol par rapport au méthanol pour obtenir un support capable de retenir les composés faiblement acides;

Etape	*Réactifs*	*Quantité (dm3/1,5 kg de résine)*
1	HCl 1-2N	25
2	eau	4
3	NaOH 1-2N	25
4	eau	12
5	eau:propanol 1:1	25
6	propanol	25
7	ether éthylique	soxhlet, 24h (N2)
8	n-pentane	soxhlet, 24h (N2)

Tableau 3. Préparation des résines échangeuses d'anions

Strachan et coll.[30] étudient les résidus obtenus lors de la préparation des résines Amberlyst A-21 et A-27. Ils montrent qu'un lavage incomplet des supports avant leur utilisation, peut perturber les propriétés physico-chimiques des fractions séparées et conduire à une surestimation des fractions acides;

- ***enfin la nature de l'éluant peut nuire à la récupération de la fraction acide***. D'après Green et coll.[6], le tétrahydrofuranne pourrait se polymériser au contact de la résine d'où la nécessité de l'utiliser en faible quantité et dans les cas difficiles. Par ailleurs, le dichlorométhane ne permet pas de récupérer les hydroxynaphtalènes et les hydrocarbures aminés. Selon Smith et coll.[13] le tétrahydrofuranne peut entraîner une dissolution partielle des supports solides. Des manipulations faites en ce sens au laboratoire montrent que 6 à 10% de résine Amberlyst A-26 sont dissous en 15 minutes[31].

3.4. Conclusion :

Parmi les méthodes d'extraction disponibles, nous avons choisi la technique par échanges ioniques pour séparer les phénols. En effet, cette méthode permet d'isoler en une **seule étape** une **fraction acide globale** séparée des hydrocarbures et des composés azotés basiques.

4. ANALYSE DES COMPOSES OXYGENES

Dans ce paragraphe nous incluons l'analyse des composés oxygénés non hydroxylés. Les méthodes d'analyse par chromatographie en phases liquide et gazeuse ne sont pas abordées ici, car elles n'ont pas fait l'objet d'application particulière dans notre étude et ont été largement décrites par ailleurs[2,14]. Elles ne seront mentionnées que dans le cas de leur complémentarité avec les méthodes spectroscopiques (couplages CPV/IR et CL/IR).

4.1. Spectrophotométrie d'absorption infra-rouge.

La technique de spectroscopie infra-rouge par transformée de Fourier (IRTF) permet l'analyse des échantillons bruts et des fractions issues de séparations chromatographiques et sert également de système de détection en couplage chromatographique .

4.1-1. Analyse qualitative

La spectroscopie IR est utilisée pour l'identification des groupements fonctionnels ou pour le suivi du fractionnement des produits ex-charbon. Nous rapportons ci-dessous (tableau 4) les principales fréquences caractéristiques des dérivés oxygénés [32,33]. On constate que les groupements pyrroliques (ν_{NH}=3470cm^{-1}) absorbent dans la même zone que les composés hydroxylés[33].

Fréquences(cm^{-1})	*Groupements fonctionnels*
	OH
3600	OH phénoliques libres
3580	OH phénoliques liés
	C=O
1735	Acides carboxyliques libres
1700	Cétones et acides liés
1680-1670	Amides aromatiques
	C-O
1300-1000	Phénols et alcools
	C-O-C

Tableau 4. Absorptions infra-rouge des groupements oxygénés.

4.1-2. Analyse quantitative

Les bandes d'absorption des fonctions caractéristiques présentes dans les liquéfiats et les goudrons de pyrolyse (notamment à basse température), ν_{OH} et ν_{NH}, sont précisément celles qui sont le plus souvent étudiées du point de vue quantitatif en IR. Il en est de même pour les bandes $\nu_{C=O}$ (composés cétoniques, acides et esters) particulièrement intenses pour les charbons jeunes (lignites) ou les charbons oxydés.

Le dosage par IR suppose la connaissance de coefficients d'absorption déterminés à partir de courbes d'étalonnage tracées pour un ou plus généralement plusieurs composés modèles[34,35]. Ainsi Génard[14] a utilisé le phénol, le p-éthylphénol, le tertiobutyl-2 phénol, le méthyl-2 isopropyl-5 phénol, le méthoxy-2 phénol, le méthoxy-2 allyl-4 phénol, le dihydroxy-1,2 tertiobutyl-5 phénol, le naphtol-1 et l'hydroxy-2 biphényle pour l'étude quantitative des phénols de liquéfiats du charbon.

Plusieurs considérations sont à prendre en compte dans l'analyse IR quantitative :

- les fréquences ν_{OH} dans les alcools et les hydroxy-aromatiques sont voisines et ne peuvent être différenciées[34];

- les coefficients d'absorption à l'intérieur d'une même classe chimique varient d'un composé à l'autre [34,35]. Pour les composés hydroxylés, la valeur ν_{OH} est fonction de la condensation aromatique et, de la position et de la nature de la substitution alkyle (figure 5). D'où l'importance du choix des substances modèles en fonction de l'échantillon;

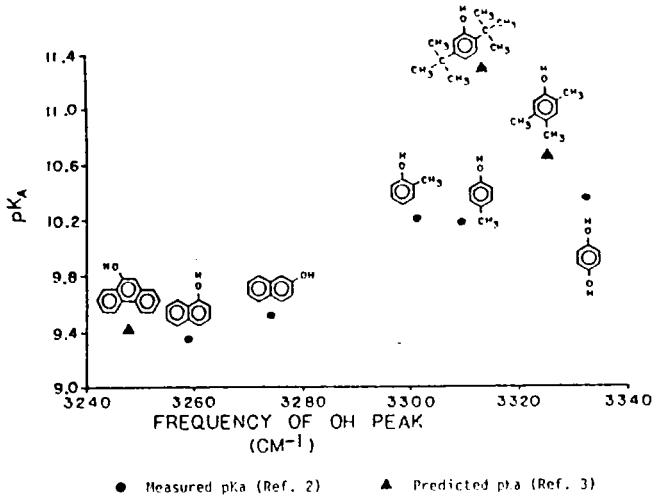


Figure 5. Variation de ν_{OH} avec la structure phénolique.

- les interactions moléculaires(liaisons hydrogène,...) peuvent empêcher les déterminations quantitatives. Pour atténuer ces phénomènes on peut avoir recours à la dilution par un solvant ou à la technique "d'isolement de matrice"[36] : les spectres des molécules piégées dans une matrice inerte sont mieux résolus, ce qui simplifie l'identification et la quantification des groupes fonctionnels.

Pour les raisons exposées ci-dessus et dans le cadre de l'analyse des mélanges ex-charbon, la spectroscopie IR est très performante du point de vue qualitatif. En ce qui concerne l'analyse quantitative, les résultats sont d'autant meilleurs que l'échantillon est plus homogène et que les composés d'étalonnage sont judicieusement choisis. Cependant la précision des mesures reste modeste (±10-20%)[14].

4.1-3. Spectroscopie IR en ligne

La détection IRTF est particulièrement adaptée au suivi des séparations chromatographiques.

a) Couplage avec la chromatographie liquide haute performance

Taylor et coll.[37,38] ainsi que Chmielowiec[39] analysent les fractions polaires issues de produits charbonniers par CLHP avec détection IRTF. Ce couplage est encore d'utilisation limitée pour les raisons suivantes :

- l'analyse IR interdit les solvants aqueux et par conséquent la chromatographie en phase inverse, largement utilisée pour la séparation des fractions polaires;

- la compensation du solvant ne peut être assurée en continu lors d'une séparation chromatographique par gradient d'élution, d'où la nécessité d'opérer dans des conditions isocratiques;

Les deux chromatogrammes de la figure 6 comparent les systèmes de détection UV et IRTF. La séparation est obtenue sur phase normale (silice greffée amino-cyano) et avec un éluant binaire $CDCl_3/CH_3CN$[37].

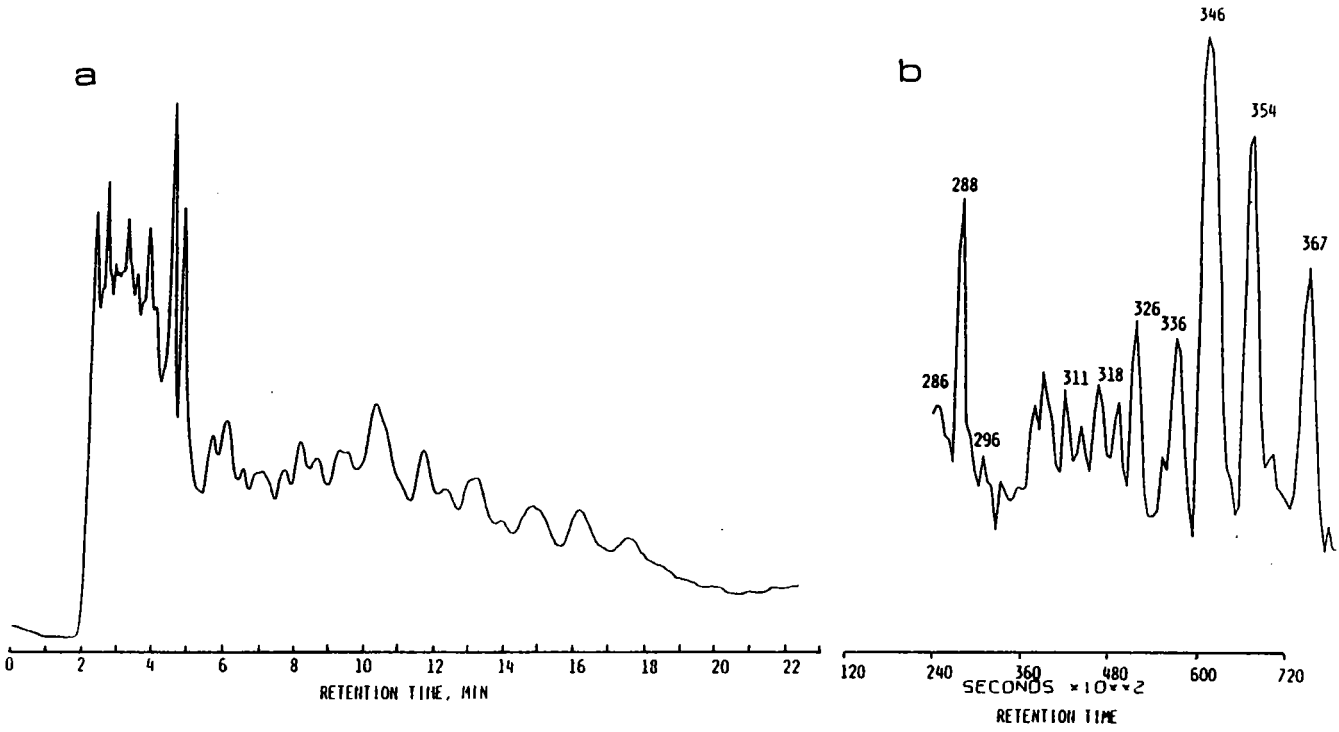


Figure 6. **Séparation d'une fraction polaire sur Partisil-10 PAC:**

a. détection UV (254 nm),

b. détection IRTF.

b) Chromatographie en phase vapeur-IRTF (CPV-IRTF)

Uden et coll.[10] séparent et identifient les phénols extraits d'une huile bitumineuse par couplage CPV-IRTF (figure 7).

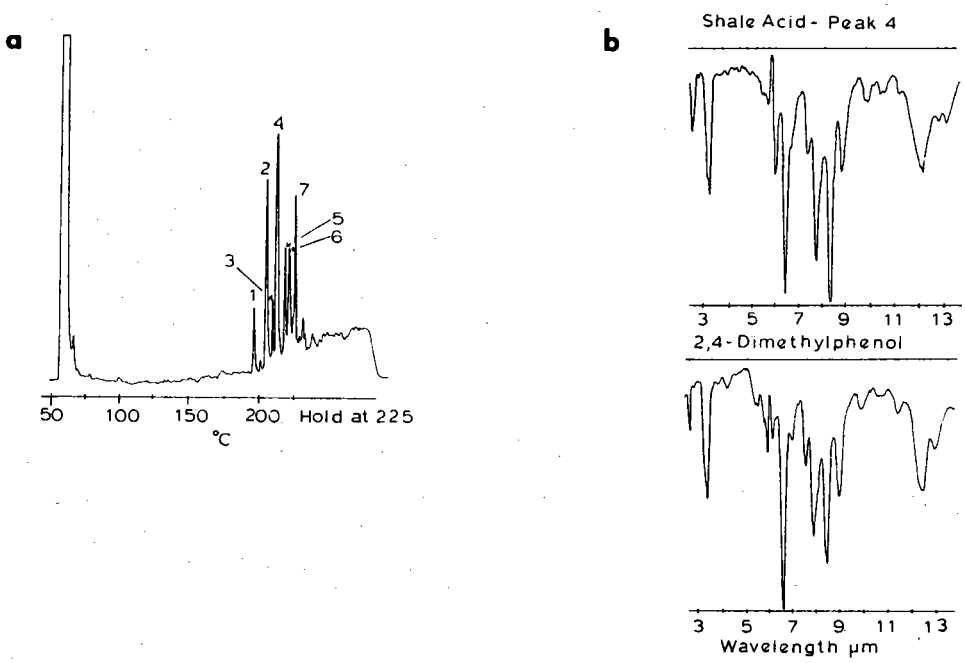


Figure 7. Séparation d'une fraction acide (huile bitumineuse) en CPV:
a. chromatogramme CPV/IRTF
b. spectres IRTF du pic n° 4 et du diméthyl-2,4 phénol

Cet exemple illustre l'intérêt d'un détecteur IR: les substances ne sont plus identifiées par leur seul temps de rétention mais également par leurs caratéristiques spectrales.

Le développement des bibliothèques de spectres, l'augmentation de la résolution des colonnes chromatographiques et de la sensibilité des détecteurs IR rendent cette technique de plus en plus performante pour l'analyse des mélanges complexes.

4.2. Spectrométrie de masse

Les principaux modes d'ionisation de la spectrométrie de masse -impact électronique, ionisation et désorption de champ, ionisation chimique- ont fait l'objet de nombreuses mises au point bibliographiques. A cet effet les travaux de Severin sont cités en exemple[40].

Afin d'étudier les fractions polaires dérivées du charbon et du pétrole, Buchanan et coll.[41] ont développé une utilisation originale de l'ionisation chimique par le méthanol et son homologue deutéré, permettant de différencier les phénols des éthers aromatiques. Plus récemment le même auteur[42,43] étend le principe de cette analyse aux alcools aromatiques et aux composés di- et trioxygénés.

Les réactions d'ionisation et les différences de masse observées entre les spectres CH_3OH et CD_3OD sont rapportées dans le tableau 5 pour les trois classes de composés monooxygénés.

Les différences de masse observées entre les spectres protonés et deutérés (2, 1 et 0 unités de masse) permettent d'identifier respectivement les phénols, les éthers et les alcools.

L'intérêt de cette méthode est cependant limité par la non sélectivité du réactif d'ionisation. En effet, toute substance de basicité supérieure à celle du réactif $CH_3OH_2^+$ est ionisée et par suite détectée en spectrométrie de masse. Les thiophénols, les thioéthers et les thiols substitués par un groupement aromatique se caractérisent de façon similaire par une variation de 2, 1 et 0 unités de masse, du méthanol au méthanol-d_4. De même on constate des différences de 3, 2 et 1 unités de masse entre les spectres CH_3OH et CD_3OD pour les amines aromatiques primaires, secondaires et tertiaires.

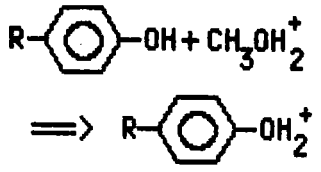
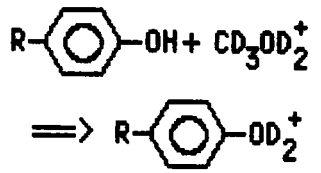
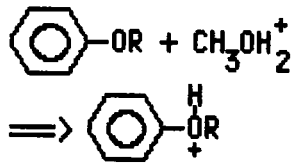
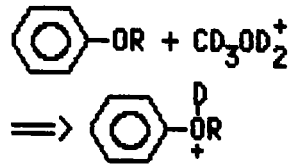
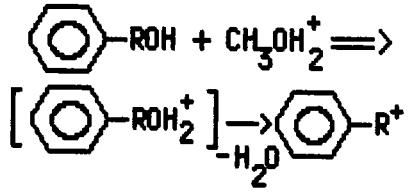
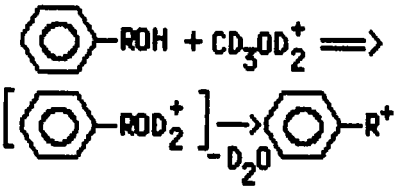
	Ionisation avec CH_3OH	*Ionisation avec* CD_3OD	*Différence de masse* CD_3OD / CH_3OH
Phénols	 **M+1**	 **M+3**	2
Ethers arom.	 **M+1**	 **M+2**	1
Alcools arom.	 **M-17**	 **M-17**	0

Tableau 5. Réactions d'ionisation avec CH_3OH et CD_3OD

4.3. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire.

La spectroscopie de RMN en phase liquide, ^{1}H ou ^{13}C, est d'application courante dans l'analyse des dérivés du charbon. La RMN d'hétéronoyaux moins sensibles ou peu abondants (^{17}O, ^{33}S, ^{15}N) reste encore d'utilisation très limitée. Une troisième approche consiste à introduire un noyau sensible (^{19}F, ^{31}P...) sur une fonction chimique définie.

4.3-1. Spectroscopies de RMN ^{1}H, ^{13}C et ^{17}O

Les structures oxygénées peuvent être analysées par RMN du proton, du carbone 13 ou de l'oxygène 17.

a) RMN ^{1}H :

Les résonances des OH phénoliques peuvent être observées en RMN ^{1}H . Cependant il est bien connu que les fréquences correspondantes sont très sensibles aux variations des conditions expérimentales (concentration, solvant, température, ...)[48] et à la présence d'accepteurs de protons dans l'échantillon. Les raies de résonance sont généralement élargies et coïncident souvent avec celles des protons aromatiques et oléfiniques. Un des moyens d'éviter cette interférence est de déplacer les raies OH soit par dérivation (acétylation, ...), soit par ajout d'une substance deutérée. Les protons acides peuvent alors être dosés par différence mais ils sont généralement sous-estimés par cette méthode[49].

Les éthers aliphatiques peuvent être identifiés par les protons situés en α des atomes d'oxygène (δ = 3,3 - 4,5 ppm). Yen et coll.[50] utilisent dans ce cas les propriétés des lanthanides ($Yb(fod)_3$) pour doser et différencier ces protons des groupements méthylène en α de deux cycles aromatiques.

b) RMN ^{13}C :

La spectroscopie de RMN ^{13}C permet d'avoir accès à des informations sur le squelette carboné. Elle est utilisée pour la détermination de paramètres structuraux et de formules modèles, en association ou non avec la RMN ^{1}H. Ces méthodes ne donnent pas de résultats précis en présence de structures hétéroatomiques assimilées à un squelette hydrocarboné[51]. Yoshida et coll.[52] établissent des paramètres plus adaptés à l'étude de mélanges d'hydrocarbures et de composés hétéroatomiques en introduisant des corrections pour les hétéroatomes. Le découpage et l'attribution des déplacements chimiques restent cependant difficiles.

En ce qui concerne plus précisément la caractérisation des **fonctions oxygénées non hydroxylées** - éthers aromatiques et aliphatiques, groupements carbonyle - la RMN ^{13}C permet d'obtenir des renseignements intéressants:

- les déplacements chimiques des groupements carbonyle (δ=170-210 ppm) diffèrent de ceux des carbones éther aromatique (δ=148-168 ppm). Ces deux zones se différencient également des éthers aliphatiques (δ=55-75 ppm);

- les résonances des fonctions carbonyle et éther aliphatique ne coïncident pas avec les zones aromatique et aliphatique(44).

Toutefois la préparation des dérivés méthoxylés peut être utile dans certains cas. La concentration en acides carboxyliques est obtenue, après méthoxylation, par intégration du signal méthoxyle à environ δ=51 ppm (§ 4.3-2). Cette dérivation se traduit également par un déplacement du signal des carbonyles des esters méthyliques,de 5 ppm vers les champs forts. Une meilleure séparation est alors obtenue entre les groupements carbonyle des acides (δ=165-180 ppm) et les autres groupements carbonyle non déplacés (cétones,..δ=185-205ppm)(53).

Enfin les résonances des éthers aromatiques (δ=148-168 ppm) coïncident avec celles des carbones aromatiques substitués par un oxygène phénolique (δ=148-158 ppm). Ces éthers sont donc déduits par différence entre l'oxygène non hydroxylé total et les autres types de carbone oxygéné.

c) RMN ^{17}O

D'utilisation limitée en raison de la faible abondance naturelle de l'oxygène 17 (0,037%) et d'un moment quadrupolaire, I=5/2, donnant des raies larges, la spectroscopie de RMN ^{17}O devient un moyen d'étude des fonctions oxygénées présentes dans les fuels avec le développement des appareils à transformée de Fourier, travaillant à haut champ(45).

Malgré ces inconvénients, la RMN ^{17}O présente deux avantages importants :

- un domaine de déplacements chimiques d'environ 800 ppm;

- un noyau de nature quadrupolaire qui s'il élargit les raies observées, diminue le temps de relaxation spin-réseau T_1 du noyau et permet par conséquent des temps d'acquisition très courts (30 ms par acquisition).

Les spectres des trois fractions acides issues d'un distillat lourd d'hydroliquéfaction selon le mode SRC-II rapportés sur la figure 8 illustrent la difficulté d'obtenir une sensibilité et une résolution suffisantes pour une étude qualitative et quantitative de l'oxygène 17 en abondance naturelle[45].

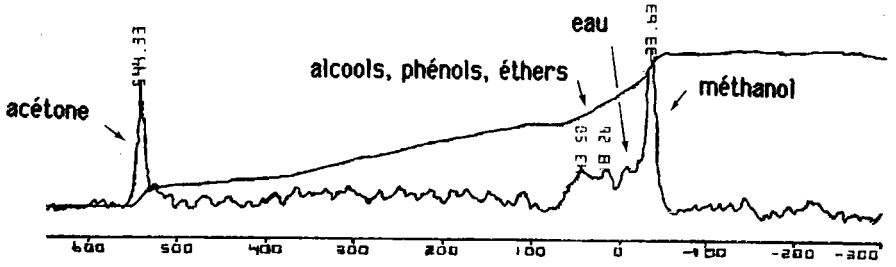


Figure 8. Spectre de RMN ^{17}O d'une fraction acide (distillat SRC-II).

Les déplacements chimiques de ces trois éléments (^{1}H, ^{13}C, ^{17}O) sont présentés sur la figure 9 pour les quatre classes de composés oxygénés rencontrés dans les dérivés du charbon : les phénols, les éthers aromatiques et aliphatiques, les composés hétéroatomiques oxygénés et les acides carboxyliques[2,44,45,46,47].

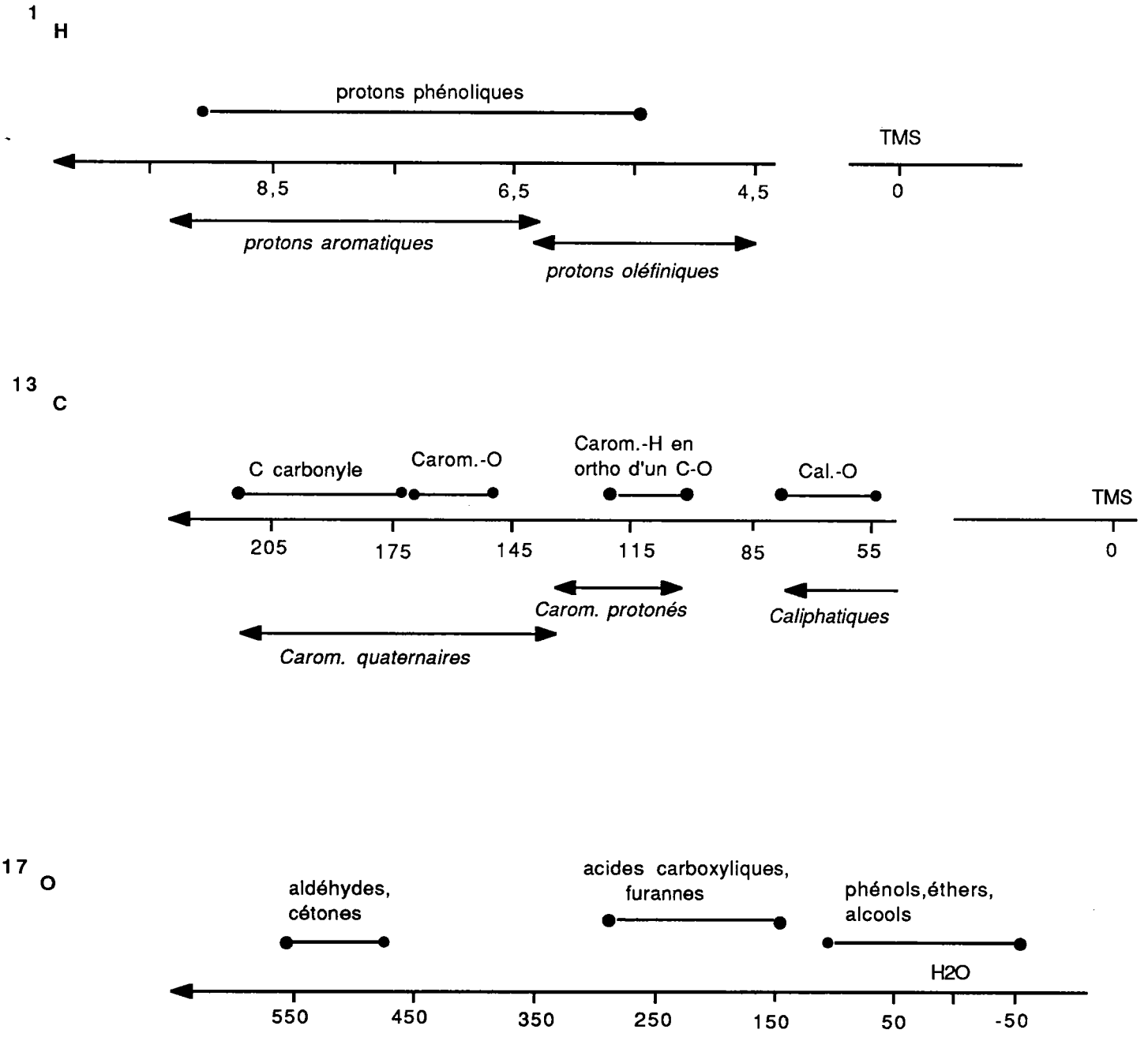


Figure 9. Déplacements chimiques 1H, 13C et 17O dans le domaine des fonctions oxygénées.

4.3-2. Identification et dosage des groupements hydroxyle: dérivation et spectroscopie de RMN

Nous aborderons ici les seules techniques de dérivation qui conduisent à une détermination en RMN.

Dans le cadre de l'étude des groupements hydroxyle, l'application des spectroscopies de RMN ^{1}H, ^{13}C et ^{17}O est limitée par les problèmes de sensibilité et de chevauchement des déplacements chimiques. Par dérivation, il est possible de révéler les groupements fonctionnels, notamment les OH phénoliques, en RMN conventionnelle (^{1}H, ^{13}C) ou en RMN hétéronucléaire (^{29}Si, ^{19}F, ^{31}P, ^{119}Sn,...).

a) Silylation - RMN ^{1}H, ^{13}C, ^{29}Si :

L'agent de silylation le plus utilisé est l'hexaméthyldisilasane (HMDS) mais le N,O-bis(triméthylsilyl)trifluoro-acétamide (BSTFA) est plus efficace[54]. La réaction de silylation est traditionnellement utilisée pour quantifier les groupements OH par analyse RMN ^{1}H[53,55]. Si Schweighardt et coll.[55] observent plusieurs bandes d'absorption ^{1}H pour une fraction acide d'asphaltènes du charbon, les spectres des produits silylés présentent généralement une bande silyle non résolue de δ= -1 à 0,4 ppm[53].

De même, les spectres de RMN ^{13}C ne présentent pas de structure fine de la bande silyle entre δ= -5 et 5 ppm. Dans le cas des produits ex-charbon, la silylation est surtout utilisée pour augmenter la solubilité des échantillons dans les solvants de RMN usuels et permet ainsi l'analyse RMN ^{13}C.

La RMN du silicium 29 permet d'aborder l'aspect qualitatif de la réaction de silylation[58](figure 10). Une détermination quantitative est possible si des précautions sont prises pour réduire les effets de relaxation et d'Overhauser (NOE)[54].

Enfin la silylation est une méthode simple et rapide mais elle présente l'inconvénient de conduire à des dérivés peu stables (sensibles à l'hydrolyse)[53].

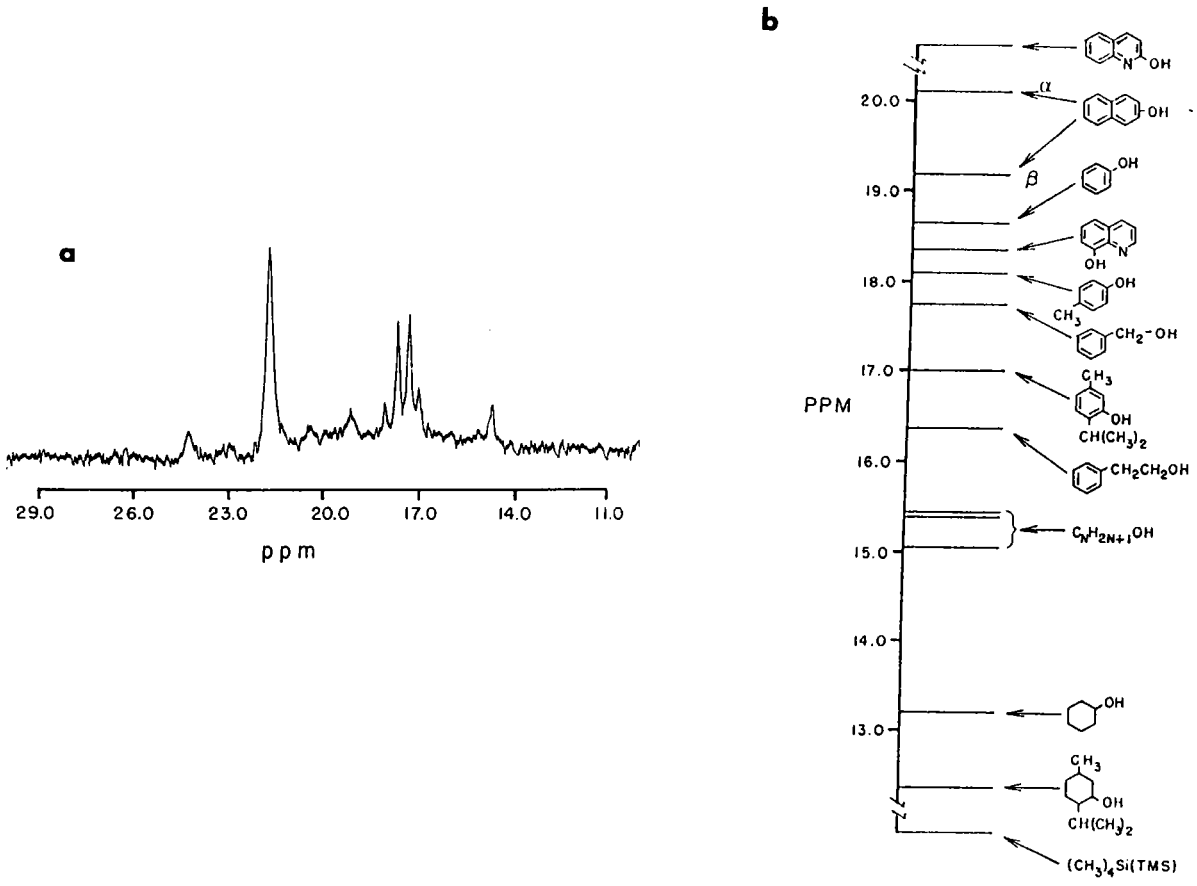


Figure 10. RMN ^{29}Si :

a. spectre d'une fraction polaire silylée (huile bitumineuse),

b. déplacements chimiques de composés hydroxylés (réf. TMS).

b) Méthylation - RMN ^{1}H et ^{13}C :

Les réactifs de méthylation sont soit le diazométhane[59] soit l'iodure de méthyle[53].

Les déplacements chimiques ^{1}H des groupements méthoxyle (δ=3,3-4,0 ppm) coïncident avec ceux des protons méthyléniques joignant deux cycles aromatiques. Par contre, les carbones méthoxyle (δ=50-60 ppm) en RMN ^{13}C sont bien séparés des carbones aliphatiques (figure 11).

La réaction de méthylation est longue (24 heures) et incomplète pour les composés faiblement acides[53]. Les dérivés sont stables et peuvent être séparés ultérieurement.

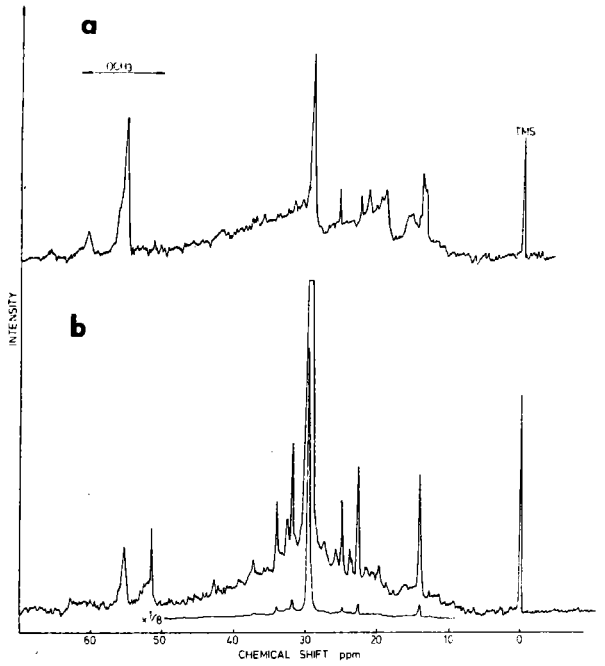


Figure 11. Spectres de RMN ^{13}C d'asphaltènes méthylés (partie aliphatique):

a. extrait de charbon bitumineux;

b. extrait de lignite.

c) Acétylation - RMN ^{1}H et ^{13}C

La réaction d'acétylation est généralement réalisée avec l'anhydride acétique(53).

Les résonances méthyle des groupements acétyle ne permettent pas de déterminer le pourcentage d'hydroxyle. Elles se situent dans la zone aliphatique que ce soit en RMN ^{1}H ou ^{13}C. Les carbones du type carbonyle ($\delta \approx 169$ ppm) se distinguent très bien des carbones aromatiques en RMN ^{13}C. Les groupements OH peuvent être alors déterminés si des précautions sont prises pour assurer une relaxation suffisante des carbonyles.

Comme pour la méthylation, la réaction d'acétylation est longue (24 heures). Elle conduit également à des dérivés stables mais donne de meilleurs résultats quantitatifs.

d) Transestérification - RMN ^{31}P :

Les premiers travaux concernent les esters phosphoriques de phénols, préparés avec un haut rendement et possédant des déplacements chimiques qui s'étendent sur environ 1 ppm[60].

Cependant, le caractère trifonctionnel de l'acide phosphorique conduit inévitablement à la formation d'esters mixtes en partant d'un mélange de phénols et donc à des spectres RMN complexes. Par exemple les esters phosphoriques des trois crésols donnent au moins dix raies en RMN ^{31}P. Le spectre d'un mélange de xylénols montre une complexité similaire (figure 12).

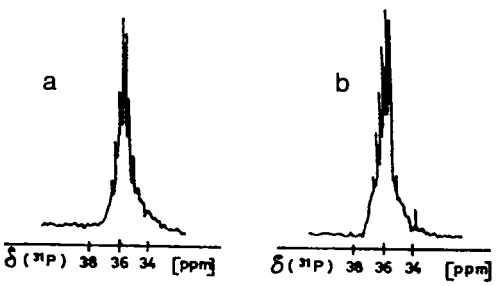


Figure 12. Spectres de RMN ^{31}P :
a. tricrésylphosphates,
b. trixylénylphosphates (réf. P_4O_6).

Pomfret et coll.[61] proposent deux séries monofonctionnelles de dérivés phosphorés : les esters diéthylphosphates et diméthylthiophosphiniques. L'avantage de ces séries est qu'une seule raie est observée pour chaque composé. La résolution est meilleure pour les dérivés thiophosphiniques pour lesquels une analyse quantitative peut être faite.

Les réactions de transestérification sont longues mais quantitatives y compris pour les phénols encombrés.

e) Stannylation - RMN ^{119}Sn :

Récemment, Rafii et coll.(62) ont décrit la réaction de phénols avec l'oxyde de bis(tri-n-butylétain) [TABCO] ainsi que les déplacements chimiques RMN ^{119}Sn des dérivés stanniques.

L'échelle des déplacements chimiques (≈30 ppm) est supérieure à celle des RMN ^{1}H, ^{29}Si et ^{19}F. Divers facteurs (solvant, température, nombre de coordination,...) affectent les déplacements chimiques des composés organostanniques, ce qui représente une sévère limitation pour une détermination qualitative. Les auteurs utilisent la séquence INEPT pour l'acquisition des spectres ^{119}Sn et annoncent une précision de 5% dans l'analyse quantitative. Le spectre de la figure 13 illustre l'application de cette méthode à une fraction phénolique ex-charbon.

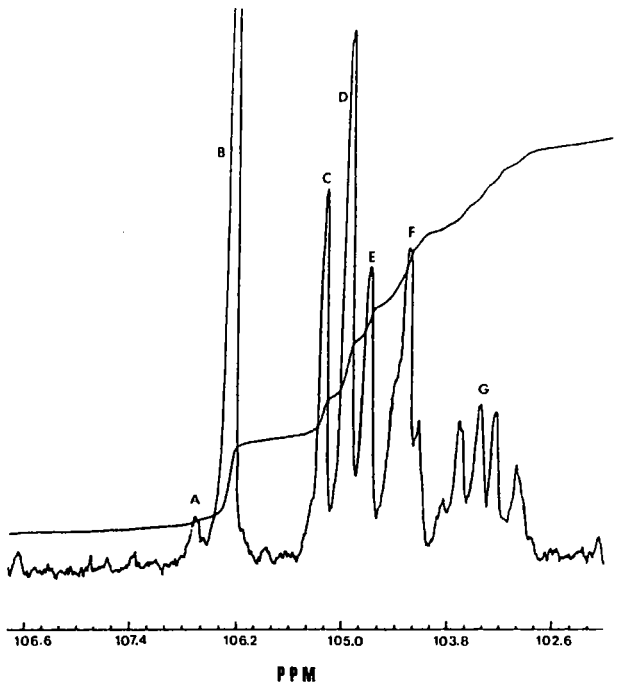


Figure 13. Spectre RMN ^{119}Sn d'une fraction phénolique ex-charbon : A. xylénol-2,6 ; B. phénol ; C. o-crésol ; D. p-crésol ; E. m-crésol; F. éthyl-phénols ; G. xylénols sauf le 2,6.

f) Dérivés du Fluor - RMN ^{19}F :

L'étude des fonctions hydroxylées par dérivation et RMN du fluor 19 commence avec Manatt en 1966[63]. Cet auteur utilise l'anhydride trifluoroacétique pour l'analyse de différents alcools. Depuis, cette approche s'est étendue à divers réactifs et substrats tels que les phénols d'origine charbonnière [7,53,63]. Dans ce cas les réactifs sont le chlorure de trifluoroacétyle, l'hexafluoroacétone, le chlorure de p-fluorobenzoyle et le trifluoro-2,2,2 diazoéthane. Les préparations des dérivés correspondants sont faciles et rapides. Elles peuvent être réalisées in-situ dans les sondes de RMN avec le chlorure de trifluoroacétyle (CTFA) et l'hexafluoroacétone (HFA). Les tableaux 6 et 7 décrivent les principaux critères d'efficacité des différentes techniques (réactions et analyses RMN). Le tableau 6 compare l'intervalle des déplacements chimiques des composés communs étudiés par les auteurs - le phénol, les trois crésols et les deux naphtols - en fonction du réactif [64,65,66,67].

Réactifs	*Intervalle de ∂ (ppm)*	*Multiplicité du signal*
Chlorure de trifluoro-acétyle	0,18	singulet (3 fluors)
Hexafluoroacétone	0,65	singulet (6 fluors)
Chlorure de p-fluoro-benzoyle	0,54	multiplet (1 fluor)
Trifluoro-2,2,2 diazo-éthane	0,15	triplet (3 fluors)

Tableau 6. Données de RMN ^{19}F

Réactifs	*Catalyseurs*	*Sous-produits de réaction*	*Stabilité des dérivés*
Chlorure de trifluoro-acétyle	amine tertiaire	CF3COCl en excès CF3COOH en présence d'eau	-
Hexafluoroacétone	---	---	++
Chlorure de p-fluoro-benzoyle	DABCO*	F-C6H4-COOH	+
Trifluoro-2,2,2 diazo-éthane	HBF4 aqueux	CF3CH2OH et (CF3CH2)2O	++

* diaza-1,4 bicyclo[2.2.2]octane

Tableau 7. Paramètres expérimentaux des réactions de trifluoroacétylation

Les réactifs fluorés réagissent également avec les amines, les thiols (cas du chlorure de p-fluorobenzoyle (CFB) et du trifluorodiazométhane (TFDM)) et avec les acides carboxyliques.

Outre les critères rapportés dans les tableaux 6 et 7, les réactifs HFA et TFDM présentent de sérieux inconvénients :

- la réaction de condensation avec l'HFA n'est pas quantitative pour les phénols peu encombrés et les composés polyfonctionnels (di- ou trihydroxylés). Ces derniers donnent un mélange de sous-produits de condensation et de dérivés mono- ou disubstitués[68]. De plus l'hexafluoroacétone est un produit très toxique[64];

- les rendements avec le TFDM vont de 7% avec le naphtol-1 à 94% pour le crésol[66]. Certains solvants (par ex. le tétrahydrofuranne) réagissent avec le réactif fluoré en présence du catalyseur acide, par ailleurs nécessaire. Les dérivés donnent des spectres ^{19}F complexes par suite du couplage J_{FH} des protons méthyléniques. Dorn et coll.[66] ajoutent un réactif paramagnétique , $Eu(fod)_2$, pour déplacer les acides carboxyliques vers les champs faibles et par suite améliorer la résolution spectrale entre ces derniers, les phénols et les alcools;

- le CFB présente une moindre sensibilité (remplacement du proton hydroxyle par un seul atome de fluor) et conduit à des multiplets dus aux constantes de couplage J_{FH} avec les protons aromatiques. Ces multiplets sont supprimés par découplage proton, mais des effets NOE peuvent nuire à la quantitativité de l'analyse.

Dans un autre article, Dorn et coll.[69] proposent "d'élargir" cette technique en utilisant le CFB enrichi en ^{13}C sur le carbonyle. La combinaison des déplacements chimiques ^{19}F et ^{13}C du motif permet ainsi de différencier des composés de δ_{19F} voisins par RMN ^{13}C et réciproquement.

Enfin Yen et coll.[70] utilisent un autre réactif, le chlorure de trifluorométhanesulfonyle. Les données quantitatives ne sont pas communiquées. Il apparaît que les pyrroles ne donnent pas de réactions univoques mais une N ou/et une C_2 sulfonation.

Le tableau 8 rassemble les techniques présentées dans ce paragraphe.

Méthode	*Réaction*	*Substrats*	*Réactifs et conditions*	*Noyau RMN*	*Analyse*
Silylation	OH —> $OSi(CH_3)_3$	phénols, acides carboxyliques	hexaméthyldisilasane et triméthylchlorosilane dans la pyridine; reflux 1h (53) ou BSTFA[a] et acide benzoïque dans le dioxanne; t° ambiante (54)	1H 13C 29Si	∂ Si(CH3)3 : -1 à 0,4 ppm ∂ Si(CH3)3 : -5 à 5 ppm ∂ phénols : 16 à 21 ppm
Méthylation	OH —> $O-CH_3$	phénol-acides acides carboxyliques	iodure de méthyle et hydroxyde de tétrabutylammonium dans le THF; préparation en 24 h à t° ambiante (53). ou diazométhane dans le THF; préparation en 24h à 5°C (59).	1H 13C	∂ OCH3 : 3,3 à 4 ppm ∂ OCH3 : 50 à 60 ppm
Acétylation	OH —> $O-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-CH_3$	phénols	anhydride acétique dans la pyridine; reflux 24h (53) ou t° ambiante (71).	1H 13C	∂ CH3 : 2 à 3 ppm ∂ CH3 : 20,8 ppm ∂ C=O : ≈ 170 ppm
Transesterification	OH —> $O-\overset{O}{\overset{\|\|}{P}}(OEt)_2$ ou OH —> $O-\overset{S}{\overset{\|\|}{P}}(CH_3)_2$	phénols	diéthylchlorophosphate et soude dans le benzène; préparation en 30 mn à 50°C ou idem avec le sulfure de chloro diméthylphosphine (60)	31P	∂ phénols : -7 à -5 ppm ou 93 à 95 ppm (réf H3P04)

Stannylation	OH —> $OSn(n\text{-}Bu)_3$	phénols, acides carboxyliques	oxyde de bis(tributylétain) dans le toluène; reflux 2h (62)	119Sn	∂ phénols : 100 à 120 ppm (réf tétraméthylétain)
Trifluoro-acétylation	OH —> $O\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}CF_3$	phénols	chlorure de trifluoroacétyle et lutidine 2,6 dans le chloroforme-d; t° de -55°C; préparation en quelques mn(53)	19 F	∂ phénols : -8 à -7 ppm (réf CFCl2-CFCl2)
Condensation avec l'hexa-fluoroacétone	OH ⇌ $O\text{-}\overset{CF_3}{\overset{\|}{C}}\text{-}OH$ (CF_3)	phénols, acides carboxyliques (à haute t°)	hexafluoroacétone dans l'acétate d'éthyle et acétone-d6; t° ambiante;préparation en 5 mn (53).	19 F	∂ phénols : 2 à 4 ppm (réf CF3COCF3-H2O)
Fluoro-benzoylation	OH —> $O\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}$-C6H4-F	phénols, acides carboxyliques	chlorure de fluorobenzoyle et DABCO[b] dans le chloroforme-d; t° ambiante; prép. en 2h (67).	19 F	∂ phénols : 169 à 170 ppm (réf CFCl2-CFCl2)
Trifuoro-éthylation	OH —> $O\text{-}CH_2CF_3$	phénol-acides acides carboxyliques	trifluoro-2,2,2 diazoéthane et acide tétrafluoroborique aq. dans le chloroforme-d; t° ambiante (66)	19 F	∂ phénols : -7 à -6 ppm (réf CFCl2-CFCl2)

a- BSTFA = N,O-bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide
b- DABCO = diazo-1,4 bicyclo[2.2.2]octane

Tableau 8. Techniques RMN pour la détermination des groupements hydroxyle.

4.3-3. Conclusion

D'une manière générale, l'intérêt des méthodes de dérivation est de faciliter les analyses spectroscopiques et chromatographiques des composés phénoliques[7]:

- elles ajoutent une entité chimique absente des produits ex-charbon (F,P,Si,Sn,...) et permettent ainsi une détermination spécifique des composés dérivés en RMN;

- elles augmentent la volatilité et la solubilité des échantillons et offrent la possibilité d'analyses en chromatographie gazeuse et en RMN ^{1}H et ^{13}C;

- elles modifient la polarité des substances acides et élargissent le choix des méthodes de séparation chromatographique;

- enfin, par suite de l'augmentation du poids moléculaire des composés hydroxylés, elles permettent de différencier ces derniers des classes non réactives - comme les cétones, éthers...- par spectrométrie de masse.

Parmi les techniques de dérivations présentées au paragraphe 4.3-2., la méthode utilisant le chlorure de TFA semble la mieux adaptée à l'analyse des dérivés du charbon tant sur le plan de la performance de la réaction que sur celui de l'efficacité de l'analyse RMN ^{19}F. Nous avons donc retenu ce procédé pour l'étude de nos échantillons (chapitre III).

1. A.D. DAINTON, J. GIBSON, G.R. MILLWARD, J. OWEN, G.J. PITT
"Coal and Modern Coal Processing : An Introduction".
Academic Press, LONDON, NEW YORK, SAN FRANCISCO, 1979, 183.
éd. G.J. Pitt, G.R. Millward.

2. D.H. VALLES HERNANDEZ
Diplôme d'Etudes Supérieures Universitaires, METZ, 1985.

3. H.G. FRANK et G. COLLIN
"Steinkohlenteer".
Springer Verlag,BERLIN, HEILDELBERG, NEW YORK, 1968

4. INFORMATIONS CHIMIE
1980, n° 202, 173.

5. W.D. BETTS, J.A. SHARP
27. DGMK - Haupttagung vom 6 bis 8 Oktober 1982, AACHEN,180.

6. J.B. GREEN, R.J. HOFF, P.W. WOODWARD, L.L. STEVENS
Fuel, 1984, 63 , 1290

7. J.B. GREEN, J.S. THOMSON, S.K.T. YU, C.A. TREESE, B.K. STIERWALT, C.P. RENAUDO
Am. Chem. Soc. , Div. of Fuel Chem., 1986, 31, 198.

8. J.F. SCHABRON, R.J. HURTUBISE, H.F. SILVER
Anal. Chem., 1979, 51, 1426

9. B.C. BOCKRATH, C.L. DELLE DONNE, F.K. SCHWEIGHARDT
Fuel, 1978, 57, 4

10. P.C. UDEN, A.P. CARPENTER, H.M. HACKETT, D.E. HENDERSON, S. SIGGIA
Anal. Chem., 1979, 51, 38

11. S.A. FARNUM, B.W. FARNUM
Anal. Chem., 1982, 54, 979

12. W.A. MACCREHAN, J.M. BROWN-THOMAS
Anal. Chem. 1987, 59, 477

13. P.A.S. SMITH, J.C. ROMINE, S.S.P. CHOU, R.P. SCHRODER
"Chemistry of Asphaltenes"
Advances Chemistry Series 195, 1981, 155

14. A. GENARD
Thèse, Université de MARSEILLE, 1987

15. L.LENA, E. RAFII
"Séparation des phénols et des composés azotés dans des liquéfiats"
Contrat de Programme CERCHAR n° 81.F.0489

16. S.R. MOINELO, R. MENENDEZ, J. BERMEJO, A. GARCIA
Proc. Int. Conf. Coal Sci., OVIEDO, 1985, 759

17. G.K.J. CHAO, J.C. SUATONI
J. of Chrom. Science, 1982, 20, 436

18. P. ARPINO, J.M. SCHMITTER, G. GUIOCHON, Z. RAMLJAK, A. SOLC
Anal. Chem., 1977, 49, 1222

19. J.M. SCHMITTER, I. IGNATIADES, P. ARPINO, G. GUICHON
Anal. Chem., 1983, 55, 1685

20. J.B. GREEN, R.J. HOFF
J. of Chrom., 1981, 209, 231

21. C. BOLLET, J.C. ESCALIER, C. SOUTEYRAND, M.CAUDE, R. ROSSET
J. of Chrom., 1981, 206, 289

22. C.V. PHILIP, R.G. ANTHONY
Fuel, 1982 ,61 ,357

23. R.S. BROWN, D.W. HAUSLER, L.T. TAYLOR
Anal. Chem., 1981 ,53 ,197

24. W.A. MUNDAY, A. EAVES
World Petrol. Cong. Proc. 5th, NEW YORK, Sect V, 1959

25. P.V. WEBSTER, J.N. WILSON, M.C. FRANKS
Anal. Chim. Acta, 1967, 38, 193

26. S.E. SCHEPPELE, P.A. BENSON, G.J. GREENWOOD, Q. GRINDSTOFF, T. ACZEL, B. BIEBER
Am. Chem. Soc. - Symp. on Chemistry of Asphaltenes 1979, 963

27. D.M. JEWELL, J.H. WEBER, J.W. BUNGER, H. PLANCHER, D.R.LATHAM
Anal. Chem. 1972, 44, 1391

28. L.R.SNYDER, B.E. BUELL
Anal. Chem. 1968, 40, 1295

29. M.G. STRACHAN, R.B. JOHNS
Anal. Chem. 1986, 58, 312

30. M.G. STRACHAN, R.B. JOHNS
Anal. Chem. 1987, 59, 636

31. M. DIACK
Diplôme d'Etudes Approfondies, Université de METZ, 1987

32. T.V. VERHEYEN, R.B. JOHNS
Geochim. Cosmochim. Acta., 1981, 45, 1899

33. T. ACZEL, R.B. WILLIAMS, R.A. BROWN, R.J. PANCIROW
"Analytical Methods for Coal and Coal Products"
Academic Press, NEW YORK, 1978, Vol. I, 499
éd. C. Karr.

34. J.B. GREEN, B.K. STIERWALT, J.A. GREEN, P.L. GRIZZLE
Fuel, 1985, 64, 1571

35. G.A. ROBBINS, R.A. WINSCHEL, F.P. BURKE
Am. Chem. Soc.,Div. Fuel Chem., 1985, 30, 155

36. S.S. CANNON, C.J. CHU, R.H. HAUGE, J.L. MARGAVE
Fuel, 1987, 66, 51

37. P.G. AMATEIS, L.T. TAYLOR
Chromatographia, 1984, 18 , 175

38. R.S. BROWN, L.T. TAYLOR
Anal. Chem., 1983, 55, 723

39. J. CHMIELOWIEC
Anal. Chem. 1983, 55, 2367

40. D. SEVERIN
Erdöl und Kohle, 1976, 29, 13

41. M.V. BUCHANAN, G.L. KAO, B.D. BARKENBUS, C.H. HO, M.R. GUERIN
Fuel, 1983, 62, 1177

42. M.V. BUCHANAN
Anal. Chem. 1984, 56, 546

43. M.V. BUCHANAN, J. FLANAGAN, I.B. RUBIN, M.R. GUERIN
Polynucl. Aromat. Hydrocarbons, Int. Symp., 7th, 1983, 211

44. C.E. SNAPE, W.R. LADNER, K.D. BARTLE
Anal. Chem. 1979, 51, 2189

45. D.W. GRANDY, L. PETRAKIS, D.C. YOUNG, B.C. GATES
Nature, 1984, 308, 175

46. J.R. KERSHAW, B.A. KELLY
Fuel Proc. Tech., 1983, 7, 145

47. R. GERHARDS
DGMK - Projekt 285.05, 1980

48. L.J.S. YOUNG, T. HARA, N.C. LI
Fuel, 1984, 63, 816

49. K.M. PATEL, R.J. BALTISBERGER, N.F. WOOLSEY, W.E. KISIELESKI, M.S. MATHESON
Conf. Proc. - Liq. Scintill. Counting : Recent Appl. Dev. , 1980, 2, 477

50. F.F. SHUE, T.Y. YEN
Fuel, 1983, 62, 127

51. S. GILLET, R. RUBINI, J.J. DELPUECH, J.C. ESCALIER, P. VALENTIN
Fuel, 1981, 60, 221 et 226

52. S. YOKOYAMA, H. UCHINO, T. KATOH, Y. SANADA, T. YOSHIDA
Fuel, 1981, 60, 254

53. C.E. SNAPE, C.A. SMITH, K.D. BARTLE, R.S. MATTHEWS
Anal. Chem., 1982, 54, 20

54. K.S. SESHADRI, D.C. YOUNG, D.C. CRONAUER
Fuel, 1985, 64, 22

55. F.K. SCHWEIGHARDT, H.L. RETCOFSKY, S. FRIEDMAN, M. HOUGH
Anal. Chem. 1978, 50, 368

56. C.E. SNAPE, K.D. BARTLE
Fuel, 1979, 58, 898

57. D. SEYFERTH, D.P. DUNCAN, H.W. STERNBERG
Fuel, 1979, 58, 74

58. W.M. COLEMAN, A.R. BOYD
Anal. Chem. 1982, 54, 133

59. S. ACEVEDO, B. MENDEZ, A. ROJAR, I. LAYRISSE, H. RIVAS
Fuel, 1985, 64, 1741

60. J.W. STADELHOFER, K.D. BARTLE, R.S. MATTHEWS
Proc.- Int. Conf. Coal Sci. , DUSSELDORF, 1981, 792

61. A. POMFRET, K.D. BARTLE, S. BARRETT, N. TAYLOR, J.W. STADELHOFER
Erdöl und Kohle, 1984, 11, 515

62. E. RAFII, R. FAURE, L. LENA, E.J. VINCENT, J. METZGER
Anal. chem., 1985, 57, 2854

63. S.L. MANATT
J. of Am. Chem. Soc., 1966, 88, 1323

64. P. SLEEVI, T.E. GLASS, H.C. DORN
Anal. Chem., 1979, 51, 1931

65. K.D. BARTLE, R.S. MATTHEWS, J.W. STADELHOFER
Applied Spectroscopy, 1980, 34, 615

66. K.L. KOLLER, H.C. DORN
Anal. Chem., 1982, 54, 529

67. M.P. SPRATT, H.C. DORN
Anal. Chem., 1984, 56, 2038

68. R.S. MATTHEWS, J.W. STADELHOFER, K.D. BARTLE
Erdöl und Kohle, 1981, 4, 173

69. M.P. SPRATT, D. ARMISTEAD, E. MOTELL, H.C. DORN
Anal. Chem., 1985, 57, 359

70. F.F. SHUE, T.F. YEN
Anal. Chem., 1982, 54, 1641

71. K.M. PATEL, V.I. STENBERG, R.J. BALTISBERGER, N.F. WOOLSEY, K.J.K. KLABUNDE
Fuel, 1980, 59, 449

CHAPITRE II :

METHODES DE FRACTIONNEMENT ET DE SEPARATION

Références bibliographiques p. 67

1. FRACTIONNEMENT PAR DISTILLATION A COURT TRAJET.

Dans un but de simplification, le goudron étudié est tout d'abord fractionné par distillation à court trajet (ou distillation moléculaire) à l'aide de l'appareil DISTACT (1).

Le DISTACT est une unité de fractionnement mise au point par le Centre de Recherches TOTAL avec la collaboration de Leybold-Heraeus, qui permet d'obtenir des distillats "lourds" -température d'ébullition(sous p. atm.)≈700°C - sans craquage thermique en cours d'opération.

1.1. Principe et description de l'appareil DISTACT (2)

Le principe de cette unité est l'évaporation continue en couches minces sous vide poussé.

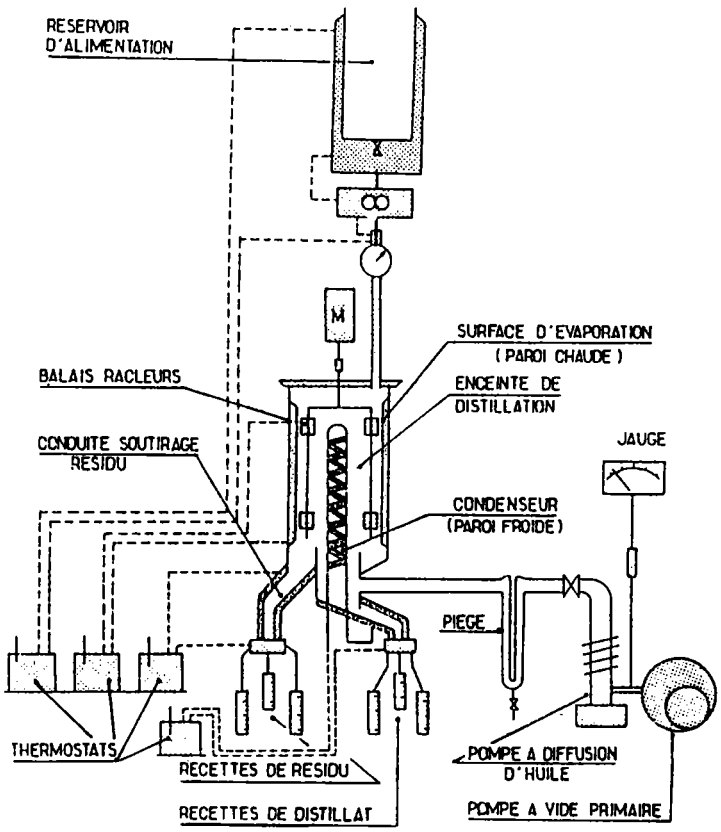


Figure 1. Appareil DISTACT

La charge à distiller est introduite sur la paroi chaude d'un évaporateur cylindrique et étalée en film mince sur toute la surface de cette paroi par raclage au moyen de balais rotatifs (figure 1). Soumis à la faible pression régnant dans l'évaporateur, les produits sont alors progressivement vaporisés. Les vapeurs sont condensées sur une deuxième paroi froide, concentrique à la première, et placée à courte distance de celle-ci (d'où le nom de "distillation à court trajet"). Les produits séparés au cours de l'opération s'écoulent par gravité le long des parois, chaude et froide, et sont collectés dans différentes recettes.

1.2 Application au goudron de pyrolyse basse température (GBT).

L'échantillon est fractionné selon la norme ASTM 1160. La préparation des distillats à points finals d'ébullition **décroissants** est schématisée sur la figure 2. Cette démarche de distillation se justifie par sa facilité de mise en oeuvre : en commençant à distiller à la plus haute température, les produits lourds sont éliminés et le distillat plus léger est facilement récupéré pour être à nouveau introduit dans le réservoir d'alimentation.

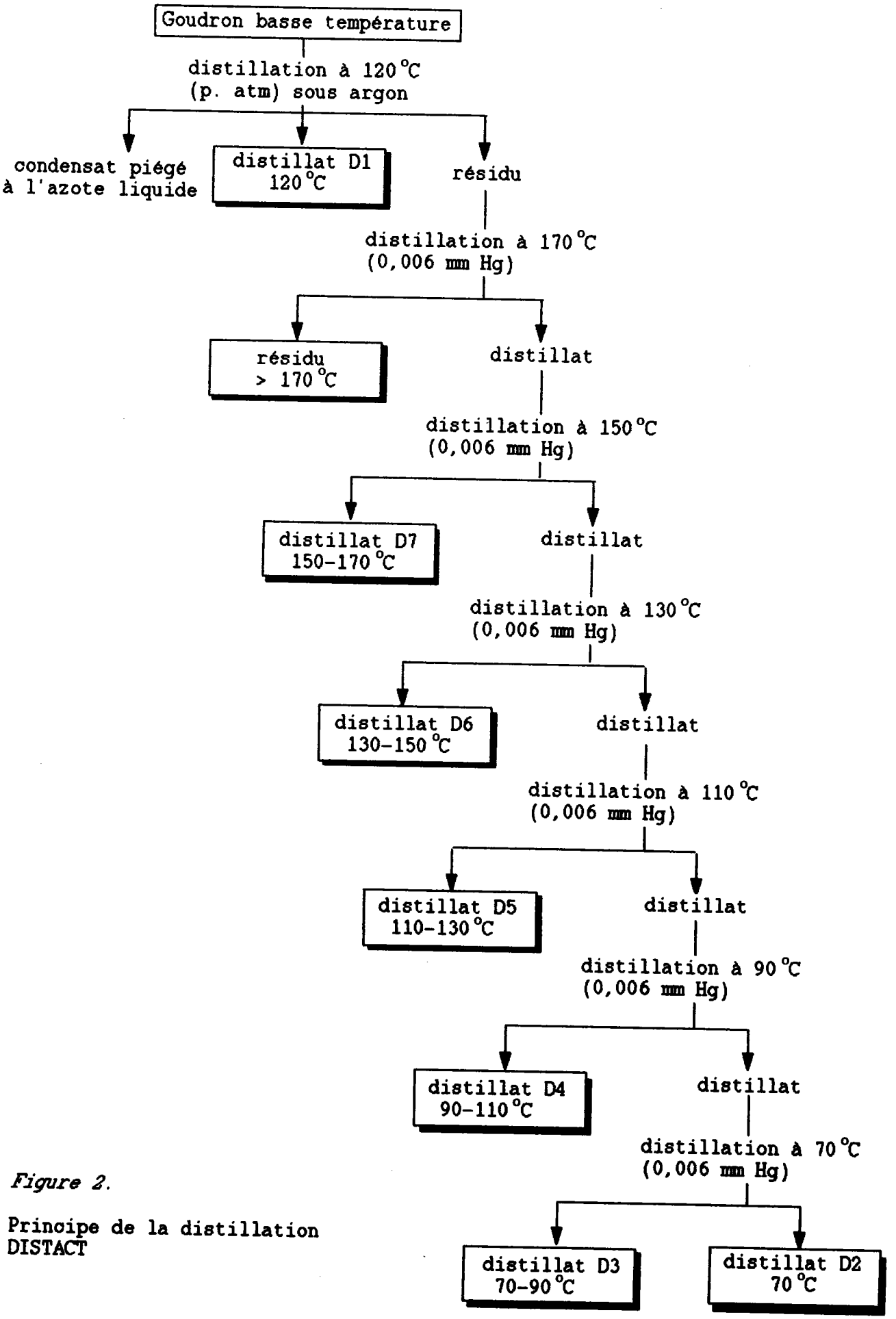


Figure 2.

Principe de la distillation DISTACT

1.3. Bilan de la distillation.

Les rendements des fractions, obtenus pour le goudron, sont schématisés par l'histogramme de la figure 3. Le bilan est voisin de 100 %, dont 3% de condensat piégé par l'azote liquide.

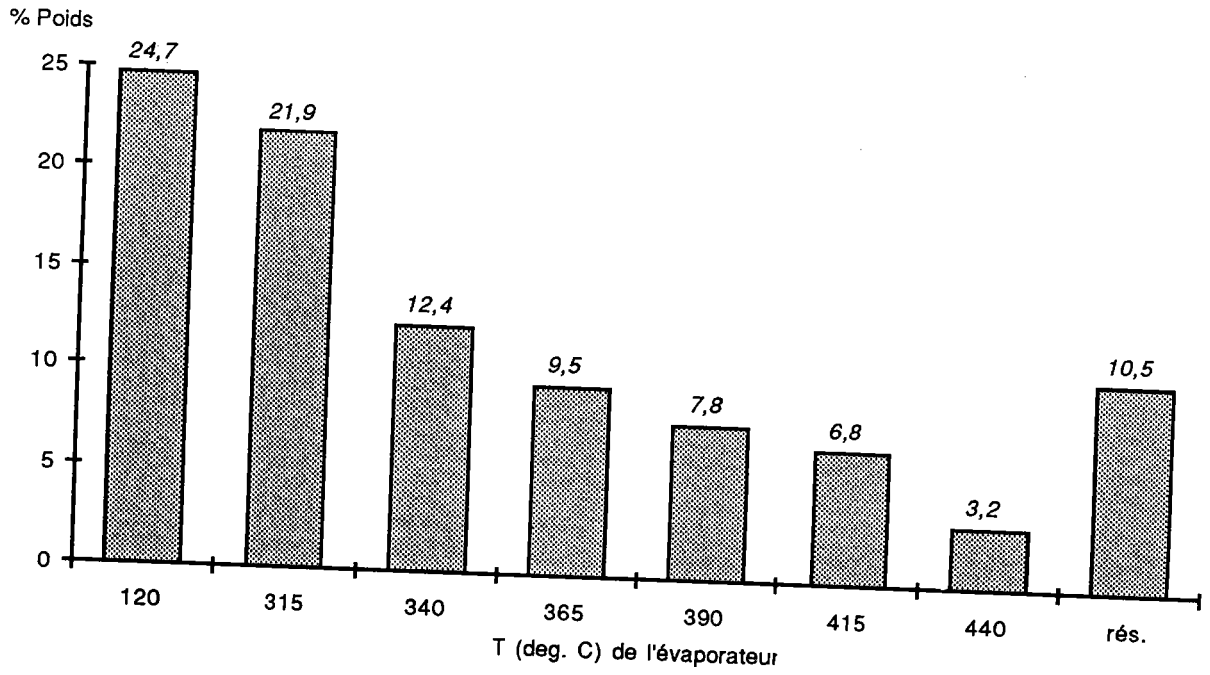


Figure 3. Distillation (DISTACT) du goudron basse température.

Deux paramètres opératoires ne peuvent pas être considérés comme des données absolues de la distillation :

- la pression citée dans la figure 2 est la pression à l'aspiration de la pompe à diffusion, différente de la pression non mesurable régnant à l'intérieur de l'évaporateur;

- les températures ramenées à 760 mm Hg sont les températures de l'évaporateur à chaud et ne correspondent donc pas aux températures des intervalles de point d'ébullition. Ces derniers peuvent être déterminés par distillation simulée en chromatographie gazeuse sur les différentes fractions (3).

1.4. Le fractionnement entraîne-t-il des modifications de composition ?

1.4-1. Extraction par ultra-sons.

Un moyen rapide de mesure des conséquences de la distillation sur la distribution physico-chimique de l'échantillon est l'extraction par ultra-sons aux solvants sélectifs.

Le protocole d'extraction mis au point au laboratoire par Dumay (4) doit être adapté au GBT. L'utilisation de l'heptane pour extraire les "huiles" ne permet pas d'obtenir des résultats reproductibles à partir de ce goudron, échantillon visqueux à haute teneur en phénols. L'ajout d'un pourcentage donné de tétrahydrofuranne(5) à l'hexane permet de disperser l'échantillon mais présente l'inconvénient d'une élimination incomplète du tétrahydrofuranne en présence d'un échantillon polaire.

Nous avons choisi d'utiliser le cyclohexane qui conduit à des résultats reproductibles pour la partie cyclohexane-insoluble (CHI). Cependant, l'utilisation de ce solvant entraîne dans notre cas des pertes importantes de la fraction cyclohexane-soluble (CHS) dues à l'entraînement de produits volatils au cours de l'évaporation du solvant. Le pourcentage CHS est déduit par différence. Notons que cet inconvénient ne se présente pas dans le cas de fractions lourdes - ex: une huile anthracénique(6) -.

Remarque :

Nous appellerons "huiles" la fraction CHS bien que cette dénomination corresponde par définition à la partie soluble dans une n-paraffine, généralement l'hexane ou l'heptane. Dans le cas du cyclohexane, solvant plus polaire, le pourcentage extrait (CHS) est supérieur à la valeur attendue.

1.4-2. Résultats de l'extraction aux ultra-sons du GBT

Le tableau 1 donne les résultats d'extraction aux ultra-sons des fractions de distillation. Nous avons également appliqué la méthode au goudron brut. La bonne concordance entre le pourcentage global des CHI des huit fractions du DISTACT (10,3 % en poids de l'échantillon total) et celui obtenu à partir du goudron brut (10,1 % en poids) permet de conclure que ***l'échantillon n'a pas subi de décomposition observable au cours du fractionnement.***

Distillat	*% CHI en poids*	*% CHI pondéré en poids*
D1	0,00	0,00
D2	0,00	0,00
D3	3,20	0,40
D4	4,80	0,46
D5	17,50	1,37
D6	29,60	2,01
D7	31,60	1,01
Résidu	48,30	5,07
Total		**10,32**
Goudron brut		**10,10**

Tableau 1. Extraction aux ultra-sons avec le cyclohexane.

1.5. Conclusion sur le fractionnement au DISTACT.

Cette technique conduit à un bilan pondéral caractéristique du GBT avec répartition en fonction de la température. Bien que les points d'ébullition ne soient pas directement connus, elle permet une comparaison entre divers échantillons si les conditions expérimentales sont identiques.

Les fractions de distillation ne subissent pas de modification physico-chimique et sont en quantité suffisante pour des analyses ultérieures (la capacité du réservoir d'alimentation est de un litre).

Notons que les analyses des distillats (chapitre III) montrent que les intervalles de distribution des points d'ébullition ne sont pas nettement définis.

Cette étape préliminaire n'est pas absolument nécessaire pour l'analyse des composés phénoliques comme nous le montrons par la suite. Mais l'information obtenue sur ces derniers est meilleure, dans le cas des distillats lourds, si la grande majorité des phénols et indanols/tétralinols est regroupée dans le distillat le plus léger.

2. SEPARATIONS CHROMATOGRAPHIQUES DES HYDROCARBURES SATURES

Le GBT se caractérise par une forte teneur en paraffines et oléfines. Ces composés en mélange avec d'autres classes chimiques sont indésirables dans les analyses de spectrométrie de masse ou de RMN car:

- en RMN, ils absorbent dans les mêmes zones de déplacements chimiques que les substituants alkyle des noyaux aromatiques, et conduisent à une surestimation du taux de substitution;

- en spectrométrie de masse bas voltage, l'énergie est théoriquement trop faible pour ioniser les composés saturés. Cependant, dans le cas de fortes concentrations, la fragmentation n'est plus négligeable. Ce phénomène gêne l'identification des composés monoazotés, également de masse impaire.

De façon à éviter ces inconvénients, prévisibles à priori, nous avons envisagé la séparation des composés saturés par chromatographie sur gel de silice en mode CLHP ou FIA (Fluorescent Indicator Adsorption).

2.1. Procédé expérimental (annexe 1).

Les échantillons étudiés sont soit les distillats bruts (DISTACT) soit les fractions CHS des distillats lorsque ceux-ci sont incomplètement solubles dans le cyclohexane.

2.1-1. CLHP sur gel de silice: étude des distillats D2 à D7.

La méthode utilisée est celle mise au point au Centre de Recherches de CdF Chimie - Mariénau -. Les composés saturés sont élués sur gel de silice avec le cyclohexane. Les autres classes de composés sont éluées avec le dichlorométhane puis avec un mélange dichlorométhane-méthanol en "back-flush". Les pourcentages des différentes fractions sont déterminés par pesée après évaporation du solvant.

2.1-2. Méthode FIA sur gel de silice: étude du distillat D1.

La technique FIA (Norme ASTM D1319) a été mise au point pour la détermination des composés saturés, oléfiniques et aromatiques des produits pétroliers de point d'ébullition inférieur à 315°C (7).

L'échantillon et un mélange d'indicateurs fluorescents, préalablement adsorbés sur le gel de silice (100-200 mesh), sont contraints d'éluer sous la pression d'un alcool. Les pourcentages en volume des hydrocarbures, séparés selon leur affinité d'adsorption en aromatiques, monoinsaturés et saturés, sont déterminés par la longueur des différentes zones de la colonne chromatographique sous lumière ultra-violette.

Etant donné la coloration et la forte teneur en composés polaires du distillat D1, une seule zone de séparation correspondant aux hydrocarbures saturés a pu être observée. Nous avons donc adapté la méthode en déterminant le pourcentage de ces derniers par pesée et calcul par rapport au poids de la prise d'essai.

2.2. Résultats des séparations chromatographiques.

Le tableau 2 montre les pourcentages en poids de la fraction saturée (paraffines) et monoinsaturée, relatifs aux fractions CHS, aux distillats et au goudron total.

Méthode	*Distillat*	*% hydrocarbures saturés*		
		fractions CHS	*distillats*	*goudron total*
FIA*	D1		29,0	6,0
	D2		10,1	2,2
	D3	12,9	12,5	1,6
CLHP**	D4	15,2	14,5	1,4
	D5	19,1	15,8	1,2
	D6	21,6	15,2	1,0
	D7	22,0	15,0	0,5

Tableau 2. Séparations chromatographiques des hydrocarbures saturés.

* résultats d'une détermination.
** résultats de trois déterminations.

2.3. Discussion et conclusion

2.3-1. Méthode CLHP

Dans le cas de l'analyse des fractions CHS des distillats les plus lourds, nous avons observé une redissolution incomplète de celles-ci dans le cyclohexane. Aussi les fractions CHS sont analysées en solution, directement après l'extraction aux ultra-sons. La quantité exacte d'échantillon analysé est donc inconnue.

Les pourcentages annoncés, déterminés par pesée, sont peu fiables pour les raisons suivantes :

- le distillat D2 contient des composés légers entraînés lors de l'évaporation du solvant d'où un résultat par défaut;

- les distillats les plus lourds contiennent des composés polaires qui s'adsorbent irréversiblement sur la phase stationnaire.

2.3-2. Méthode FIA .

La séparation du distillat D1 entre fraction saturée et fraction aromatique et polaire n'a pas pu être obtenue avec précision du fait de sa haute teneur en composés polaires. Les substances colorées ou fluorescentes sous lumière ultra-violette empêchent l'observation des différentes zones de fluorescence des indicateurs.

La fraction saturée de ce distillat, polluée par des substances aromatiques est donc surestimée. La figure 4 montre le chromatogramme de cette fraction obtenue sur colonne capillaire CP-Sil5 (méthylsilicone).

En conclusion, cette technique n'est pas adaptée à l'étude des échantillons polaires.

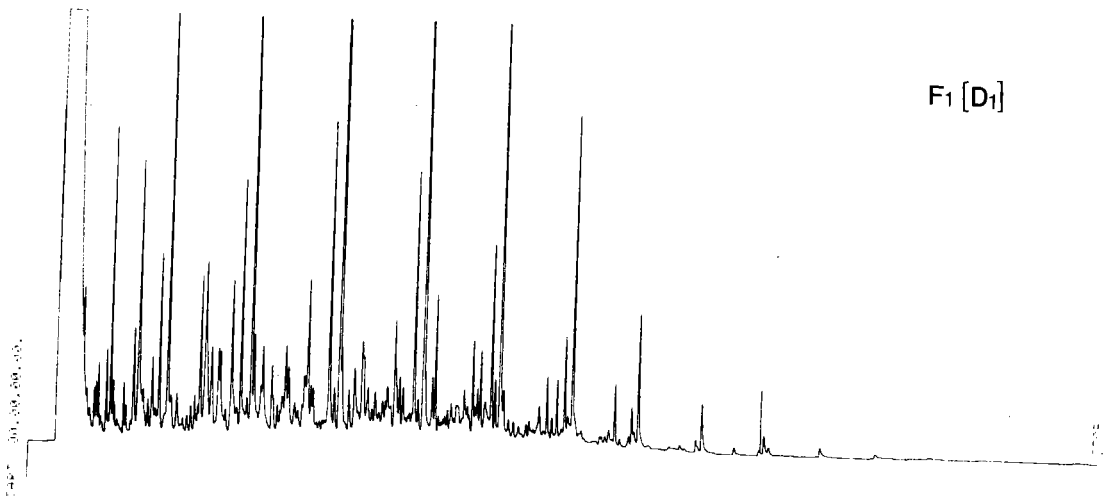


Figure 4. Chromatogramme de la fraction saturée (FIA) du distillat D1.

L'utilisation de facteurs de calibration en chromatographie liquide est une solution à l'étude quantitative mais ne résoud pas la difficulté de récupération des fractions, qu'elles soient trop légères (pertes à l'évaporation du solvant) ou polaires (rétention sur la colonne).

En spectrométrie de masse bas voltage, nous avons analysé les distillats bruts avant séparation des hydrocarbures saturés. Nous pensions à une gêne de ces composés. Toutefois si les conditions de bas voltage sont réellement obtenues, ils ne constituent plus un problème pour l'étude des structures aromatiques.

3. EXTRACTION SUR RESINE ECHANGEUSE D'ANIONS

Les composés phénoliques sont généralement séparés par extraction liquide-liquide ou par échange ionique. Ces méthodes présentent un certain nombre d'inconvénients :

- un domaine d'application restreint aux échantillons de faible point d'ébullition (< 350°C) pour l'extraction liquide;

- une libération des phénols en milieu aqueux, donc une récupération des fractions généralement délicate quelle que soit la méthode;

- des durées d'extraction longues (par exemple de 3 à 10 heures selon Green et coll. [8]).

Aussi avons nous choisi l'échange ionique pour séparer les composés hydroxylés. La méthode décrite évite les inconvénients cités plus haut en utilisant des milieux non aqueux avec des conditions expérimentales simplifiées. Celles-ci permettent de manipuler des quantités d'échantillons de l'ordre de 10g. Elles peuvent être extrapolées à des quantités supérieures.

3.1. Rappels

Les résines sont des polymères fonctionnalisés réticulés. Les échangeurs anioniques sont généralement des supports porteurs de groupements ammonium quaternaire. Les résines utilisées en mode chromatographique supposent une séparation en deux étapes, l'adsorption et la désorption.

Les composés s'adsorbent physiquement ou chimiquement selon leur caractère acide et selon le caractère basique de la résine. Par exemple, pour les formes OH^- et CO_3^{2-} Munday et Eaves (9) observent un comportement différent des composés pyrroliques, phénoliques et des acides carboxyliques (tableau 3).

Composés	*Forme de la résine:*	
	CO3	*OH*
pyrroles	physique	physique
phénols	physique	chimique
acides carboxyliques	chimique	chimique

Tableau 3. Modes d'adsorption d'une solution toluénique sur résine anionique.

Les différentes classes chimiques sont désorbées sélectivement par un ensemble de solvants de polarité croissante (toluène, méthanol et méthanol - CO_2).

3.2. Mise au point de la méthode d'extraction sur composés modèles.

3.2-1. Préparation de la résine.

La résine Amberlyst A-26* utilisée dans notre travail est un polystyrène porteur de groupements ammonium quaternaire. Ses principales caractéristiques sont réunies dans le tableau 4 (10). La résine commerciale est fournie dans la forme chlorure et humide afin d'assurer une stabilité maximale.

* Résine fournie aimablement par la société Rohm et Haas

Résine	*Amberlyst A-26*
forme	sphérique
forme ionique commerciale	-CH2N (CH3)3,Cl
capacité d'échange d'ions en meq/g de résine sèche	4,1 - 4,4
diamètre effectif en mm	0,45 - 0,55
diamètre des pores en Å	400 - 700
surface spécifique en m2/g de résine sèche	25 - 30
température maximale d'utilisation :	
forme OH	60° C
forme Cl	90° C

Tableau 4. Caractéristiques de la résine Amberlyst A-26

Le tableau 5 montre la séquence de solvants utilisée pour obtenir la forme OH^- (8). Soulignons l'utilisation de l'isopropanol qui favorise la séparation des composés faiblement acides. La résine est conservée dans l'éther éthylique pour éviter l'adsorption du CO_2.

Ordre	*Réactifs*	*Quantités l./l. de résine*	*Réactions*
1	eau permutée	4	lavage
2	NaOH à 10 %	5	échange R Cl --> R OH
3	eau permutée	4	lavage
4	eau:isopropanol (1:1)	4	lavage
5	isopropanol	recyclé, 24 h	séchage
6	éther éthylique anhydre	recyclé, 24h	séchage

Tableau 5. Séquence des solvants utilisés pour préparer la résine anionique.

3.2-2. Séparation des composés modèles.

Afin de définir des conditions opératoires optimales, nous avons étudié le comportement sur résine de divers composés modèles, pris individuellement ou en mélange avec des hydrocarbures aromatiques, pour simuler un produit ex-charbon.

La technique utilisée suit la séquence suivante : fixation des composés aromatiques hydroxylés (ArOH) sur résine puis récupération des produits.

La nécessité d'un échange ionique total et d'une solubilisation des échantillons a guidé le choix des solvants pour la fixation sur résine. Le dichlorométhane, bon solvant des dérivés liquides du charbon et facile à séparer, semble adapté. Cependant employé pur, il n'a pas permis un échange ionique satisfaisant. Nous avons rendu celui-ci quantitatif en ajoutant de l'éther éthylique (20% en volume). Ce phénomène a déjà été constaté par Green et coll[8] et semble lié à la réactivité des sites actifs de la résine en fonction du taux de solvatation de ces sites par l'eau.

Dans nos conditions les ArOH non encombrés sont retenus à plus de 95 %, les ArOH encombrés à plus de 85 % et les composés azotés ne sont que peu retenus (tableau 6).

Composés	*pKa*	*% de fixation*
phénol	9,89	96,2
triméthyl-2,3,5 phénol	-	97,9
terbutyl-1-méthyl-6 phénol	-	84,8
hydroquinone	10,35	99,6
dihydroxy-1,3 pentyl-5 benzène	-	94,3
naphtol-1	9,34	97,4 (81,0)*
naphtol-2	9,51	97,8 (83,8)*
hydroxy-4 benzofuranne	-	98,4
indole	-	13,3
carbazole	-	25,6

* % récupéré après la 1ère extraction avec $(CH_3)_3SiCl$

Tableau 6. Extraction sur résine anionique de composés modèles.

La récupération des produits retenus sur résine a été envisagée par action du triméthylchlorosilane (TMCS) en milieu éther éthylique anhydre dans **le but d'isoler les dérivés silylés correspondants**. Le procédé a conduit de manière inattendue aux composés phénoliques de départ en présence de traces de sous-produits silylés, non isolés. Ceci peut être interprété par l'hydrolyse des réactifs ou des dérivés silylés, $ArOSi(CH_3)_3$, par l'eau résiduelle de solvatation des sites actifs de la résine.

Dans un premier temps nous avons exploité cette observation pour l'élution des phénols fixés sur la résine.

Puis, dans le but de récupérer les phénols de manière plus économique, nous avons substitué l'acide chlorhydrique gazeux au TMCS (figure 5). Rappelons que dans les deux cas, les ArOH sont obtenus **en milieu non aqueux**.

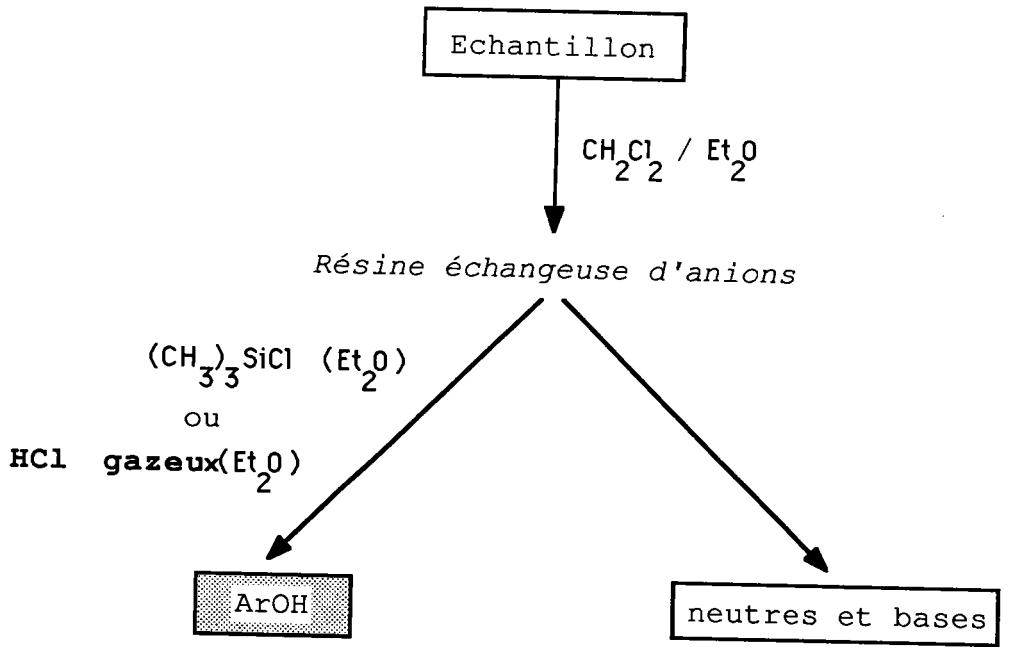


Figure 5. Schéma d' extraction sur résine anionique.

Les équations de la figure 6 décrivent l'échange ionique pour les deux réactifs. Cette étude a conduit à l'élaboration d'un protocole de séparation détaillé en annexe 2.

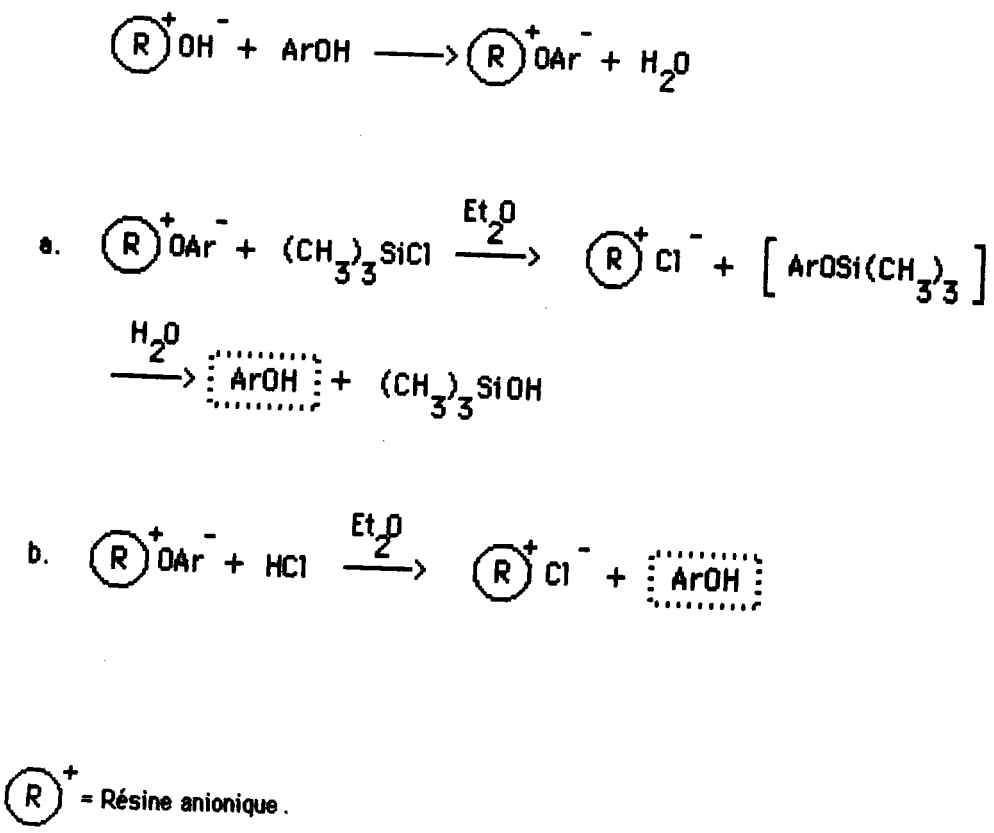


Figure 6. Réactions d'échange sur résine anionique.

3.2-3. Discussion

La technique d'échange sur résine peut être moins efficace dans les cas suivants :

- *la séparation entre acides faibles et espèces neutres.* Des facteurs comme la nature de l'éluant, le volume d'élution et le degré d'aromaticité des composés neutres affectent la qualité de la séparation. Dans cette étude, nous nous sommes limités à la récupération d'une fraction acide exempte de toute entité neutre. Le dichlorométhane, initialement choisi pour son aptitude à solubiliser les échantillons bruts et pour sa volatilité, permet de plus une élution efficace des hydrocarbures aromatiques polycyliques. Ceci a été vérifié par le fractionnement de mélanges de composés phénoliques et de composés aromatiques (biphényle, anthracène). En contrepartie, l'utilisation d'un solvant polaire entraîne l'élution de substances faiblement acides;

- *la séparation des phénols "lourds"* (non étudiée par manque de substances modèles). L'étude du comportement de ces substances permettrait d'affiner les conditions expérimentales. Green et coll [8] signalent que l'affinité des substances acides pour la résine est influencée par le cycle aromatique et les substituants aliphatiques;

- *l'extraction des naphtols*. Ceux-ci nécessitent deux traitements successifs de la résine par le TMCS pour une récupération totale. Le même problème a été rencontré avec le dichlorométhane [8].

3.3. Application au goudron basse température.

La méthode d'extraction est évaluée sur le GBT. Pour vérifier la fiabilité de la technique, nous avons étudié le goudron brut et ses fractions de distillation (DISTACT).

3.3-1. Résultats d'extraction

La figure 7 donne les pourcentages pondéraux des fractions acides, des fractions neutres et basiques, et des pertes, obtenues par extraction de chaque distillat.

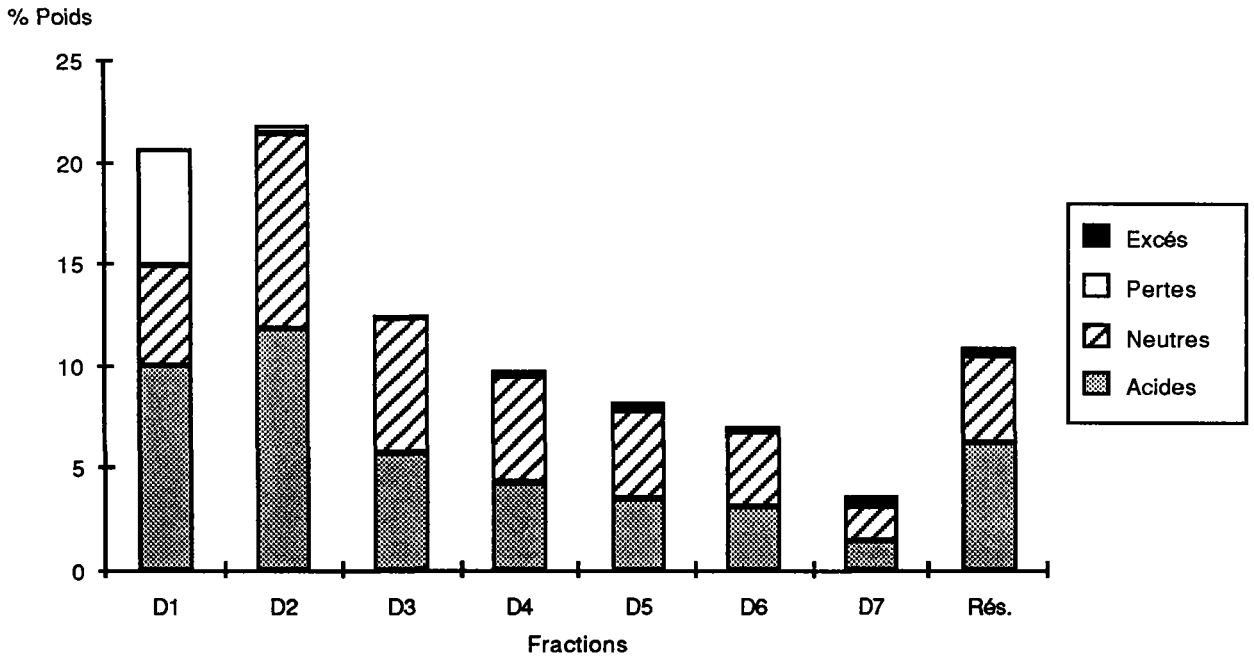


Figure 7. Extraction des distillats sur résine. anionique

Les pertes importantes relevées pour le premier distillat (éb. 120°C) de l'ordre de 27 %, sont dues au caractère volatil de la fraction neutre. Le pourcentage de pertes en poids est similaire à celui des essais à blanc, effectués en évaporant d'abord un mélange de ce distillat et de dichlorométhane (dans des proportions égales à celles utilisées lors d'une extraction sur résine). Après évaporation et extraction sur résine, cet échantillon donne un pourcentage d'acides identique à celui obtenu à partir du distillat pris dans sa totalité.

Chaque extraction est répétée trois fois et l'écart type (±2%) prouve la bonne répétabilité de la méthode.

Enfin il est intéressant de noter la concordance entre le pourcentage global des fractions acides extraites des sept distillats et du résidu (46 % en poids de l'échantillon total), et celui obtenu à partir du goudron brut (48 % en poids).

3.3-2. Efficacité de la séparation

Les techniques analytiques suivantes n'ont pas mis en évidence d' ArOH résiduels dans les fractions neutres :

- la spectroscopie IRTF: absence des bandes caractéristiques des ArOH;
- la spectroscopie RMN ^1H: absence de protons acides(spectres avec ou sans acide trifluoroacétique).

Les figures 8 et 9 illustrent l'application des techniques IRTF et RMN ^1H au distillat D1 ainsi qu'à ses fractions acide et non acide.

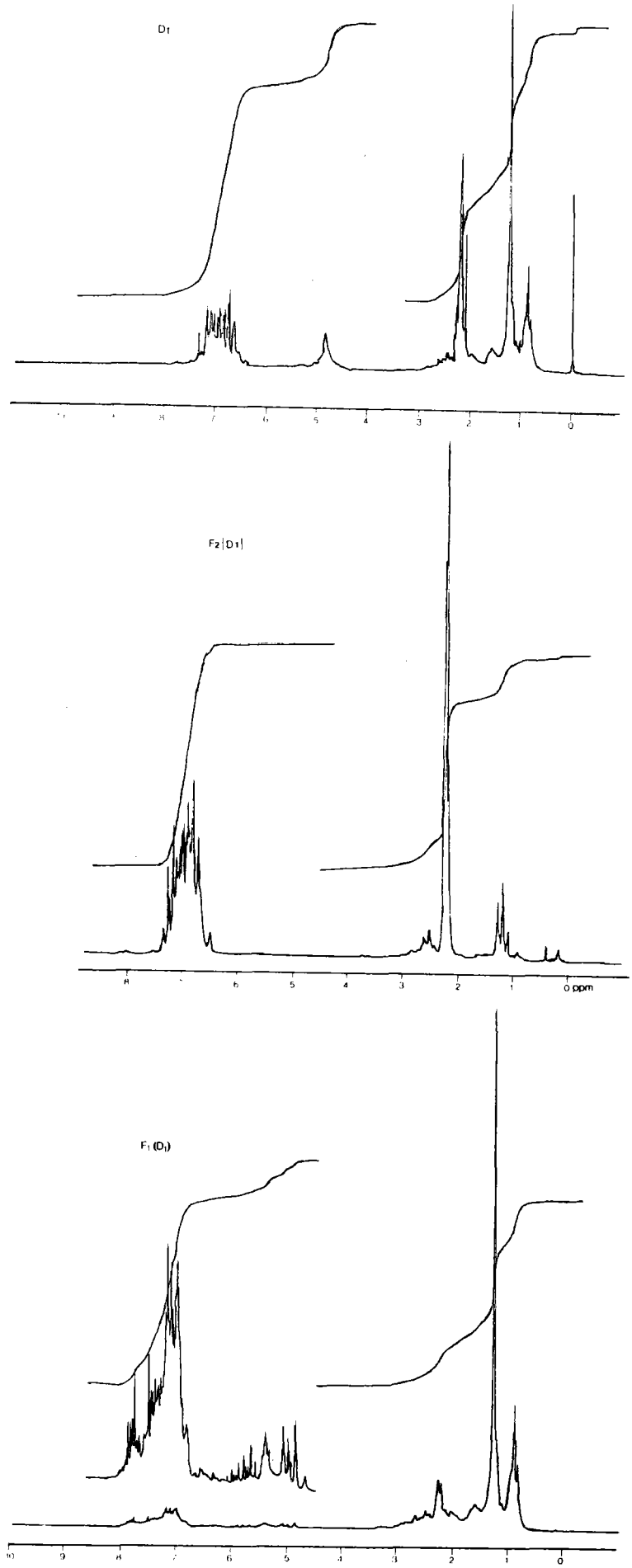


Figure 8. **Extraction sur résine anionique : spectres RMN 1H du distillat D1, de la fraction neutre F1 et de la fraction acide F2.**

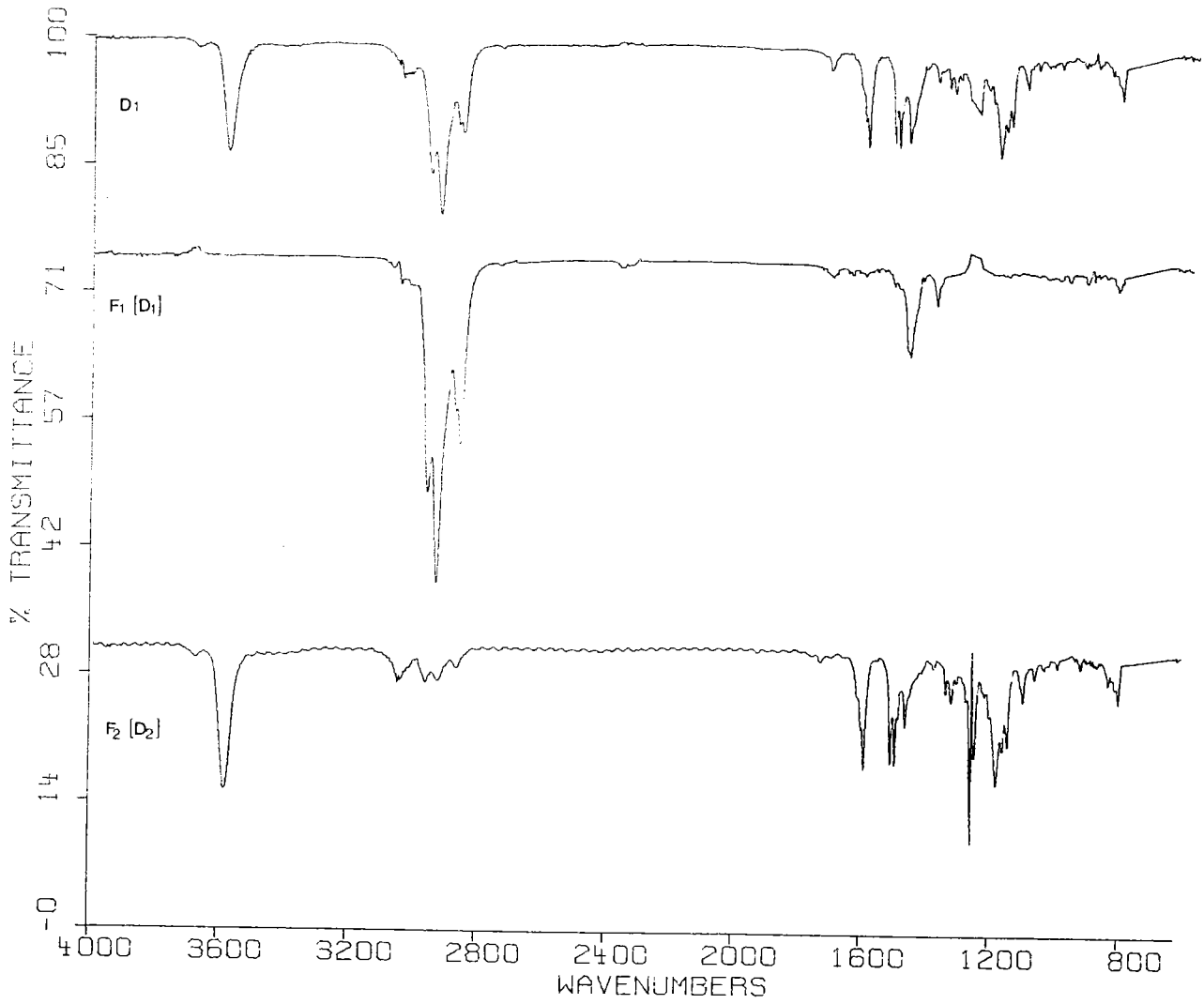


Figure 9. Extraction sur résine anionique : spectres IRTF du distillat D1, de la fraction neutre F1 et de la fraction acide F2.

Les composés non acides qui auraient pu être retenus sur la résine et élués ultérieurement avec les composés acides, sont dosés par chromatographie gazeuse sur colonne capillaire SILAR. Dans tous les cas, le pourcentage de ces composés est trouvé inférieur à 0,2 % en poids.

Une seconde extraction menée sur les fractions neutres ne conduit qu'à la récupération de 2 % d'ArOH (pour le distillat D2 et le goudron total). Comme en témoigne le tableau 7, les résultats observés sont toujours indépendants des quantités d'échantillons traités (de 1 à 10g).

Echantillon	Prise d' essai (g)	% fraction acide
D1	1	48,3
	10	48,6
D4	1	44,8
	5	45,3
GBT	1	40,9
	5	41,7

Tableau 7. Extraction sur résine anionique en fonction de la quantité d'échantillon.

L'ensemble de ces résultats montre que la technique implique une adsorption sélective, indépendante du nombre de sites actifs disponibles.

3.3-3. Analyses des fractions acides

L'identification et l'étude des fractions acides par spectroscopies IR, RMN et spectrométrie de masse, sont rapportées dans le chapitre III.

3.4. Conclusion.

La méthode proposée permet de séparer rapidement et simplement les ArOH des liquides issus du charbon avec une bonne répétabilité. Le pourcentage d'ArOH non retenus sur résine est de l'ordre de 4 % en poids pour un goudron basse température. Les composés non acides retenus sur résine sont inférieurs à 0,2 % en poids quel que soit l'échantillon. Dans tous les cas les fractions d'ArOH récupérées sont exemptes de réactifs d'extraction.

Les quantités d'échantillon isolées (jusqu'à 10g) permettent, outre la caractérisation rapide par les pourcentages d' ArOH, les analyses classiques ultérieures.

Le coût limité de l'extraction et la régénération possible des résines peuvent conduire à une extension de cette méthode à des quantités plus importantes d'échantillon.

Cependant l'extraction quantitative des ArOH lourds tri- ou tétracycliques reste à confirmer.

La séparation des fractions non acides par une technique indépendante (par exemple la chromatographie sur silice greffée type amino-silane[6]) permettrait d'identifier les éventuelles structures polaires non extraites sur résine anionique.

L'application de la méthode à des échantillons plus lourds (liquéfiats du charbon), en cours d'étude au laboratoire [11], suppose l'adaptation des solvants d'extraction. Le choix de ceux-ci est limité par leur stabilité et par celle de la résine. Le tétrahydrofuranne, très polaire, ne peut être utilisé qu'en faibles quantités pour éviter une polymérisation au contact de la résine ou une dissolution partielle de l'échangeur anionique.

1. "Procédé et appareil pour l'étude par distillation de produits à points d'ébullition élevés".
Brevet français n°81 -19546.

2. M. MOUTON
Symp. Int. LYON, éd. Technip, Juin 1984, 234.

3. R.B. PANNEL, A. SOOD.
J. of Chrom. Science, 1982, 20, 433.

4. D. DUMAY.
Thèse, Université de METZ, 1985.

5. B.R. UTZ, H.R. APPELL, B.D. BLAUSTEIN.
Fuel, 1984, 63, 1671.

6. D.H. VALLES HERNANDEZ.
Diplôme d'Etudes Supérieures Universitaires, METZ, 1985.

7. "Hydrocarbon Types in Liquid Petroleum Products By Fluorescent Indicator Adsorption".
ASTM D1319 - IP 156/67, 201.

8. J.B. GREEN, R.J. HOFF, P.W. WOODWARD, L.L. STEVENS.
Fuel, 1984, 63, 1290.

9. P.V. WEBSTER, J.N. WILSON, M.C. FRANKS.
Anal. Chim. Acta, 1967, 38, 193.

10. Bulletin Technique "Ion Exchange Department"
Rhom and Haas Compagny, PHILADELPHIA, Pa. 19105, 1967.

11. M. DIACK.
Diplôme d'Etudes Approfondies, Université de METZ, 1987.

CHAPITRE III :

METHODES D' IDENTIFICATIONS ET DE DOSAGE

Références bibliographiques p. 158 à 159

1. DOSAGES DES FONCTIONS HYDROXYLE PAR SPECTROSCOPIE I.R. A TRANSFORMEE DE FOURIER ET PAR LA METHODE ENTHALPIMETRIQUE.

Dans le cadre de l'étude des composés phénoliques, nous avons mis en oeuvre des analyses quantitatives des fonctions hydroxyle par IRTF et enthalpimétrie.

Nous avons ainsi analysé:

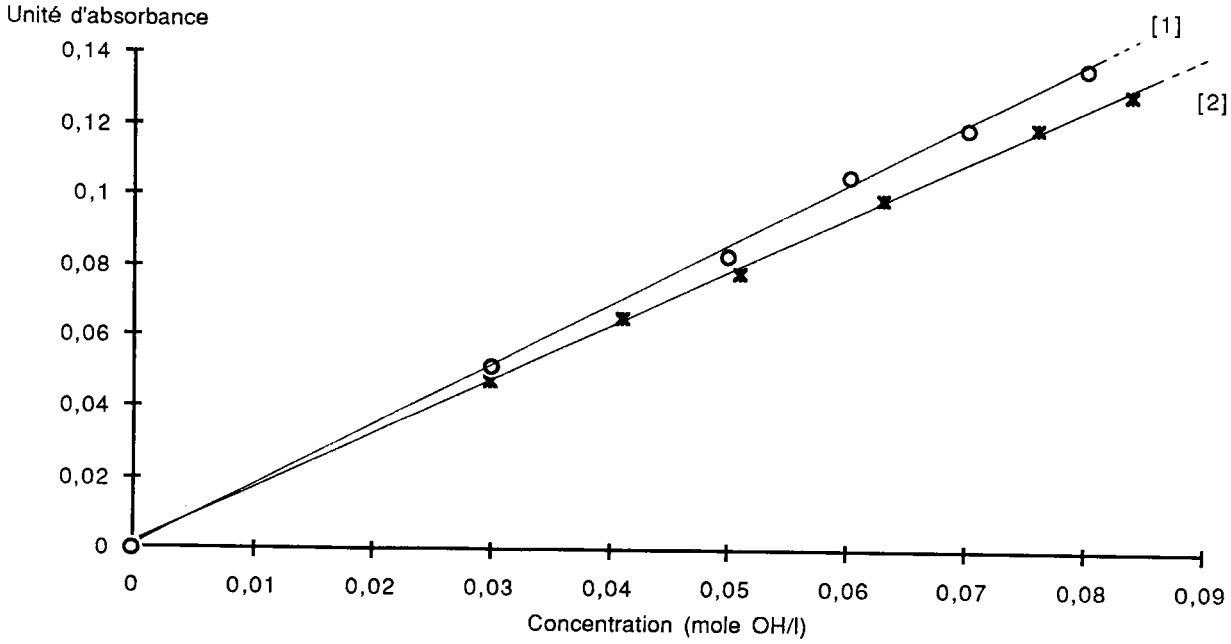
- les sept distillats bruts (DISTACT), par IRTF et enthalpimétrie;
- les fractions acides (F2) et, les fractions neutres et basiques (F1) issues des séparations sur résine des sept distillats, par IRTF seulement.

1.1. Mode opératoire des analyses quantitatives des fonctions hydroxyle.

1.1-1. Dosage IRTF :

Les dosages ont été réalisés sur un spectromètre NICOLET 60SX IRTF sur des échantillons dissous dans le dichlorométhane (5 à 10 mg/ml). Les spectres IR, moyennes de 128 interférogrammes, sont obtenus après soustraction du spectre du dichlorométhane, avec une résolution de 2 cm^{-1}. Un logiciel de traitement de données intégré fournit les valeurs d'absorbance, résultats des différences entre le maximum d'absorption des pics OH (3580 cm^{-1}) et la ligne de base (moyenne de l'absorbance entre 3750 cm^{-1} et 3650 cm^{-1}).

Pour les déterminations quantitatives, nous avons établi au préalable deux droites d'étalonnage, l'une avec le phénol, l'autre avec le naphtol-2, ces deux composés étant nettement prépondérants dans les échantillons étudiés. Puis nous avons calculé la droite moyenne à partir des deux droites précédentes (figure 1).



[1] $A = 1,7140 * C(\text{moles OH/l}) + 3,0.10^{-5}$ ($3580\ cm^{-1}$)

[2] $A = 1,5479 * C(\text{moles OH/l}) + 54,1.10^{-5}$ ($3575\ cm^{-1}$)

Droite moyenne $A = 1,6187 * C(\text{moles OH/l}) + 59,5.10^{-5}$

Figure 1. Droites d'étalonnage IRTF.

1.1-2. Dosage enthalpimétrique.

Les dosages enthalpimétriques mis en oeuvre au laboratoire*, ont été effectués selon la méthode de Vaughan et coll.[2] dont nous rappelons brièvement le principe .

Les échantillons sont dissous dans l'acétone qui se comporte comme un indicateur enthalpimétrique. En dosant par une solution d'hydroxyde de potassium dans le propanol-2, on observe au point de neutralisation une brusque augmentation de la température due à la formation du cétol. Le point d'équivalence est déterminé graphiquement d'après la courbe de dosage tracée en fonction de la température (annexe 3).

*avec l'aide de Melle C. Picon, stagiaire IUT de Metz, que nous remercions ici.

Une étude sur composés modèles (phénol, crésols et naphtols) a montré que la méthode est précise à ± 5 %.

1.2. Résultats expérimentaux .

Les résultats obtenus par les deux méthodes sont présentés dans les tableaux 1 et 2.

Fractions	*Masses moléculaires**	*Dosages IRTF d'après les droites d'étalonnage :*			*Dosages enthalpimétriques*
		"phénol"	*"naphtol-2"*	*moyenne*	
D1	207	3,6	3,3	3,5	4,6
D2	190	3,4	3,1	3,3	non déterminé
D3	253	2,3	2,1	2,2	3,9
D4	270	1,9	1,7	1,8	3,0
D5	287	1,7	1,6	1,6	2,8
D6	316	1,7	1,6	1,6	2,9
D7	374	1,3	1,2	1,2	2,5

Tableau 1. Dosages enthalpimétriques et par IRTF des fonctions OH (en meq/g d'échantillon) dans les distillats bruts.

Fractions		Dosages IRTF d'après les droites d'étalonnage :		
		"phénol"	"naphtol-2"	moyenne
D1	F1	0,1	0,2	0,1
	F2	7,3	6,7	7,0
D2	F1	0,2	0,2	0,2
	F2	5,5	5,0	5,3
D3	F1	0,2	0,2	0,2
	F2	4,0	3,6	3,8
D4	F1	-	-	-
	F2	2,9	2,6	2,7
D5	F1	0,1	0,1	0,1
	F2	2,9	2,7	2,8
D6	F1	-	-	-
	F2	2,6	2,4	2,4
D7	F1	0,3	0,3	0,3
	F2	2,2	2,0	2,1

Tableau 2. Dosages par IRTF des fonctions OH (meq OH/g) dans les fractions F1 et F2.

Les figures 2 et 3 montrent les spectres IRTF des échantillons étudiés.

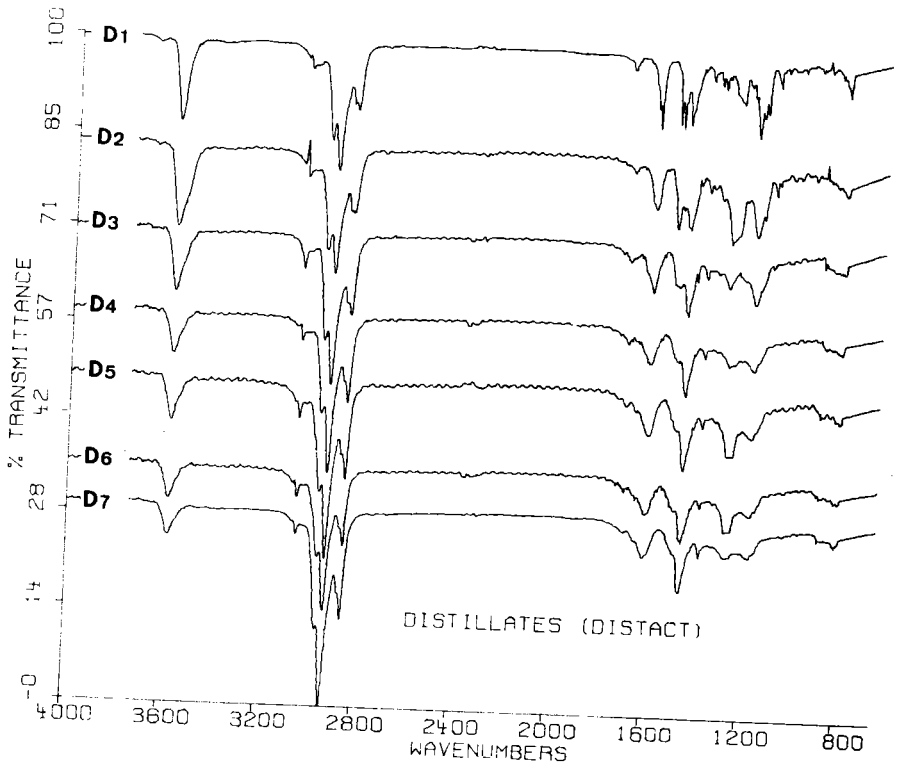


Figure 2. Spectres IRTF des 7 distillats (DISTACT).

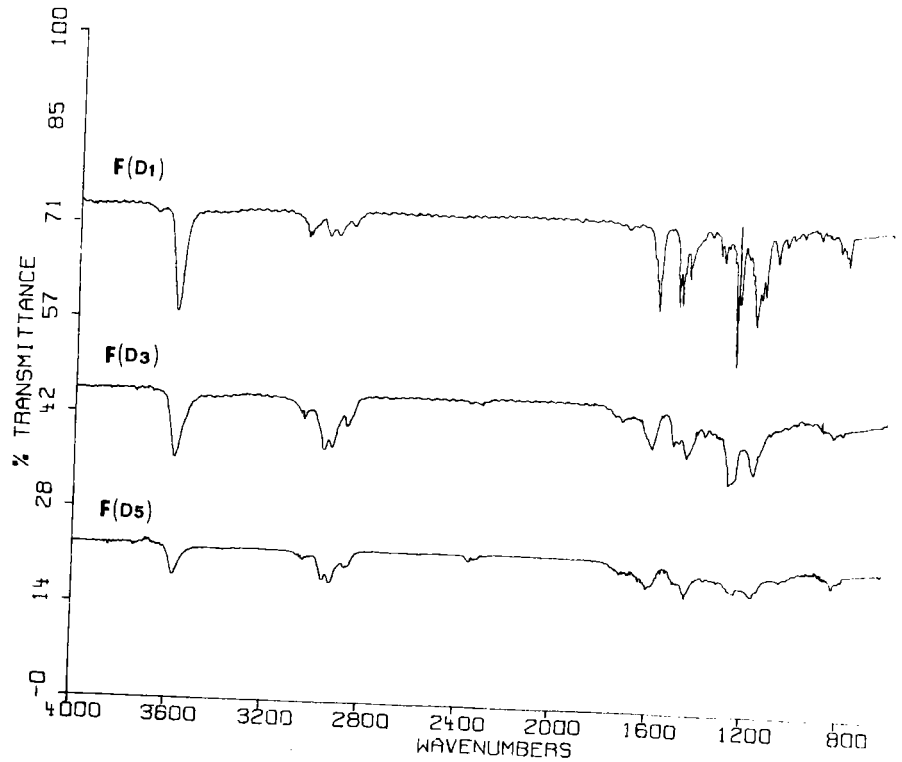


Figure 3. Spectres IRTF des fractions F2 des distillats D1, D3 et D5.

1.3. Discussion et conclusion .

Les distillats et les fractions F2 montrent une concentration - exprimée en meq OH/g d'echantillon - décroissante avec l'augmentation de la température de fractionnement. Ce résultat, peu surprenant, provient notamment de l'accroissement de la masse molaire moyenne en fonction de la température (figure 4).

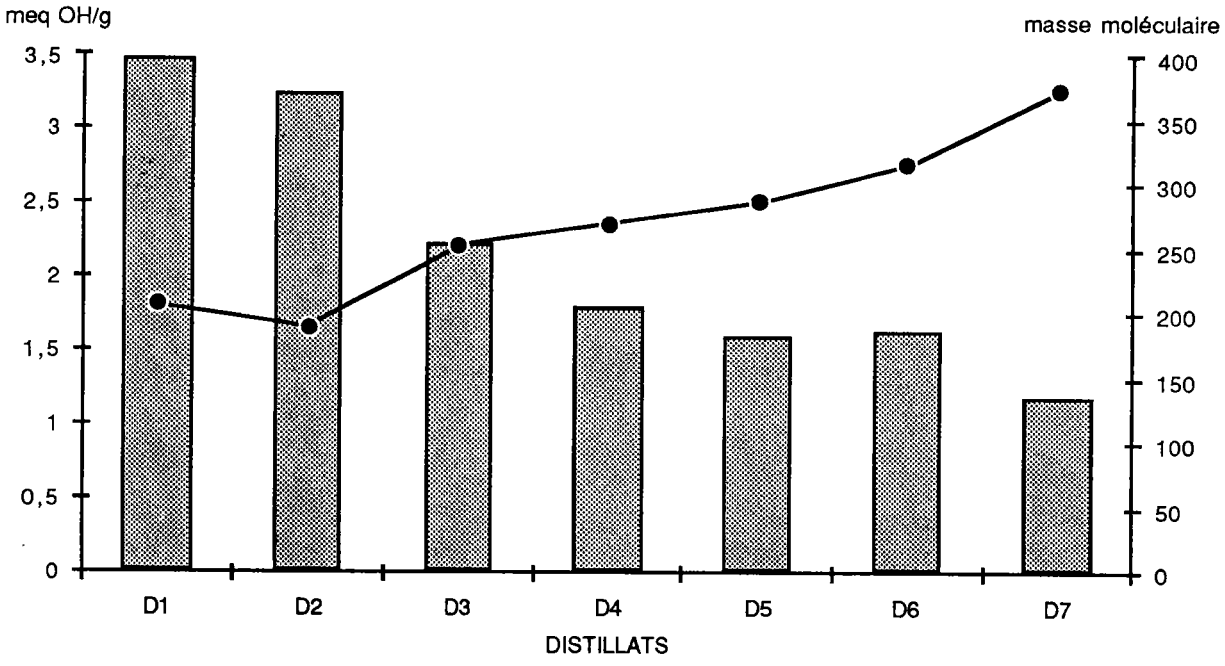


Figure 4. Concentrations en meq.OH/g (IRTF) et masses molaires (VPO) des 7 distillats bruts.

Remarque :

La valeur de la masse molaire moyenne du distillat D1, supérieure à celle du distillat D2 s'explique par la présence de composés saturés lourds dans le premier échantillon.

Les faibles teneurs en fonction OH des fractions "neutres", F1, à la limite de détection de la méthode par IRTF, montrent l'efficacité de la séparation sur résine.

Dans le cas de l'analyse des substances modèles, la précision de la technique IRTF dans le dosage des fonctions OH a récemment été donnée : de -20 à +10 % [3].

La comparaison des résultats des dosages IRTF et enthalpimétriques (tableau 1) montre que dans notre cas les fonctions OH sont sous-estimées par IRTF. Les principales causes d'imprécision sont:

-*la variation des fréquences et des coefficients d'absorption avec la nature des composés* (acidité, condensation et substitution des cycles aromatiques,...)[4]. Ceci entraîne un élargissement de la bande ν_{OH} par rapport à celle des substances modèles, élargissement non pris en compte dans les mesures;

-*l'établissement des courbes d'étalonnage et le choix des substances modèles* [5]. Les droites d'étalonnage, tracées seulement dans le cas de deux composés modèles, ne peuvent pallier la complexité et la diversité de composition des échantillons analysés.

Il apparaît donc que si l'IRTF est un bon moyen de contrôle de la présence de fonctions aromatiques hydroxylées, leur dosage, bien que rapide, reste de précision très limitée par cette technique.

Par contre le dosage enthalpimétrique apparaît plus adapté au dosage des fonctions OH dans les produits ex-charbon avec une précision de l'ordre de 5 %.

2. SPECTROSCOPIE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE.

Ces dernières années ont vu la progression rapide des techniques de spectroscopie RMN, progression liée à l'amélioration des performances des ordinateurs et à l'utilisation des hauts champs magnétiques fiables. Les nombreuses techniques multi-impulsionnelles ont permis d'obtenir davantage d'informations sur les systèmes de spins et d'augmenter la sensibilité des déterminations RMN.

Dans cette étude, nous nous sommes limités à la RMN en solution. Dans un premier temps, nous rapporterons les résultats obtenus par application de méthodes usuelles de RMN à une dimension (^{1}H, ^{13}C, ^{19}F). Nous présenterons ensuite les méthodes de RMN à deux dimensions avec des exemples d'application à nos produits.

2.1. RMN à une dimension (RMN 1D).

La RMN 1D (^{1}H et ^{13}C) est très utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative des produits charbonniers. Dans ce cas, l'objectif est d'obtenir des paramètres statistiques sur la structure des échantillons. La RMN ^{19}F est destinée quant à elle, à l'étude de groupements particuliers, notamment hydroxylés, après dérivation au moyen par exemple du chlorure de l'acide trifluoroacétique.

2.1-1. Application de la RMN ^{1}H à l'étude du goudron basse température:

La RMN ^{1}H permet une caractérisation globale de l'échantillon et plus particulièrement pour les produits analysés ici, la détermination du facteur d'aromaticité. Les spectres sont généralement divisés en trois parties: aromatique, oléfinique et paraffinique, et dans le cas de structures aromatiques, cette dernière est encore subdivisée en fonction de la proximité des groupes aliphatiques par rapport aux cycles aromatiques.

Nous rapportons dans le tableau 3 les déplacements chimiques des différentes classes de protons rencontrées dans les produits ex-charbon.

Domaine (ppm)	*Symbole*	*Attribution*
0,5 - 4,5	H_S	protons aliphatiques.
0,5 - 1,0	H_γ	protons méthyle (CH_3) sur un carbone en γ ou plus d' un cycle aromatique.
1,0 - 1,85	H_β	protons sur un carbone en β (CH_3)ou en β et plus(CH_2,CH) d'un cycle aromatique.
1,85 - 4,5	H_α	protons sur un carbone (CH_3,CH_2,CH) en α d'un cycle aromatique.
4,5 - 6,3	Ho	protons oléfiniques.
6,3 - 9,3	Ha	protons aromatiques.

Tableau 3. Déplacements chimiques des différentes classes de protons usuellement présents dans les produits charbonniers.

Dans le cadre de l'étude des composés phénoliques, la RMN ^1H ne permet pas l'analyse des protons hydroxylés (chapitre I). Aussi nous avons utilisé la RMN ^1H pour analyser nos échantillons par intégration des différentes zones de déplacements chimiques et, en présence de protons phénoliques, après suppression ou déplacement des signaux correspondants à ceux-ci (annexe 3).

a) Suppression ou déplacement des signaux des protons phénoliques :

Les protons acides sont éliminés des zones observées par:

-ajout d'acide trifluoroacétique;

-utilisation de la séquence de CARR-PURCELL-MEIBOOM-GILL;

-diminution de la température.

◆ L'acide trifluoroacétique, CF_3CO_2H, permet de déplacer les protons acides vers les champs faibles. Il est préféré à l'eau deutérée car il conduit à un échantillon organique homogène et permet par conséquent, une optimisation plus efficace de l'homogénéité du champ magnétique.

◆ D'utilisation courante pour la détermination du temps de relaxation transversale, T_2, la séquence de CARR-PURCELL-MEIBOOM-GILL (CPMG)[6] (figure 5) est également employée pour éliminer les pics de résonance de l'eau, dans l'étude de solutés en milieu aqueux. Méthode d'écho de spin associée à un "train de pulses* de 180°", la séquence CPMG exploite la différence des temps de relaxation entre protons de l'eau et protons des solutés et, conduit ainsi à un spectre sans distortions spectrales dues aux résonances du solvant protoné.

Afin d'accentuer la différence entre les temps T_2, Bryant et coll.[6] utilisent un agent de relaxation paramagnétique, le chlorure de manganèse, qui accroît la vitesse de relaxation des protons du solvant sans affecter les résonances du soluté (sans élargissement notable des pics du soluté).

Nous avons utilisé le principe de cette méthode pour annuler les protons phénoliques de nos échantillons. Paramètre important, le nombre n (nombre de pulses de 180°) est déterminé en fonction de deux impératifs; annuler complètement les protons OH et rester dans les mêmes conditions de quantitativité que pour une acquisition classique. L'expérience faite sur la fraction F2(D1) avec n fixé à 50, a conduit à un spectre identique à celui obtenu par ajout d'acide trifluoroacétique et a permis ainsi de confirmer l'efficacité de cette technique.

* Nous utiliserons le mot "pulse" plutôt que le mot "impulsion" peu usité.

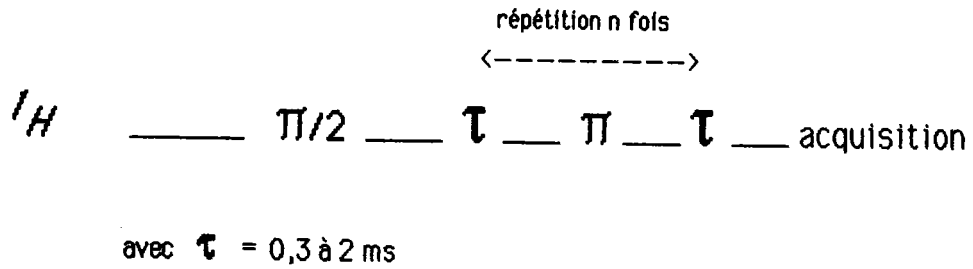


Figure 5. Séquence Carr-Purcell- Meiboom-Gill.

◆ Enfin les hydrogènes mobiles (H_2O, OH phénoliques,...) peuvent être figés dans une analyse à faible température conduisant ainsi à des signaux plus fins. Une contrepartie de la technique à basse température est l'élargissement des autres signaux par diminution des temps de relaxation T_2. Un compromis doit donc être trouvé : après analyse des spectres du distillat D1 (figure 6) obtenus à -14, -20 et -25°C, une température de -20°C nous paraît convenir*. Les spectres de la figure 6 révèlent la structure oléfinique, masquée par les protons OH dans l'expérience menée à 23°C.

Les conditions de basse température sont obtenues par un courant d'azote gazeux avec régulation à l'aide d'une résistance chauffante.

*Analyses réalisées à l'Institut für Erdölforschung.

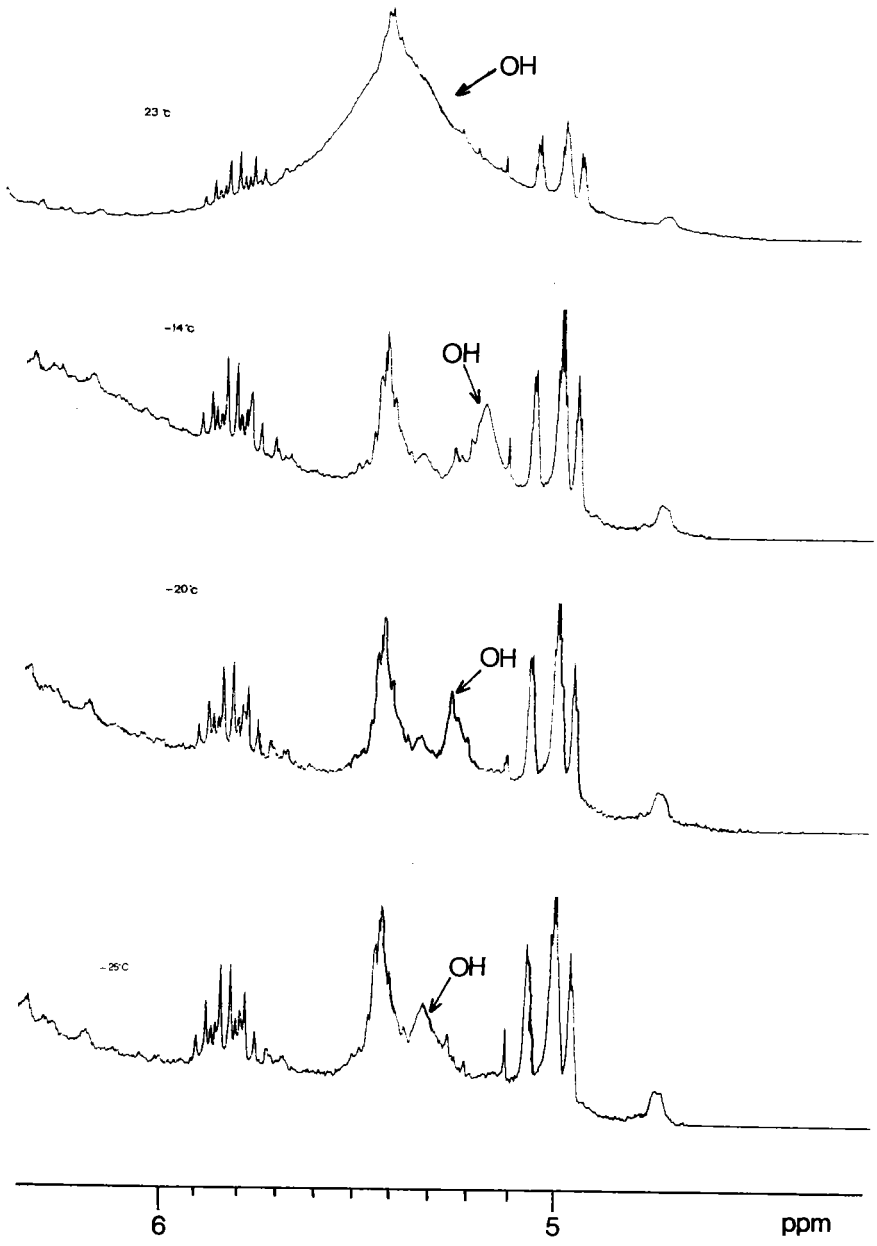


Figure 6. Spectres de RMN ^{1}H du distillat D1 à différentes températures.

b) Etude des fractions acides par RMN ^{1}H :

Suite à l'étude précédente, nous avons utilisé l'acide trifluoroacétique pour l'analyse des sept fractions acides extraites sur résine anionique. Ces analyses ont été realisées au laboratoire de METZ dont l'équipement ne permet pas de travailler à basse température. De plus le fractionnement sur résine permet d'obtenir des échantillons en quantité suffisante pour ne pas avoir à les récupérer après analyse.

A partir des spectres ^1H (figure 7), nous avons calculé les rapports :

-des différents types de protons aliphatiques (Hα, Hβ et Hγ) sur les protons aliphatiques totaux (H_S);

-des protons aromatiques sur les protons totaux (facteur d'aromaticité) (tableau 4).

c) Conclusion :

Les valeurs obtenues montrent :

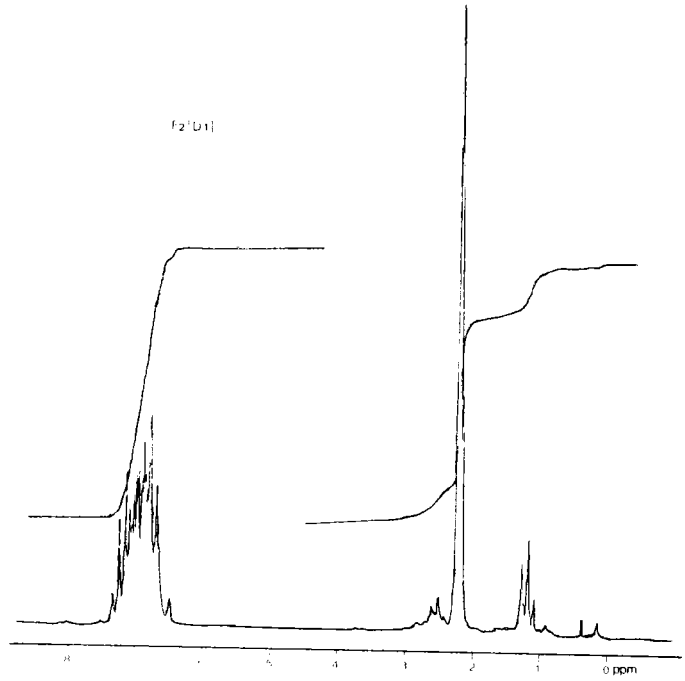
-une diminution du rapport H_α/H_S et du facteur d'aromaticité, une augmentation du rapport H_β/H_S de la fraction F2(D1) à F2(D3);

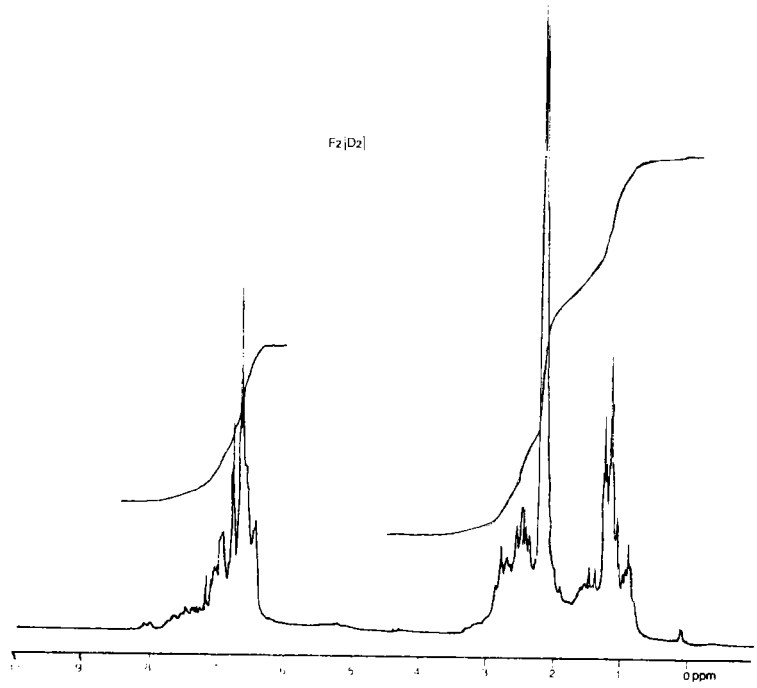
-aucune évolution notable à partir du distillat D3.

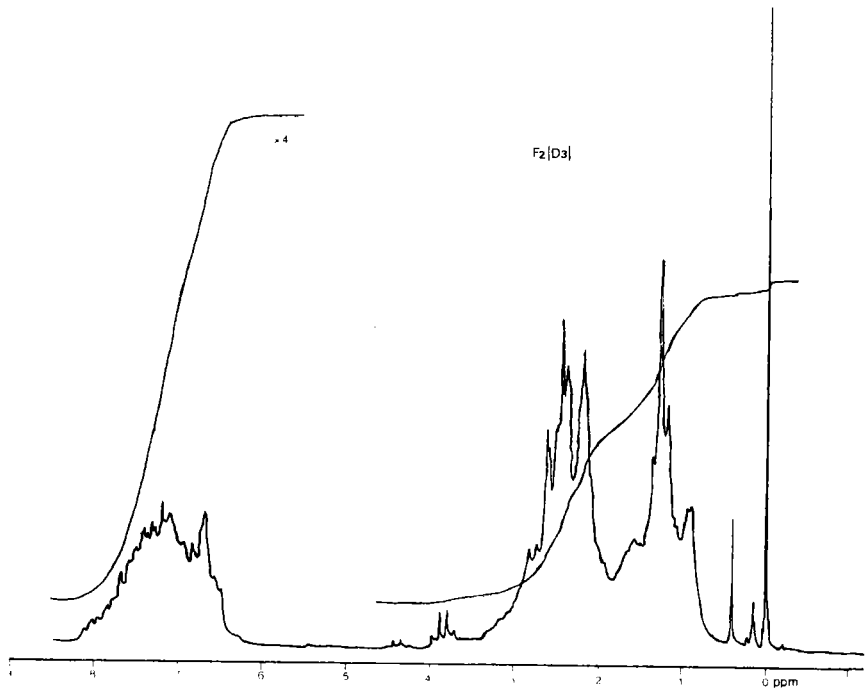
Ces résultats conduisent aux conclusions suivantes :

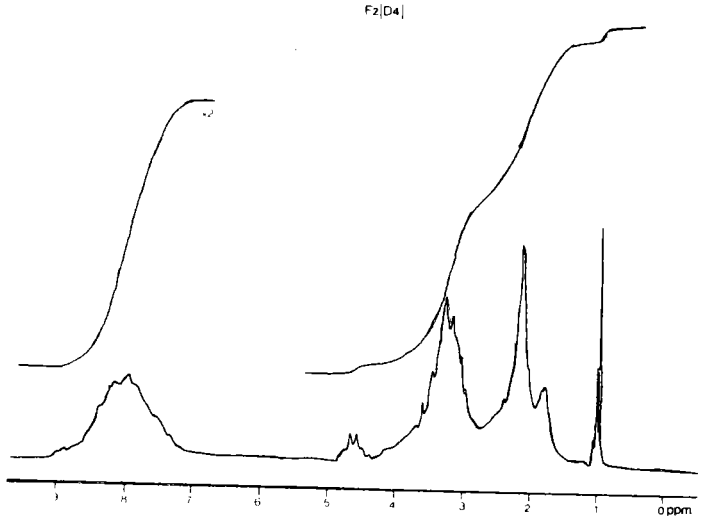
* la longueur de la chaîne alkyle augmente avec la température de fractionnement au DISTACT;

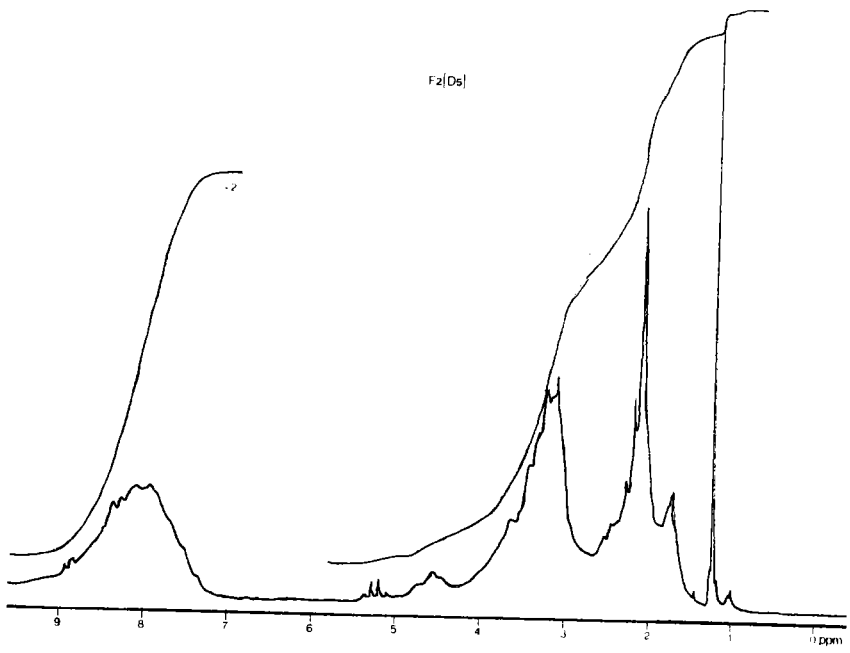
* les structures des échantillons F2(D3) à F2(D7) sont fortement alkylées, les facteurs d'aromaticité correspondants étant faibles (0,27-0,29).

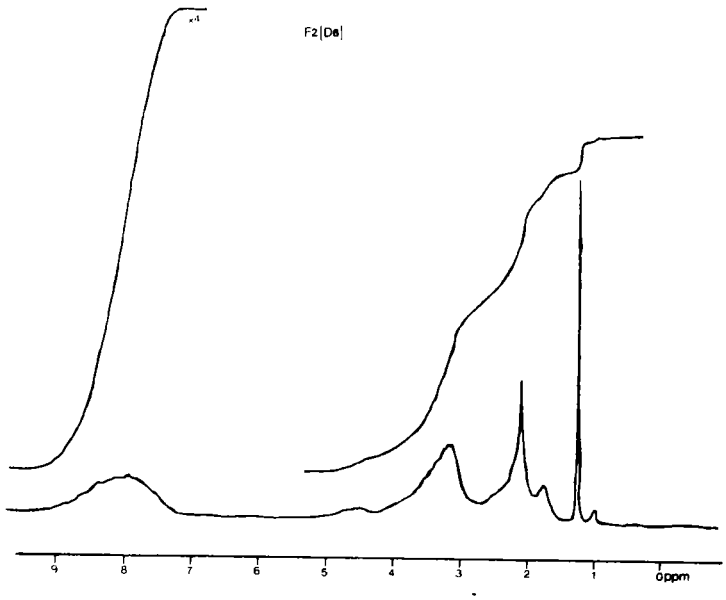

F2 [D1]
0 ppm


F2 [D2]
0 ppm


x4
F2 [D3]
0 ppm


F2[D4]
0 ppm


F2[D5]
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0 ppm


F2[D6]
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0ppm

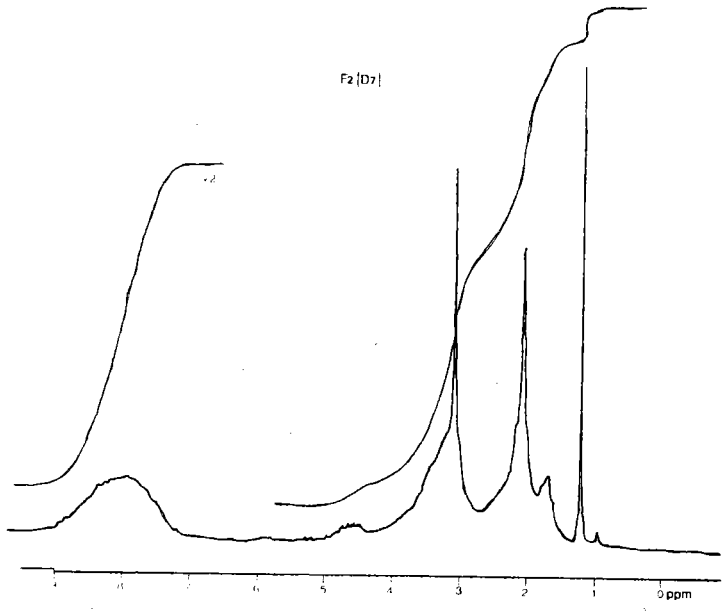


Figure 7. Spectres de RMN ^{1}H des sept fractions acides.

Echantillon	H_{α} / H_S	H_{β} / H_S	H_{γ} / H_S	fa = Ha/Htotal
F2 (D1)	0,79	0,18	0,03	0,29
F2 (D2)	0,64	0,30	0,06	0,32
F2 (D3)	0,55	0,34	0,11	0,29
F2 (D4)	0,54	0,35	0,11	0,29
F2 (D5)	0,54	0,35	0,10	0,27
F2 (D6)	0,55	0,35	0,10	0,28
F2 (D7)	0,56	0,35	0,09	0,27

Tableau 4. **Paramètres structuraux des sept fractions acides obtenus par RMN ^{1}H.**

2.1-2. Application de la RMN ^{13}C à l'étude du goudron basse température.

De même qu'en RMN ^{1}H, les spectres ^{13}C sont découpés en zones de déplacements chimiques caractéristiques des différents carbones. L'attribution de ces zones ne se fait pas sans problème, en particulier dans le cas du calcul de paramètres structuraux.

Dans la partie aromatique, le point de division à 129 ppm entre Cquaternaires et CH n'est pas approprié notamment dans les cas suivants[7] :

-phénols substitués en 2 et 4;

-structures phénoliques hydroaromatiques;

-systèmes péricondensés: $\delta\,[C_{internes}] = 124,5$ ppm.

De même, le découpage dans la partie aliphatique ne permet pas de calculer le nombre et la longueur moyenne des substituants alkyle de façon fiable.

L'obtention des spectres individuels des différents types de carbone permet de résoudre certaines ambiguités. Nous aborderons cet aspect dans l'étude des séquences DODDRELL et des techniques de RMN à deux dimensions.

Une approche originale d'utilisation des données RMN est l'analyse des groupes fonctionnels. La méthode a été développée par Petrakis et coll.[8]. Après proposition d'une série de groupes structuraux, les auteurs ont estimé leur concentration dans trois dérivés du charbon en associant les données de RMN, de spectrométrie de masse et d'analyse élémentaire. Nous présenterons cette méthode plus en détails dans le chapitre IV.

En admettant correcte l'attribution des déplacements chimiques, la technique de RMN peut elle-même induire des erreurs dans l'analyse quantitative. L'exactitude des mesures est étroitement liée aux variations des temps de relaxation spin-réseau (T_1) et des effets nucléaires Overhauser (NOE). L'intensité de ces deux phénomènes varie d'un type de carbone à l'autre et, d'un échantillon à l'autre.

La suppression de l'effet NOE par la technique de "Découplage par créneaux inverses" (utilisation séquentielle du découpleur) et la réduction de l'intervalle des valeurs T_1 par ajout d'agents de relaxation paramagnétiques (ARP) sont abordées dans les paragraphes ci-dessous.

a) Conditions optimales pour l'analyse RMN ^{13}C :

Une étude de la relaxation longitudinale T_1 sur composés modèles, nous a conduit aux conclusions suivantes, en accord avec celles relevées dans la littérature[9,10] :

-la nature et la concentration de l'ARP = l'acétylacétonate de fer, à une concentration de 0,05 M, permet d'obtenir des temps de relaxation minimaux et par conséquent plus homogènes au sein de l'échantillon, sans une dégradation notable de la résolution (par diminution du temps de relaxation spin-spin T_2).

Le tableau 5 donne les valeurs du facteur d'aromaticité en fonction de la concentration en $Fe(AcAc)_3$ obtenues pour le distillat D4 à 28°C.

Signalons qu'en présence d'ARP, les carbones porteurs de groupements hydroxyle accusent une diminution très importante de leur temps de relaxation. Ce phénomène est dû à une interaction préférentielle entre les phénols et les agents paramagnétiques par formation de complexes entre le chélate métallique et les groupements fonctionnels (OH, NH_2,...)[10,11]. Les carbones phénoliques seront par conséquent difficiles à quantifier ou à observer en RMN J-modulée où les temps d'évolution permettent une relaxation des aimantations. Pour pallier à cet inconvénient, Kluge et coll.[10] proposent l'utilisation d'ARP moins basiques tel que l'hexafluoroacétylacétonate de chrome, $Cr(hfac)_3$;

Concentration en Fe(AcAc)3 en molarité	**sans relaxant**	**0,03**	**0,05**	**0,05**
température	28 °C	28 °C	28 °C	45 °C
facteur d' aromaticité	0,45	0,47	0,49	0,53

Tableau 5. **Variation du facteur d'aromaticité du distillat D1 en fonction de la concentration en $Fe(AcAc)_3$ et de la température.**

- la nature du solvant de RMN = le tétrachloroéthane deutéré, meilleur solvant pour les mélanges complexes comparé au chloroforme, permet d'améliorer la sensibilité des déterminations RMN et l'efficacité de l'ARP;

-l'influence de la température = nous avons également mis en évidence l'influence de la température sur l'estimation quantitative (tableau 5). L'augmentation du facteur d'aromaticité avec la température est essentiellement due à une meilleure solubilisation du soluté et de l'ARP, ceci malgré l'augmentation des temps T_1 et de la réduction du facteur de Bolzman.

La figure 8 montre les spectres ^{13}C du distillat D5 à 28 et 45°C. L'amélioration du rapport signal sur bruit, S/N,(pour un même nombre d'accumulations) à haute température permet de mettre en évidence des signaux au delà de 140 ppm difficilement détectables à température ambiante.

Remarque :

Le choix du solvant $C_2D_2Cl_4$ se justifie ici, non seulement pour ses propriétés dissolvantes, mais aussi par son point d'ébullition plus élevé que celui du solvant $CDCl_3$ ($éb._{CDCl3}$ = 60°C ; $éb._{C2D2Cl4}$ = 146°C).

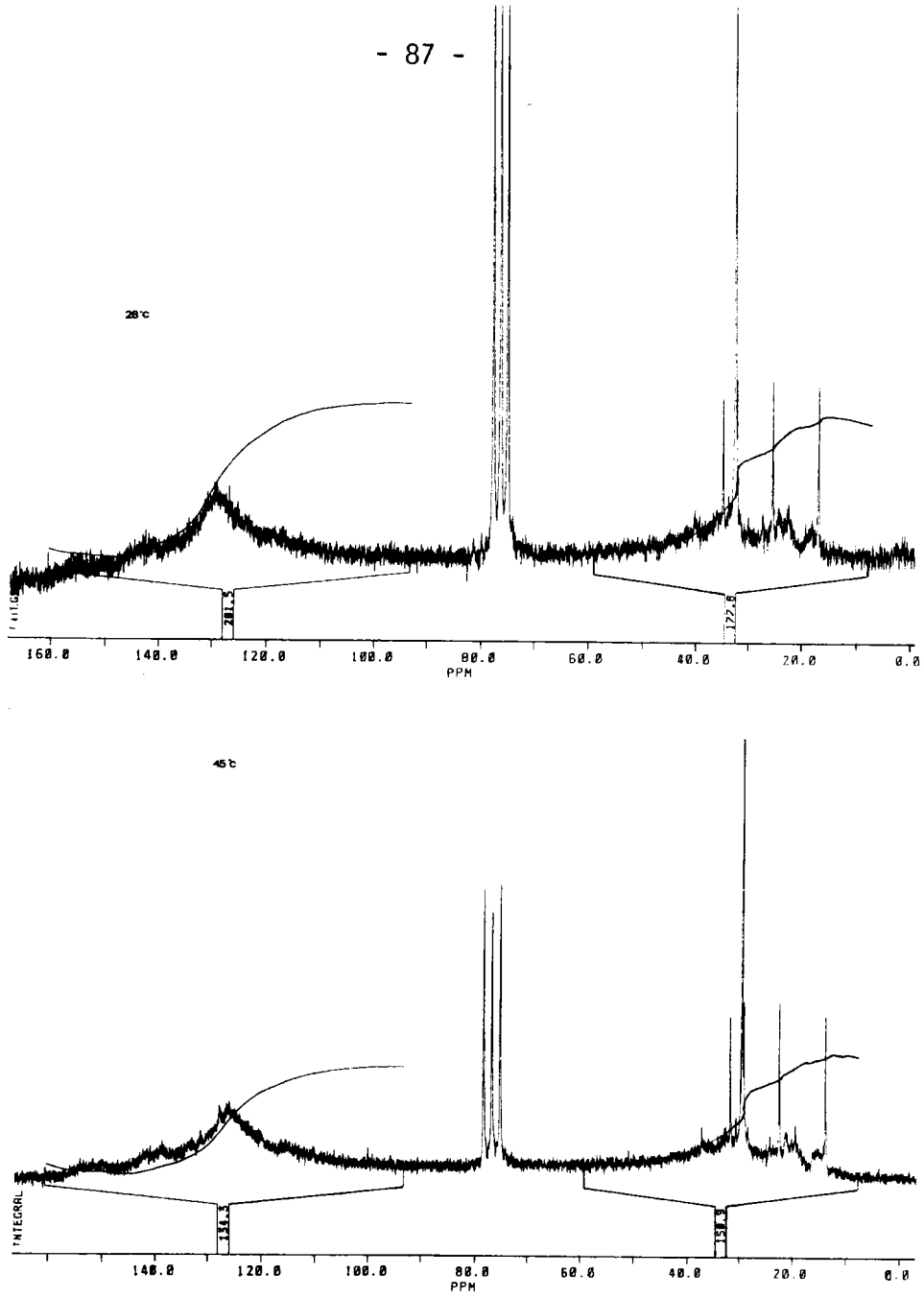


Figure 8. Spectres RMN ^{13}C de D1 : influence de la température sur le rapport S/N.

b) Utilisation de la technique de "Découplage par créneaux inverses" (DCI) :

Cette technique (figure 9a) est la séquence classiquement utilisée pour l'étude des mélanges ex-charbon. Elle permet l'édition de spectres quantitatifs si des précautions sont prises lors du choix des paramètres expérimentaux. Nous insisterons sur l'un d'entre eux particulièrement important: la valeur de l'angle de pulse θ.

Dans le cas de l'étude des produits lourds (T_1 longs), un angle de pulse trop important ne permet pas des mesures quantitatives. En effet, l'amplitude du signal de précession (FID) sera maximale avec un pulse de 90°. Cependant, en répétant la séquence, l'aimantation ne pourra pas être récupérée si le temps entre deux pulses est insuffisant (< $5.T_1$), la FID suivante devenant plus faible (saturation progressive).

Le tableau 6 donne l'angle de pulse maximal à appliquer en fonction du temps de relaxation des carbones et de la fréquence de répétition de la séquence.

Etant donné la nature des produits étudiés, nous avons utilisé un pulse de 30° pour éviter tout phénomène de saturation.

Relaxation time (sec)	Pulse repetition time (sec)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	68°	82°	87°	89°	90°	–	–	–	–	–
2	53°	68°	77°	82°	85°	87°	88°	89°	89°	90°
3	44°	59°	68°	75°	79°	82°	84°	86°	87°	88°
4	39°	53°	62°	68°	73°	77°	80°	82°	84°	85°
5	35°	48°	57°	63°	68°	72°	76°	78°	80°	82°
6	32°	44°	53°	59°	64°	68°	72°	75°	77°	79°
7	30°	41°	49°	56°	61°	65°	68°	71°	74°	76°
8	28°	39°	47°	53°	58°	62°	65°	68°	71°	74°
9	27°	37°	44°	50°	55°	59°	63°	66°	68°	71°
10	25°	35°	42°	48°	53°	57°	60°	63°	66°	68°
15	21°	29°	35°	40°	44°	48°	51°	54°	57°	59°
20	18°	25°	31°	35°	39°	42°	45°	48°	50°	53°
25	16°	23°	28°	32°	35°	38°	41°	43°	46°	48°
30	15°	21°	25°	29°	32°	35°	38°	40°	42°	44°
35	14°	19°	23°	27°	30°	33°	35°	37°	39°	41°
40	13°	18°	22°	25°	28°	31°	33°	35°	37°	39°
45	12°	17°	21°	24°	27°	29°	31°	33°	35°	37°
50	11°	16°	20°	23°	25°	28°	30°	32°	33°	35°

Tableau 6. Variation de l'angle de pulse avec le temps de relaxation et la fréquence de répétition de la séquence.

c) Utilisation de la séquence DODDRELL :

La technique DODDRELL (Spin-Flip) [12] permet l'édition de sous-spectres et la distinction des carbones porteurs d'un nombre impair d'hydrogènes de ceux porteurs d'un nombre pair d'hydrogènes. Par ailleurs, la séquence d'écho de spin (figure 9b) conduit à deux types de spectres selon la programmation ou non d'un pulse 180° ^{1}H simultanément au pulse 180° ^{13}C :

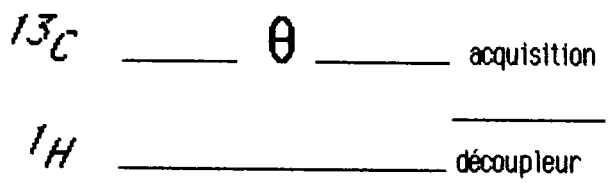
* avec un pulse 180° ^{1}H (DODDRELL 1), la modulation des aimantations transversales avec les couplages spin-spin conduit à une inversion des signaux des carbones CH et CH_3 par rapport à ceux des carbones Cq et CH (ou inversement);

* en absence de pulse ^{1}H (DODDRELL 2), les aimantations sont refocalisées après la deuxième période d'évolution τ. Tous les signaux ont donc des amplitudes positives.

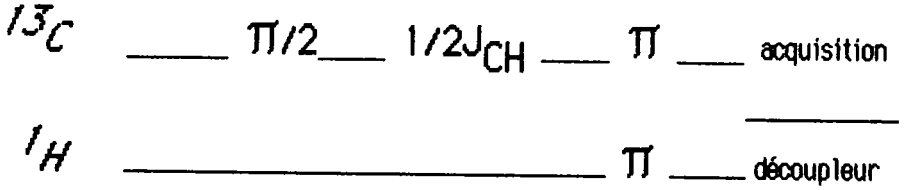
La soustraction puis l'addition des deux spectres permettent l'édition sélective des carbones (CH - CH_3) et (Cq - CH_2).

Dans son étude comparative des séquences multi-impulsionnelles pour la caractérisation des produits ex-charbon et ex-pétrole, Gerhards[13] conclut que la séquence DODDRELL donne les meilleurs résultats quantitatifs pour la sélection des différents carbones.

La sélection et l'estimation quantitative des divers carbones ont déjà été largement étudiées au laboratoire[14] avec les séquences GASPE (Gated Spin Echo) et DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer).



a. Séquence "Découplage par créneaux inverses"



b. Séquence DODDRELL.

Figure 9. Séquences de RMN ^{13}C .

La séquence GASPE est analogue à la séquence DODDRELL si ce n'est un temps d'évolution τ de 1/J au lieu de 1/2J. De ce fait la quantitativité est plus difficile à obtenir, le temps d'évolution 1/J étant suffisamment long pour permettre la manifestation de la relaxation transversale et de l'effet NOE.

La séquence DEPT utilise le phénomène de transfert de polarisation et interdit, en théorie, l'obtention de données quantitatives. De plus, dans le cas des mélanges complexes, les erreurs introduites lors de la combinaison des différents spectres enregistrés et de l'étalonnage interne sont difficiles à maîtriser.

Dans le cas d'une estimation quantitative, la nécessité d'employer des pulses 90° dans ces séquences multi-impulsionnelles, est un inconvénient important. D'après les propos précédents (paragraphe a), cette nécessité impose l'utilisation de temps de relaxation très longs et diminue par suite l'intérêt de l'ensemble de ces techniques analytiques (excepté les séquences de transfert de polarisation) du fait d'un temps d'analyse prolongé.

d) Application des techniques de "Découplage par créneaux inverses" et DODDRELL à une fraction acide :

La figure 10 montre les spectres obtenus pour la fraction acide F_2 extraite sur résine à partir du distillat D_1. Les facteurs d'aromaticité obtenus par les techniques DCI et DODDRELL, sont respectivement de 0,82 et de 0,85. La similitude des valeurs conforte la conclusion de Gerhards sur la quantitativité de la méthode DODDRELL. Ce résultat favorable nous permet de proposer cette séquence pour l'édition des différents carbones et leur estimation quantitative dans la limite de précision de la RMN.

Signalons que pour cette séquence, les erreurs sur la constante de couplage J_{CH} ont relativement peu d'influence, de sorte que l'on peut travailler avec une valeur moyenne. Ceci est un point important dans l'analyse des produits charbonniers.

Enfin, nous citons également les travaux de Sorensen et coll.[15] qui étendent le principe de la méthode à l'édition de sous-spectres contenant exclusivement les résonances ^{13}C d'une seule multiplicité (Cq, CH, CH_2, et CH_3).

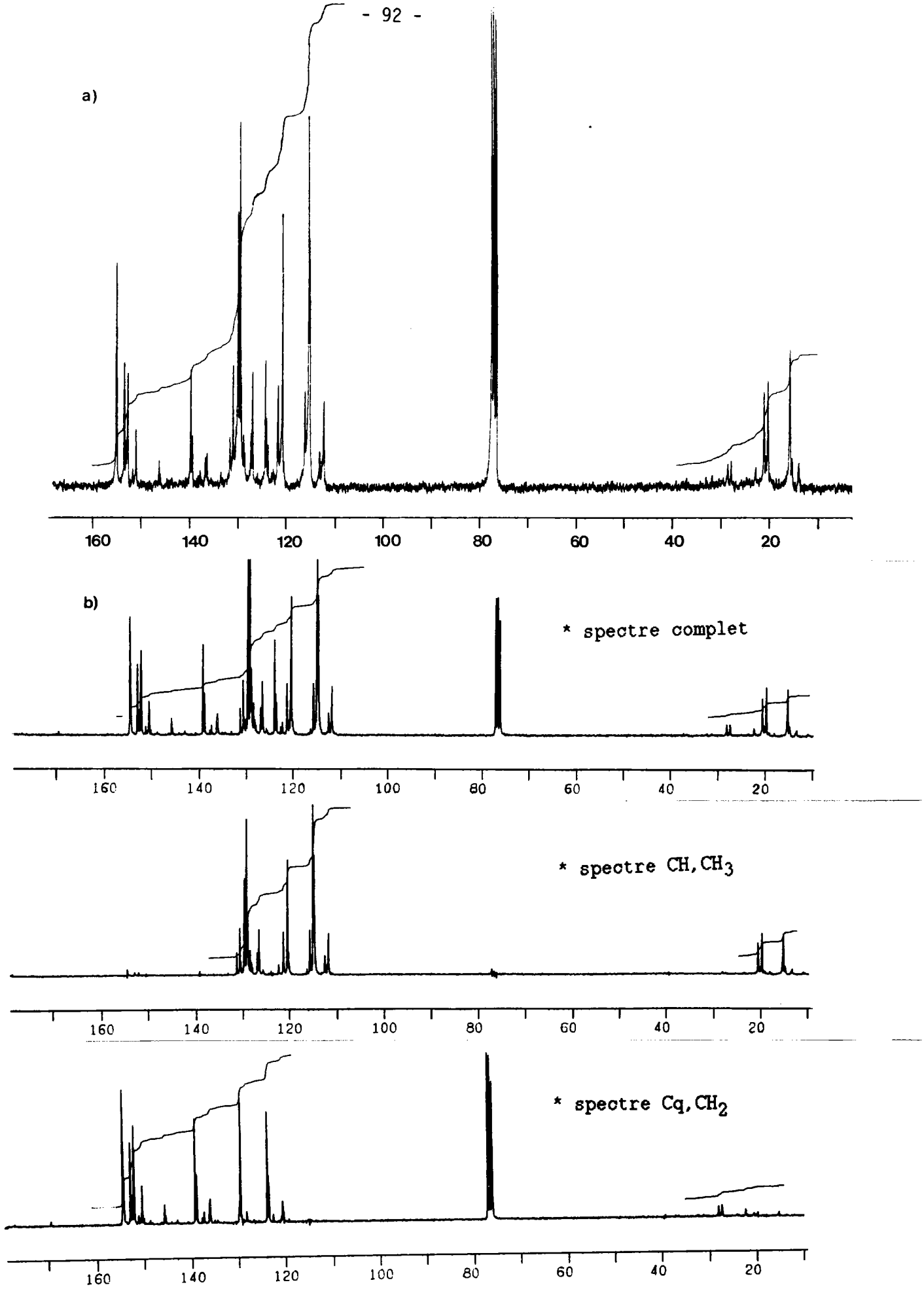


Figure 10. Spectres de RMN ^{13}C de la fraction F2(D1):
a. spectre "découplage par créneaux inverses";
b. spectres DODDRELL.

2.1-3. Détermination des fonctions OH par trifluoroacétylation - RMN ^{19}F .

L'utilisation de la RMN (^{1}H, ^{13}C) pour étudier les groupements fonctionnels est limitée par des problèmes de chevauchement des déplacements chimiques et par le fait que **ce n'est pas le groupement lui-même qui est observé mais plutôt son effet sur les déplacements chimiques des carbones ou protons voisins**.

Pour l'étude des fonctions hydroxylées des dérivés du charbon, nous avons mis en oeuvre une technique de dérivation avec le chlorure de trifluoroacétyle, suivie d'une détermination en RMN ^{19}F(16).

a) Mise au point de la réaction de trifluoroacétylation sur composés modèles :

Afin de définir les conditions expérimentales de la réaction, nous avons étudié la dérivation de treize composés modèles. Nous avons étudié des amines primaires et secondaires, composés également rencontrés dans les mélanges ex-charbon. Les phénols et les amines réagissent avec le chlorure de trifluoroacétyle (CTFA) selon le schéma général :

$$RH + CF_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl \xrightarrow{\text{base organique}} R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CF_3 + \overset{\downarrow}{HCl}$$

Les dérivés sont facilement préparés <u>in situ</u> en faisant passer le réactif gazeux ($éb._{CF3COCl}$ = -18°C) dans une solution d'échantillon à basse température (-40°C)(annexe 4). La préparation peut être réalisée directement dans la sonde de RMN.

Certaines réactions sont cependant très lentes et nécessitent la présence d'un catalyseur basique. La diméthylaminopyridine (DMAP) est un excellent catalyseur d'acylation(17), mais de coût élevé. Aussi, nous avons utilisé un mélange de DMAP et de pyridine. En plus de leur rôle catalytique, ces deux composés neutralisent l'acide chlorhydrique, sous-produit de la réaction d'où la nécessité d'un excès pour obtenir de bons rendements.

Le tétrachlorométhane, initialement choisi pour la dérivation des phénols, ne solubilise pas les ArOH lourds. Or l'efficacité de la DMAP est réputée maximale en présence de solvant aprotique et non polaire. Néanmoins, nous avons utilisé le tétrahydrofuranne, bon solvant des produits ex-charbon et des ArOH en particulier, qui conduit aux mêmes rendements que ceux obtenus dans le tétrachlorométhane pour les phénols légers.

Les deux sous-produits de réaction sont le CFTA et l'acide trifluoroacétique (ATFA) formé à partir de l'eau résiduelle contenue dans l'échantillon ou le solvant. Ces "impuretés" peuvent être éliminées:

-par dégazage de la solution pour le CTFA (bullage de N_2 à travers l'échantillon à température ambiante);

-par précipitation de l'ATFA avec du carbonate de potassium anhydre puis filtration.

En fait, ces deux procédés ne sont pas absolument nécessaires car ces sous-produits n'interfèrent pas dans les mesures de RMN ^{19}F, leurs déplacements chimiques étant différents des dérivés trifluoroacétiques.

Les rendements des réactions ont été trouvés quantitatifs (>99%) dans tous les cas sauf pour le tertiobutylméthylphénol (groupement tertiobutyle en ortho) et le carbazole (valeurs déterminées par RMN ^{1}H, l'introduction d'un groupement trifluoroacétyle entraînant un déplacement des δ des protons aromatiques suffisant pour différencier le dérivé du produit de départ)(tableau 7).

b) RMN ^{19}F :

Certains déplacements chimiques ^{19}F des composés étudiés sont donnés dans le tableau 7.

Composés	*rendements %*	*déplacements chimiques 19F par rapport au CFCl2-CFCl2 (ppm)*
Phénols :		
phénol	99,6	-7,59
diméthyl-2,6 phénol	100,0	
diméthyl-2,5 phénol	100,0	
terbutyl-2 méthyl-6 phénol	37,0	
indanol-5	100,0	
naphtol-1	100,0	
naphtol-2	100,0	-7,56
hydroxy-2 biphényle	99,6	
phénanthrol-9	100,0	-7,24
hydroxy-3 benzofuranne	100,0	
Amines :		
aniline	100,0	
indole	99,0	
carbazole	81,0	

Tableau 7. Rendements de la trifluoroacétylation et déplacements chimiques ^{19}F des dérivés.

c) Application à l'étude de fractions du goudron basse température :

Nous avons appliqué la méthode :

- aux distillats bruts D1 et D7;
- aux fractions F1 et F2 issues du distillat D1.

Les rendements estimés sont obtenus en comparant l'intégration ^{19}F d'une référence interne, la trifluoroacétophénone (en quantité connue) à celle des dérivés trifluoroacétylés(tableau 8).

Echantillon	distillat D1	distillat D7	fraction F2 (D1)	fraction F1 (D1)
concentration	4,7	2,8	10,7	0,1
10 meq OH/g	4,9	2,9	-	-

Tableau 8. Concentrations en fonction OH (en meq.OH/g) déterminées par trifluoroacétylation - RMN ^{19}F.

Dans les spectres RMN ^{19}F, les signaux à -8,75 et -8,15 ppm sont dus respectivement à l'ATFA et au CTFA (figure 11). Nous n'avons pas observé de composés aminés, aussi avons nous exprimé les résultats en meq.OH par gramme d'échantillon .

En ce qui concerne les distillats bruts, les valeurs sont comparables à celles obtenues par dosage enthalpimétrique :

* D1 : 4,8 (valeur moyenne) et 4,6 meq.OH/g respectivement pour la RMN ^{19}F et le dosage enthalpimétrique;

* D7 : 2,8 (valeur moyenne) et 2,5 meq.OH/g.

La concentration de la fraction F2(D1), échantillon très riche en fonctions OH, de 10,7 meq.OH/g, est supérieure à celle calculée à partir de la concentration du distillat D1 (déterminée par enthalpimétrie) et du pourcentage en poids de fraction acide de ce distillat (9,5 meq.OH/g). Cette valeur, résultat d'une seule détermination, reste à vérifier. La faible valeur obtenue pour la fraction F1(D1), 0,1 meq.OH/g, permet là encore de confirmer l'efficacité de la méthode de séparation sur résine anionique.

Les dérivés identifiés dans l'échantillon D1 (spectres 11.a de l'échantillon brut et 11.b de la fraction acide) correspondent au phénol, aux trois crésols et aux deux naphtols[16]. Il n'est pas possible d'identifier les structures dans le spectre du distillat D7, par insuffisance de résolution (spectre 11.d). Nous noterons la ressemblance des spectres 11.a et 11.b.

L'identification des structures a été facilitée par la connaissance des formules brutes des constituants de ces mélanges (par spectrométrie de masse). En effet, pour une détermination rigoureuse, il serait nécessaire d'éliminer l'ATFA en raison des variations des déplacements chimiques avec le pH qu'il induit. De plus, des signaux n'ont pas été identifiés par manque de spectres de composés modèles.

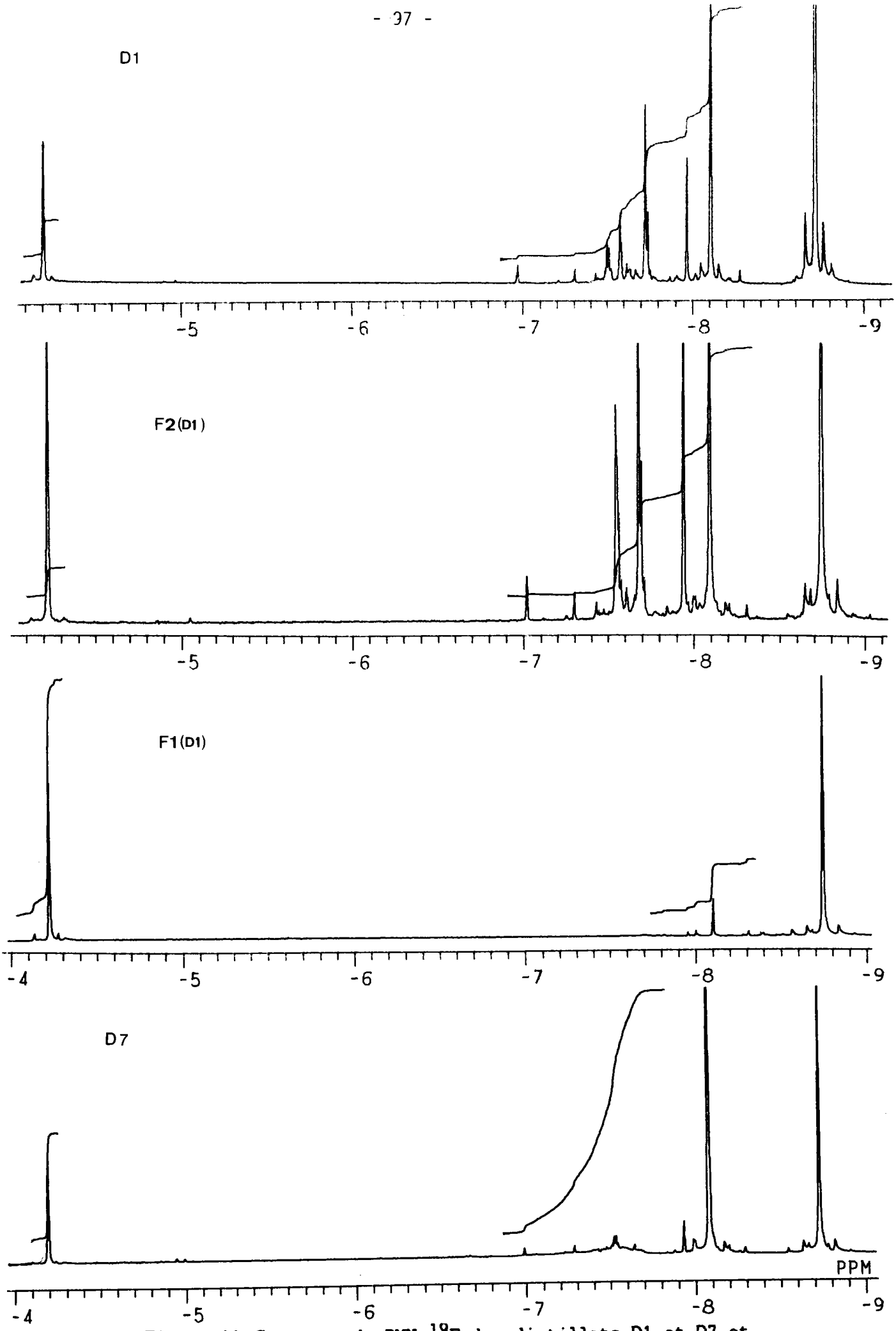


Figure 11. Spectres de RMN ^{19}F des distillats D1 et D7 et des fractions F1(D1) et F2(D1) après trifluoroacétylation.

d) Conclusion sur la technique de trifluoroacétylation-RMN ^{19}F :

Les premiers résultats de l'analyse des groupements hydroxyle par dérivation-RMN sont encourageants mais doivent être complétés par l'étude d'autres composés modèles et d'autres échantillons ex-charbon.

Les hauts rendements de la dérivation et la facilité de préparation des dérivés sont des arguments favorables. Le domaine de déplacements chimiques, bien que nettement supérieur à celui de la RMN ^{1}H, reste cependant modeste.

Enfin, l'extension du principe de la méthode à d'autres types d'analyses, en chromatographie ou en spectrométrie de masse, nous paraît être un champ d'investigation intéressant.

2.3 RMN à deux dimensions.

A côté des techniques multi-impulsionnelles de sélection des multiplets en RMN ^{13}C, une voie alternative pour l'identification des caractéristiques RMN **(déplacements chimiques; intensités relatives et multiplicités des signaux de résonance; données de relaxation)** des matériaux fossiles, est la RMN à deux dimensions (RMN 2D).

Après une brève introduction sur le principe de la RMN 2D, nous décrirons les techniques utilisées dans l'analyse des liquides ex-charbon et ex-pétrole. Nous exposerons ensuite les quelques résultats obtenus par application de la RMN 2D à des fractions issues du goudron basse température.

2.3-1. Qu'est-ce que la RMN à deux dimensions ?

Dans une expérience de RMN par transformée de Fourier, la précession libre (FID), S(t2), générée par un pulse de radiofréquence, est transformée pour donner un spectre S(f2). Dans une expérience de double transformée de Fourier, le principe est étendu à l'acquisition de n FID, S(t2), obtenues par une séquence de pulses comprenant un délai variable, t1 (figure 12). Une série de mesures est

faite avec des valeurs croissantes de t1 jusqu'à obtenir une matrice complète de signaux S(t1,t2). Une double transformée de cette matrice, selon t1 et selon t2, donne un spectre S(f1,f2) dont les signaux sont fonction de deux fréquences indépendantes.

Signalons l'analogie simple et évidente entre de telles expériences et les techniques de chromatographie de gel ou sur papier à deux dimensions. Ces dernières améliorent la séparation chromatographique des mélanges en utilisant deux solvants de polarité différente pour disperser les composés dans deux directions orthogonales sur les surfaces de gel ou de papier et, en exploitant les variations des différentes valeurs de Rf. La position finale d'un constituant est ainsi caractérisée par deux paramètres, Rf1 et Rf2, analogues aux fréquences f1 et f2 d'un spectre de RMN 2D.

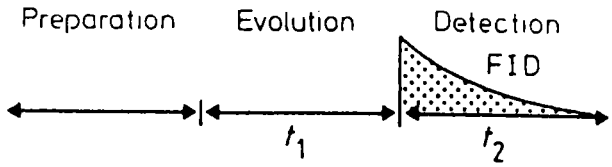


Figure 12. Séquence de temps des expériences de RMN multi-impulsionnelles.

2.3-2. Comment obtenir un spectre de RMN 2D ?

Toutes les méthodes 2D ont des caractéristiques communes:

- la séquence de pulses comprend deux variables de temps;

- la matrice de données, S(t1,t2), conduit à une matrice, S(f1,f2), par double transformée de Fourier;

- après un traitement approprié des données, le spectre définitif est représenté comme une intensité en fonction de deux fréquences.

Avant transformation de Fourier, les données initiales sont généralement modifiées et filtrées:

* le "zéro filling" consiste à ajouter "nK" zéros à une FID de "nK" points. Il permet d'améliorer la résolution digitale;

* les techniques de lissage digital permettent d'améliorer la résolution ou la sensibilité. Les fenêtres d'apodisation disponibles sur l'appareil utilisé, sont de quatre types: gaussienne; "sinus-bell shifted"; "sinus-bell squared" et trapézoïdale.

Les différentes fonctions correspondantes nécessitent le choix de paramètres expérimentaux en fonction de la matrice temps obtenue. Les effets des différentes techniques sur la résolution et la sensibilité sont abordés en détails par BAX dans son ouvrage sur la RMN 2D[18].

Les spectres de RMN 2D sont généralement donnés en valeur absolue. Une simple transformée de Fourier donne une composante cosinus (partie réelle) et une composante sinus (partie imaginaire). Aussi la partie réelle d'une expérience 2D, mélange de double absorption et de double dispersion, ne permet pas une représentation simple sur papier. Les deux représentations graphiques sont :

* le "contour plot" = représentation en courbes de niveau;

* le "stacked plot" = représentation tridimensionnelle des coupes successives.

2.3-3. Les principales techniques de RMN 2D.

La plupart des méthodes peuvent être divisées en trois classes :

- les expériences J-résolue homonucléaire et hétéronucléaire;
- les expériences de corrélation homonucléaire et hétéronucléaire;
- les expériences associées aux cohérences multiquanta.

Les techniques utilisées dans l'analyse des dérivés du charbon et du pétrole relèvent des deux premières classes.

a) Spectroscopie 2D J-résolue :

Elle permet de séparer les informations des déplacements chimiques de celles des constantes de couplage sur les deux axes de fréquences f1 et f2. Les séquences de pulses, similaires à celles utilisées pour les mesures d'écho de spin, sont différentes pour les systèmes homonucléaires ou pour les systèmes hétéronucléaires.

§-1. RMN ^{13}C 2D J-résolue :

Le noyau observé X (ex.^{13}C) est couplé à une autre espéce de noyau (ex.^{1}H) et, dans le cas particulier de groupements CH_n ($n \neq 0$), la double transformée de Fourier conduit à une séparation des deux paramètres $\delta(^{13}C)$ et $J(^{13}C,^{1}H)$. La figure 13 représente les séquences des trois techniques de base qui font intervenir une modulation de manière différente :

* la séquence "Gated decoupling" (figure 13.a) est identique à la séquence SEFT (Spin Echo Fourier Transform). Pour une application pratique, il faut noter que les constantes de couplage sont doubles des valeurs relevées dans le domaine f1, les multiplets de spin n'évoluant que pendant la période t1/2;

* la méthode "Spin-Flip" (figure 13.b) fait intervenir un pulse de 180° pour les noyaux couplés X et H. La modulation du signal selon J(X,H) se faisant pendant la période d'évolution totale t1, les valeurs des constantes de couplage peuvent être lues directement dans le domaine f1;

* la troisième méthode (figure 13.c) fait intervenir le phénomène de transfert de polarisation. Les deux premières périodes,t , permettent le transfert de polarisation de H à X. La période d'évolution t1 est identique à celle de la technique "Spin-Flip". L'avantage de cette séquence est l'augmentation de la sensibilité comme γ_H/γ_X et comme $T1_X/T1_H$, mais avec l'inconvénient d'une distortion des multiplets similaire à celle observée pour la séquence INEPT (Insensitive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer).

B.U. METZ

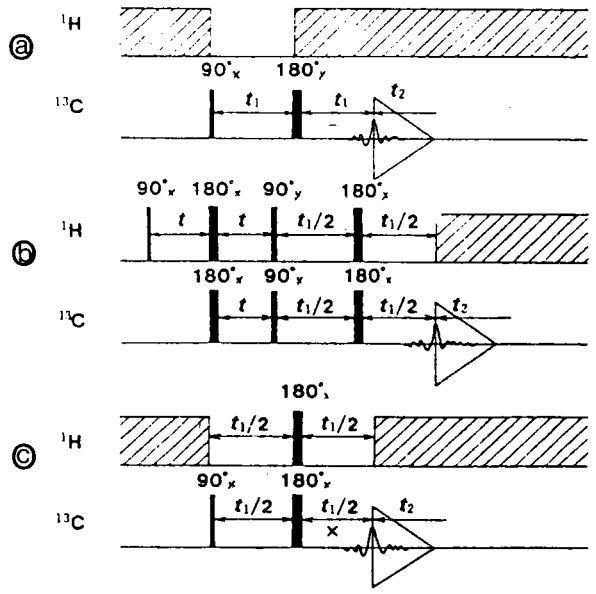


Figure 13. Séquences de pulses en RMN ^{13}C J-résolue.

S-2. RMN ^1H 2D J-résolue :

Le phénomène d'écho de spin est là-encore utilisé. La figure 14 montre la séquence de pulses, analogue à celle de HAHN (écho de spin). Dans le cas particulier de spectre ^1H, le découplage proton est exclu et, les spins sont couplés aussi bien pendant la période de détection t2, que pendant celle d'évolution t1. Le domaine f1 contient ainsi les informations sur les constantes de couplage homonucléaire et le domaine f2 est fonction à la fois des déplacements chimiques et des constantes de couplage. Les différents multiplets de spin apparaissent alignés à 45° par rapport à l'axe f2 de la matrice. L'application d'une rotation de 45° ("tilt") au spectre initial conduit à la séparation des deux paramètres δ et J respectivement sur les axes f1 et f2 (figure 15). L'originalité de cette technique est l'obtention d'un spectre proton "découplé proton" par projection de la matrice sur l'axe f2. Un autre avantage est la séparation des couplages homonucléaires et hétéronucléaires. La séquence n'affectant pas les couplages hétéronucléaires, le domaine f2 contient outre les valeurs δ(1H), les informations sur les constantes de couplage correspondantes.

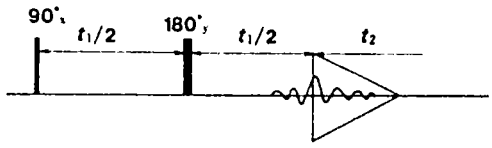


Figure 14. Séquence de pulses en RMN ^{1}H J-résolue.

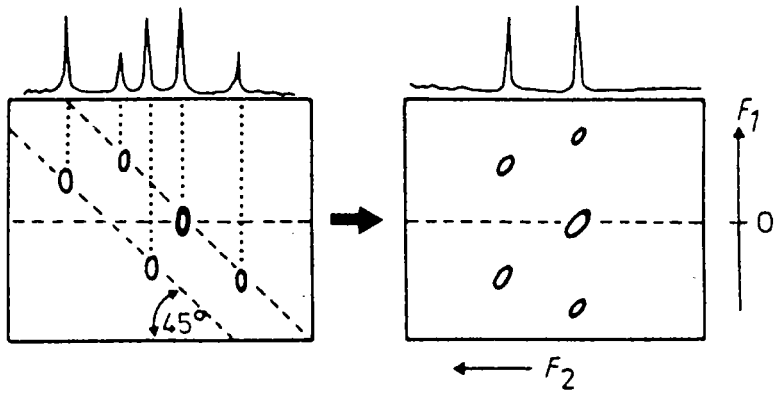


Figure 15. Séparation des paramètres δ et J en RMN ^{1}H J-résolue.

b) Spectroscopie 2D de corrélation :

Elle concerne la corrélation des déplacements chimiques et permet de déterminer les spins couplés entre eux. Les séquences de pulses font intervenir un temps d'évolution et un pulse supplémentaires appelés "mixing time" et "mixing pulse". Nous n'aborderons ici que la spectroscopie de corrélation via les transferts d'aimantation cohérents par le couplage scalaire J. L'autre type de spectroscopie concerne les transferts d'aimantation incohérents par l'intermédiaire du couplage dipolaire (spectres 2D avec NOE ou d'échanges chimiques).

§-1. RMN de corrélation hétéronucléaire :

Cette spectroscopie utilise simultanément les fréquences de Larmor de deux noyaux différents (ex. ^{13}C et ^{1}H) liés par un couplage spin-spin. Les principales caractéristiques de cette technique sont :

- le transfert de polarisation qui permet l'augmentation de la sensibilité;

- le mouvement de précession des spins ^{1}H pendant la période d'évolution;

- la mesure de la fréquence de précession ^{1}H via le ^{13}C.

Le transfert d'information entre ^{1}H et ^{13}C se fait pendant la période du "mixing time". La séquence est donnée par la figure 16. Un temps d'évolution variable, t1, conduit à une modulation d'amplitude qui n'est pas comme dans les cas précédents fonction du couplage mais de la fréquence de Larmor de l'autre type de noyau. L'intérêt de cette technique est l'obtention de la corrélation entre noyaux lors d'une seule expérience. Une série d'expériences 1D dites de "double résonance" permet d'obtenir des résultats similaires, bien qu'ils soient souvent difficiles à interpréter.

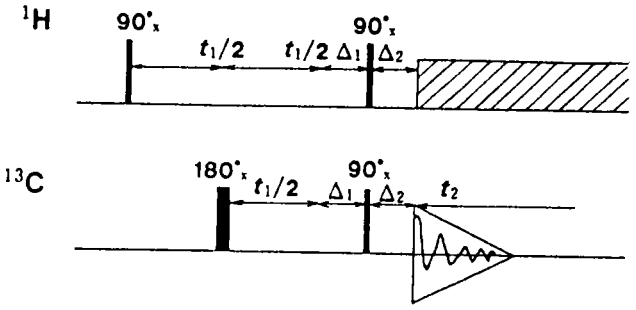


Figure 16. Séquence de pulses en RMN de corrélation ^{13}C-^{1}H.

§-2. RMN de corrélation homonucléaire :

Elle est connue sous les noms de COSY (COrrelated SpeotroscopY) et de SECSY (Spin Echo Correlated SpeotroscopY). Les deux axes f1 et f2 de la matrice sont concernés par les déplacements chimiques du même type de noyau (^{1}H). Nous n'exposerons ici que le principe de la méthode COSY, utilisée dans notre étude.

La séquence de base de cette méthode est celle de Jeener (figure 17). Elle fait intervenir un transfert de polarisation. Prenons le cas simple d'un spectre AX : dans le cas d'un noyau A non couplé, la modulation de l'aimantation transversale ne dépend que de ν_A, fonction de t1 et conduit à un signal sur la diagonale, f1=f2, de la matrice. Dans le cas d'un couplage AX, l'aimantation de A dépend aussi de la fréquence ν_X. Les signaux apparaissent de part et d'autre de la diagonale avec des coordonnées (δ_A,δ_X) et (δ_X,δ_A).

Une variante de cette séquence est la COSY 45 (par opposition à la COSY 90 que nous venons de décrire) qui utilise un pulse de 45° au lieu du deuxième pulse de 90°. Elle conduit à une réduction de l'intensité sur la diagonale et, est sensible aux signes relatifs des couplages. Les couplages longue distance peuvent également être mis en évidence.

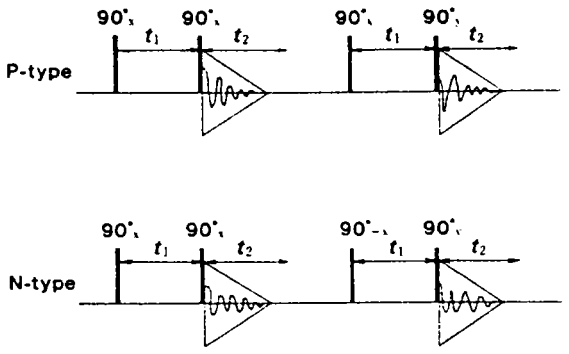


Figure 17. Séquence de pulses en RMN de corrélation ^1H-^1H (séquence COSY).

Afin de dresser un parallèle entre les techniques 1D et 2D et pour conclure sur cette présentation des méthodes 2D, nous résumons dans le tableau 9 les séquences citées ci-dessus et, les séquences 1D qui leurs correspondent.

Expérience de RMN 2D	Variables f1	Variables f2	Expérience de RMN 1D	Résultats
J-résolue hétéronucléaire	$J(^{13}C,^{1}H)$	$\delta(^{13}C)$	"gated decoupling", découplage sélectif, SEFT, INEPT, DEPT*	couplage spin-spin $^{13}C,^{1}H$
J-résolue homonucléaire	$J(^{1}H,^{1}H)$	$\delta(^{1}H)$	—	couplage spin-spin $^{1}H,^{1}H$
Corrélation hétéronucléaire	$\delta(^{13}C)$	$\delta(^{1}H)$	découplage sélectif, SPI*	attribution des résonances ^{1}H et ^{13}C.
Corrélation homonucléaire	$\delta(^{1}H)$	$\delta(^{1}H)$	découplage homonucléaire	corrélation $^{1}H,^{1}H$

* DEPT : Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
SPI : Selective Population Inversion
voir texte pour les autres sigles.

Tableau 9. Comparaison des séquences de pulses 1D et 2D .

2.3-4. Utilisation de la RMN 2D pour l'étude des produits du charbon et du pétrole.

La RMN 2D est encore peu utilisée pour l'analyse des matériaux fossiles ou de leurs dérivés. Cependant, depuis 1980 les applications se multiplient et permettent de mettre en relief l'intérêt de ces techniques.

Cookson et Smith[19] utilisent les spectroscopies de RMN ^{1}H J-résolue et de corrélation homo- et hétéronucléaire pour l'analyse d'un solvant pétrolier commercial, PETSOL. Ils étudient la partie aliphatique des spectres et identifient entre autres des substitutions éthyle, propyle et isopropyle ainsi que des structures type indane. Plus tard, ces mêmes auteurs[20] mettent en évidence des structures hydroaromatiques dans une huile anthracénique hydrogénée, par RMN de corrélation hétéronucléaire.

Hull et coll.[21] donnent une attribution détaillée des déplacements chimiques ^{13}C d'un distillat de SRC-II avant et après hydrodésoxygénation, d'après des spectres J-résolus. Ils étudient l'influence de la température d'hydrodésoxygénation sur les structures hydroaromatiques et hétéroatomiques, ainsi que sur les chaînes alkyle ramifiées.

Dans le cadre d'une optimisation des conditions expérimentales, Kluge et Dreeskamp[10] étudient la relaxation spin-réseau, T1, et l'influence des agents de relaxation paramagnétiques sur une huile d'hydrogénation du charbon en RMN ^{13}C J-résolue.

Enfin, Snape et coll.[22] analysent les fractions mono- et diaromatiques issues d'un solvant de liquéfaction par RMN de corrélation homo- et hétéronucléaire. Ils identifient des structures hydroaromatiques (types indane et tétraline) et les substituants méthyle sur des noyaux saturés.

2.3-5. Application de la RMN 2D à l'étude de fractions du goudron basse température.

Face aux difficultés rencontrées dans l'attribution des déplacements chimiques et à l'enchevêtrement des signaux d'absorption dans les spectres RMN des dérivés du charbon, nous avons étudié les possibilités d'application de quelques techniques de RMN 2D à l'étude de fractions du GBT. Nous avons analysé les fractions "acide", F2(D1) et "neutre", F1(D1).

Etant donné la nature des informations obtenues avec les différentes méthodes de RMN 2D, nous avons appliqué la RMN de corrélation à l'étude de la fraction F1, et la RMN J-résolue à celle de la fraction F2.

Le choix des paramètres expérimentaux - nombre de points digitaux dans les domaines f1 et f2, nombre d'accumulations, "zéro-filling", fenêtres d'apodisation,...- fut conditionné par la séquence employée mais également par la capacité mémoire et la disponibilité de l'appareil (annexe 5).

a) Etude de la fraction F2(D1) : RMN J-résolue.

L'absence de forts couplages protons-protons dans les échantillons charbonniers, limite l'utilité de la séquence de RMN J-résolue homonucléaire à l'obtention d'un spectre de projection 1D entièrement découplé. Dans notre cas, cette technique s'avère sans intérêt et nous présentons ici les seuls résultats obtenus par application de la séquence hétéronucléaire.

Le spectre de RMN J-résolue hétéronucléaire de F2(D1) représenté en "contour plot" (figure 18) permet l'identification non ambigüe des différents types de carbone 13. Les signaux à ≈20-22 ppm sont associés à des quadruplets, caractéristiques de carbones méthyle. Notons que le signal à ≈130 ppm est accidentellement dégénéré, avec des composants doublet et singulet. Ce phénomène peut être dû à l'application des fenêtres d'apodisation.

Les principaux avantages de cette technique sont :

* la possibilité d'une caractérisation globale et détaillée à partir d'une seule expérience;

* l'obtention d'une séparation graphique des caractéristiques spectrales: déplacements chimiques, constantes de couplage et multiplicités.

De plus, elle évite les difficultés rencontrées en RMN 1D:

- difficulté d'obtenir une séparation nette entre carbones quaternaires et aromatiques protonés vers 129 ppm avec les techniques d'écho de spin;

- difficulté d'annuler complètement les résidus avec les techniques de sélection des différents carbones (DEPT,...).

b) Etude de la fraction F1(D1): RMN de corrélation.

Les spectres COSY et de corrélation hétéronucléaire (XH Corr) sont donnés dans la figure 19.

L'objectif de cette étude était essentiellement d'identifier la structure des chaînes alkyle des cycles aromatiques (groupements méthyle, éthyle, propyle, isopropyle,...) et des composés hydroaromatiques.

En effet, la spectrométrie de masse par impact électronique bas voltage ne permet pas de distinguer les structures isomères de même masse (par exemple, un groupement propyle d'un groupe de trois méthyles ou la tétraline du méthylindane). Dans ce sens, la RMN peut compléter les résultats de la SM.

Il ne nous a pas été possible d'observer ces différentes structures dans les spectres 19.a et 19.b à partir de la fraction F1 brute, mélange de composés aromatiques et de composés paraffiniques et oléfiniques, présents en grande quantité. La séparation préalable de ces derniers s'avère indispensable dans la cadre de cette étude.

Dans la partie "aromatique" du spectre XH Corr (figure 19.b), nous pouvons observer les deux types de carbone : ceux des noyaux aromatiques et ceux des oléfines.

Que ce soit en RMN J-résolue ou de corrélation, ces techniques ne permettent pas une analyse quantitative pour deux raisons:

- la faible résolution des spectres 2D due à l'importance de la matrice et aux limites de la capacité mémoire;
- l'application de fenêtres spectrales, par ailleurs nécessaires en raison de la faible résolution.

2.3-6. Conclusion sur la RMN 2D:

Le propos de cette étude était de montrer la capacité des techniques de RMN 2D à fournir des informations structurales sur les constituants des matériaux ex-charbon. Il est évident que des travaux complémentaires sont nécessaires pour explorer la potentialité complète de cette approche analytique.

La RMN J-résolue ne nécessite pas la connaissance exacte des valeurs des constantes de couplage et évite ainsi le choix délicat d'une valeur moyenne. Signalons enfin qu'en RMN ^{13}C à haut champ, il est possible d'observer les couplages longue distance, par exemple le couplage entre un carbone quaternaire et les protons portés par un carbone adjacent.

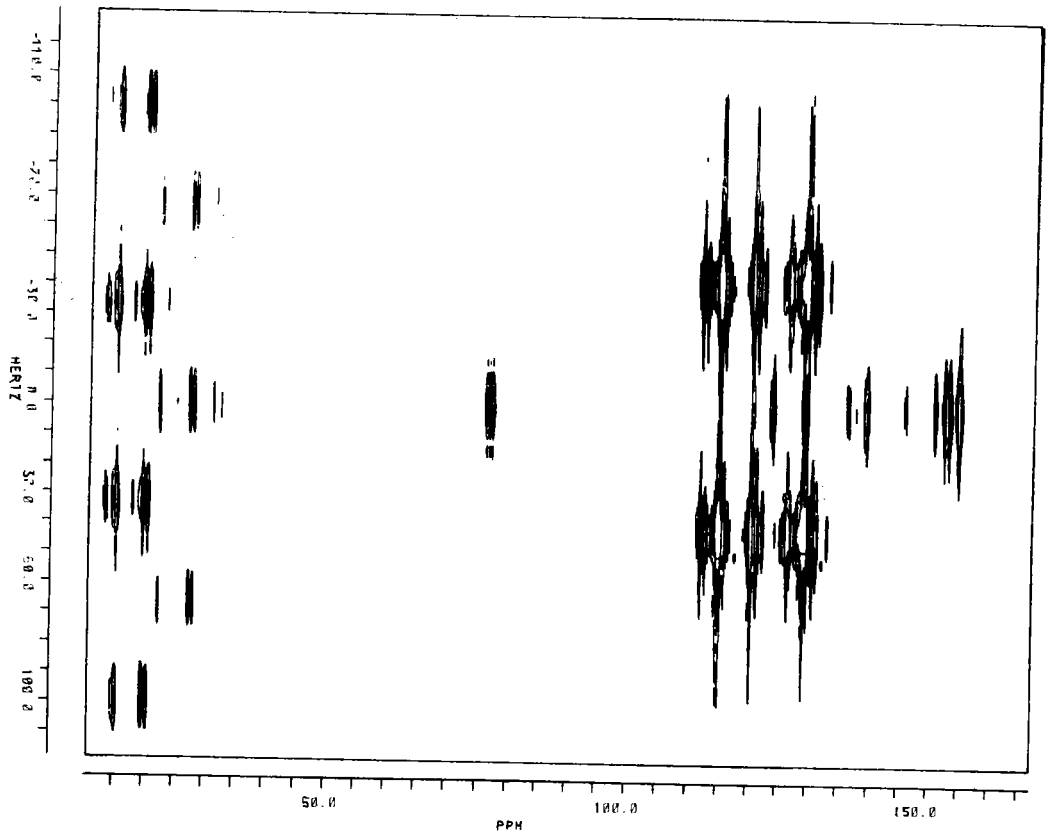


Figure 18. Spectre de RMN 13C J-résolue de la fraction F2(D1).

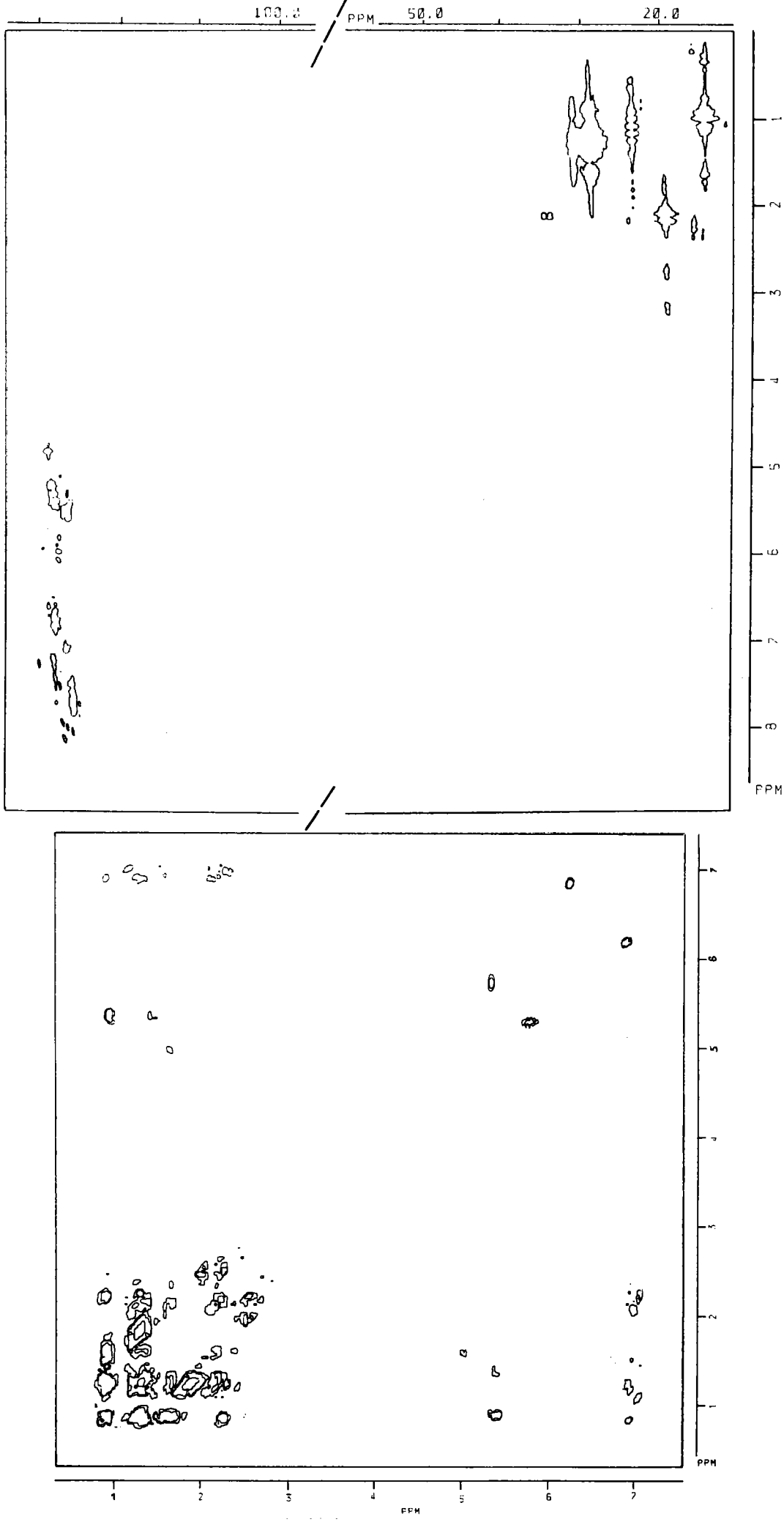


Figure 19. Spectres de RMN de corrélation de la fraction F2(D1):
a. corrélation ^{13}C-^{1}H

3. ANALYSE STRUCTURALE PAR SPECTROMETRIE DE MASSE

La spectrométrie de masse (SM) par impact électronique s'avère la technique la plus appropiée pour caractériser - et dans certains cas, pour quantifier - les composés individuels ou les familles de composés présents dans les produits ex-charbon, sous réserve de leur volatilité.

Les informations apportées par la SM dépendent principalement des techniques d'introduction et d'ionisation, de l'utilisation ou non du couplage chromatographique et enfin de la résolution.

Nous résumons dans le tableau 10 les différentes techniques mises en oeuvre.

Techniques	Applications
1. basse résolution - haut voltage (70eV); couplage chromatographique	identification par la fragmentation.
2. basse résolution - bas voltage (9eV)	identification par la masse et quantification des séries homologues.
3. haute résolution - bas voltage (9eV)	caractérisation par l'insaturation et les hétéroatomes (N, O, S)

Tableau 10. Techniques utilisées en spectrométrie de masse.

Chaque technique a été appliquée à l'analyse de fractions issues du goudron basse température. *Cependant dans cette étude, nous avons également tenté de dégager l'intérêt de la SM dans le cadre plus général de l'analyse des dérivés liquides du charbon.*

3.1. Rappels techniques sur l'appareillage .

L'appareil utilisé au cours de ce travail est un spectromètre magnétique et l'ionisation est obtenue par impact électronique (KRATOS MS-50). Les principales caractéristiques du spectromètre sont:

- *les modes d'introduction* :les échantillons sont introduits dans la source d'ionisation soit par couplage chromatographique en phase vapeur, soit par le système AGHIS (All Glass Heating Inlet System) conçu pour l'analyse des mélanges à hauts points d'ébullition, soit enfin par introduction directe;

- *la chambre d'ionisation* : l'énergie d'ionisation des molécules volatilisées est soit de 70 eV pour la SM haut voltage avec fragmentation (ou spectrométrie du "pic fragment"), soit de l'ordre de 9 eV pour la SM bas voltage (ou spectrométrie du "pic moléculaire");

- *l'analyseur à double focalisation* : les ions produits dans la source et accélérés par une différence de potentiel de 8000 V, sont focalisés successivement par un analyseur électrostatique (focalisation en énergie) puis par un analyseur magnétique (focalisation en direction). Les ions arrivent au collecteur après un trajet d'environ 1,5 mètre. Ce dispositif est conçu pour travailler à haute résolution;

- *le détecteur à scintillation* : après accélération et focalisation, les ions frappent une plaque collectrice. Les électrons émis sous l'effet de l'énergie transmise sont accélérés jusqu'à un scintillateur. Les photons produits sont amplifiés par un photomultiplicateur puis le signal électrique est enregistré en fonction du balayage du champ magnétique.

3.2. Spectrométrie de masse haut voltage - basse résolution couplée à la chromatographie en phase vapeur : analyse des paraffines et des oléfines.

La combinaison de la chromatographie en phase vapeur et de la spectrométrie de masse (CPV) permet d'associer une excellente méthode de séparation avec une technique de détection sensible. Ces deux avantages rendent le couplage CPV-MS particulièrement adapté à l'analyse de mélanges complexes tels que ceux rencontrés dans les dérivés du charbon. Dans ce domaine il est largement utilisé pour l'analyse des composés saturés [23,24].

3.2-1. Description de la technique.

La chromatographie en phase vapeur est réalisée sur colonne capillaire CP Sil5 (méthylsilicone;0,32 mm) avec introduction "on column" et programmation de température.

Pour le couplage avec le spectromètre, aucune interface (comme par exemple un séparateur à jet moléculaire) n'est utilisée. La colonne, prolongée par un fin capillaire(ϕ intérieur≈ 0,14 mm), est raccordée directement à la source d'ionisation.

Les manipulations sont réalisées à une résolution de 2500 et à 70 eV. Le balayage est effectué en une seconde de la masse 500 à 50.

3.2-2. Application de la technique.

L'analyse des composés saturés et monoinsaturés (paraffines et oléfines), présents en quantité importante dans le GBT, a été réalisée sur la fraction issue d'une chromatographie sur colonne mixte silice-alumine et éluée à l'hexane. La figure 20 montre le chromatogramme de cette fraction.

Les conditions expérimentales rassemblées en annexe 5, ont été adaptées à la nature de l'échantillon étudié. En effet l'observation des pics moléculaires est une condition préalable à l'identification des structures. Or dans le cas de l'analyse de composés saturés, l'intensité correspondant aux pics des ions moléculaires par rapport au courant d'ions total varie avec la température de la source et avec l'énergie d'ionisation.

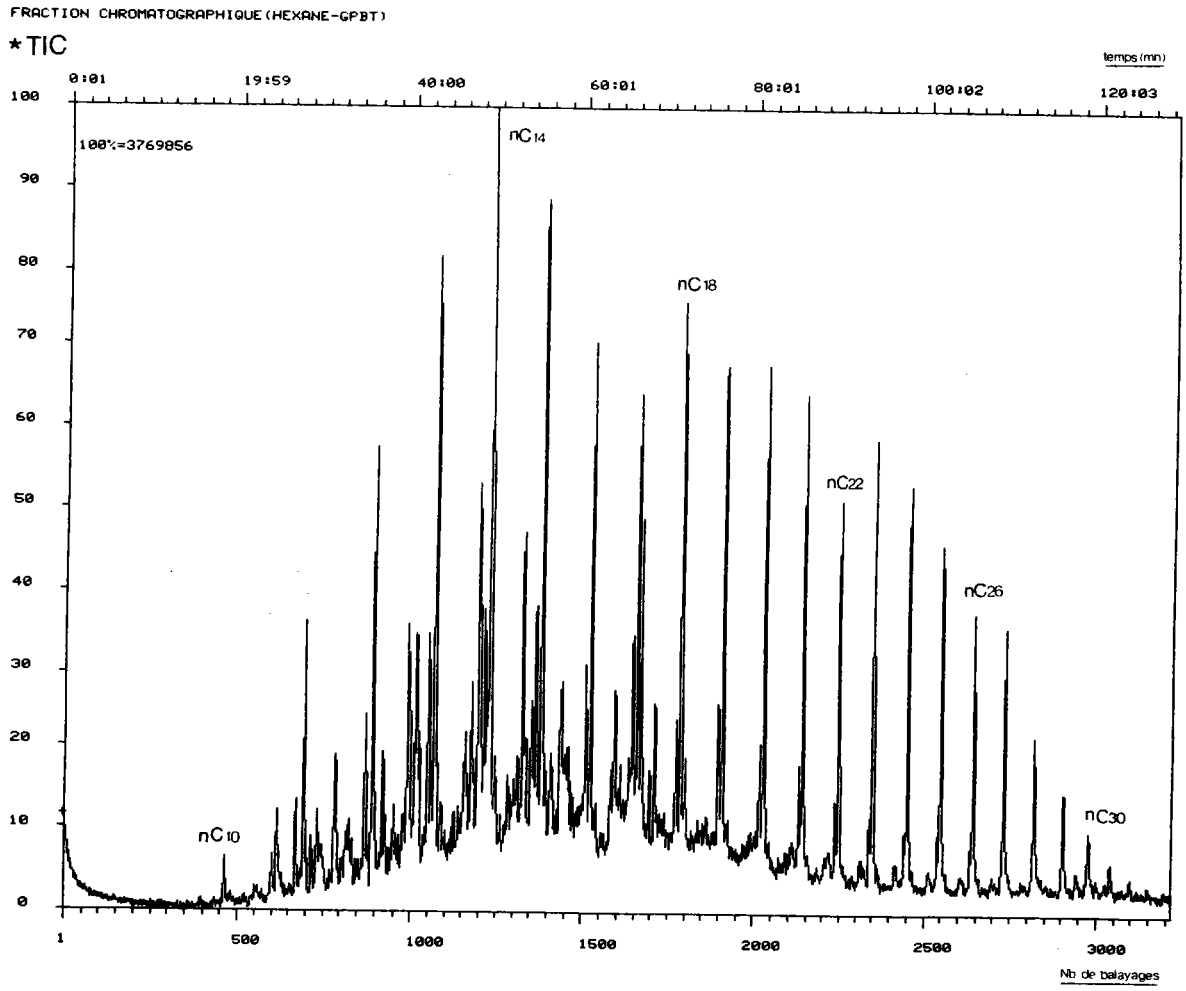


Figure 20. Chromatogramme CPV-SM de la fraction saturée du goudron basse température.

La meilleure reproductibilité est obtenue à 70 eV (25). En ce qui concerne la température, une valeur faible permet d'observer les pics moléculaires. Elle doit être tout de même suffisamment élevée afin d'éviter la condensation des composés à haut poids moléculaire sur les surfaces froides de la source.

La température choisie dans nos expériences, 100°C, permet de concilier les deux impératifs cités précédemment.

Dans notre exemple (figure 20), la majorité des composés identifiés appartient à deux séries d'homologues :

- une série de paraffines linéaires en C_{10} jusqu'à C_{32} avec un maximum en C_{14};

- une série d'oléfines en C_{11} jusqu'à C_{29} avec un maximum également en C_{14}.

D'autres structures en quantité moins importante ont également été mises en évidence :

- les benzènes alkylés en C_3,C_4,C_5;
- l'indane et ses homologues alkylés en C_1 et C_2;
- le naphtalène et ses homologues alkylés jusqu'en C_4;
- les paraffines ramifiées en C_{13} jusqu'à C_{16} et en C_{18} et C_{19};
- les cycloparaffines en C_{14} et C_{16};
- les triterpanes $C_{29}H_{50}$ et $C_{30}H_{52}$.

A 70 eV, une paraffine linéaire donne un spectre de masse caractéristique (figure 21.a). Des groupes de pics espacés de 14 unités de masse (correspondant à une différence de CH_2) se succèdent avec une intensité graduellement décroissante.

Une ramification dans la chaîne aliphatique d'une paraffine entraîne une fragmentation préférentielle et est indiquée par deux pics plus abondants, résultant de la fragmentation de part et d'autre du point de ramification. Par exemple une isoparaffine se distingue par un fragment à m/e 183 d'intensité supérieure à celle des fragments m/e 169 et 197 (figure 21.b).

Parmi les hydrocarbures monoinsaturés, les oléfines et les cycloparaffines se distinguent aisément [26] :

- les spectres de masse des oléfines sont similaires à ceux des hydrocarbures saturés, la série de pics est seulement déplacée de deux unités (figure 22.a);
- les cycloparaffines donnent un fragment caractéristique à m/e 83 correspondant à l'ion radical $C_6H_{11}^+$ (figure 22.b).

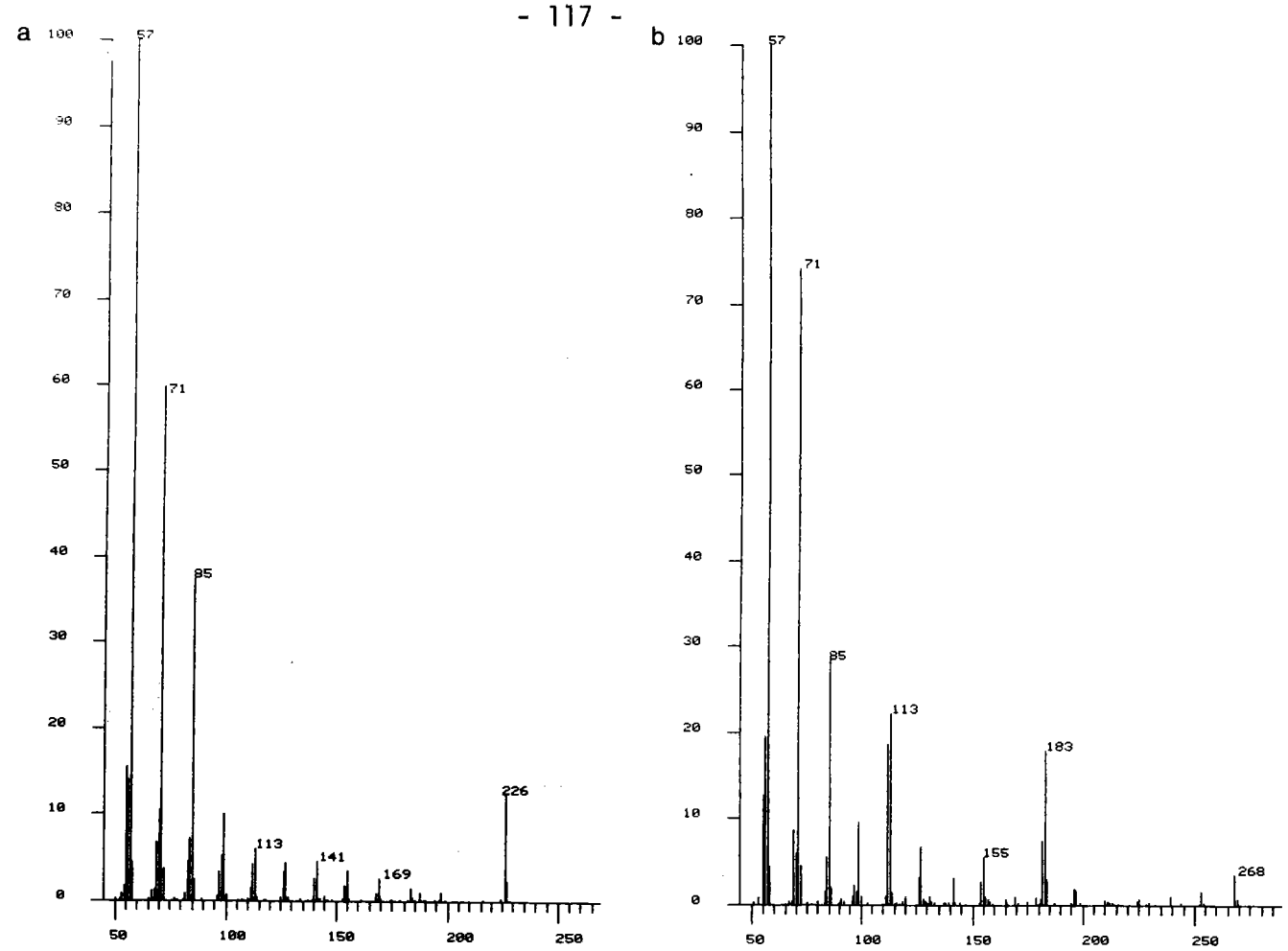


Figure 21. Spectres de masse d'hydrocarbures saturés :
a. paraffine linéaire (masse 226), b. isoparaffine (masse 268).

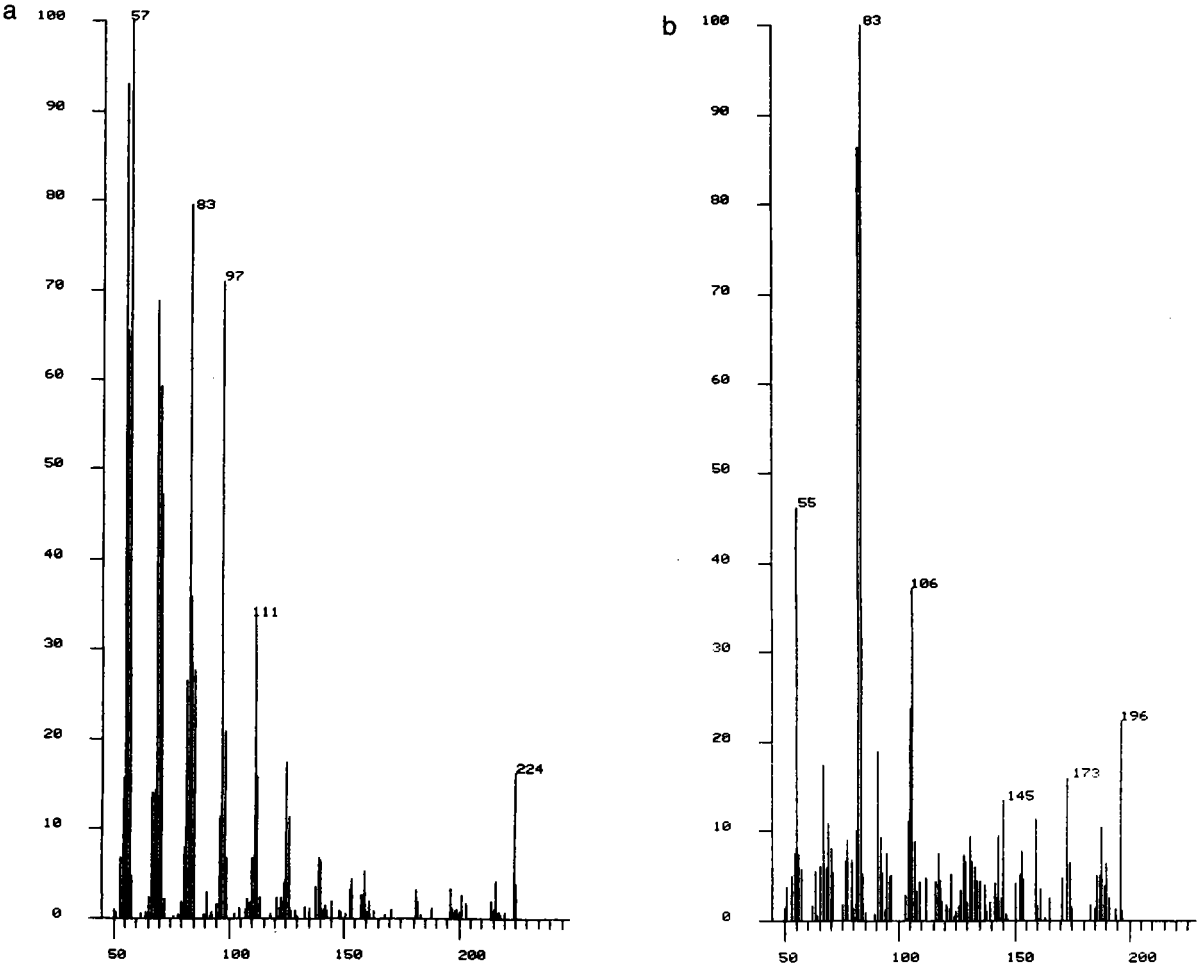


Figure 22. Spectres de masse d'hydrocarbures monoinsaturés :
a. oléfine (masse 224), b. cycloparaffine (masse 196).

Les hydrocarbures aromatiques présentent un pic moléculaire important associé à une fragmentation faible (figure 23.a). Le toluène donne un pic fragment caractéristique à m/e = 91 correspondant à l'ion tropylium (figure 23.b).

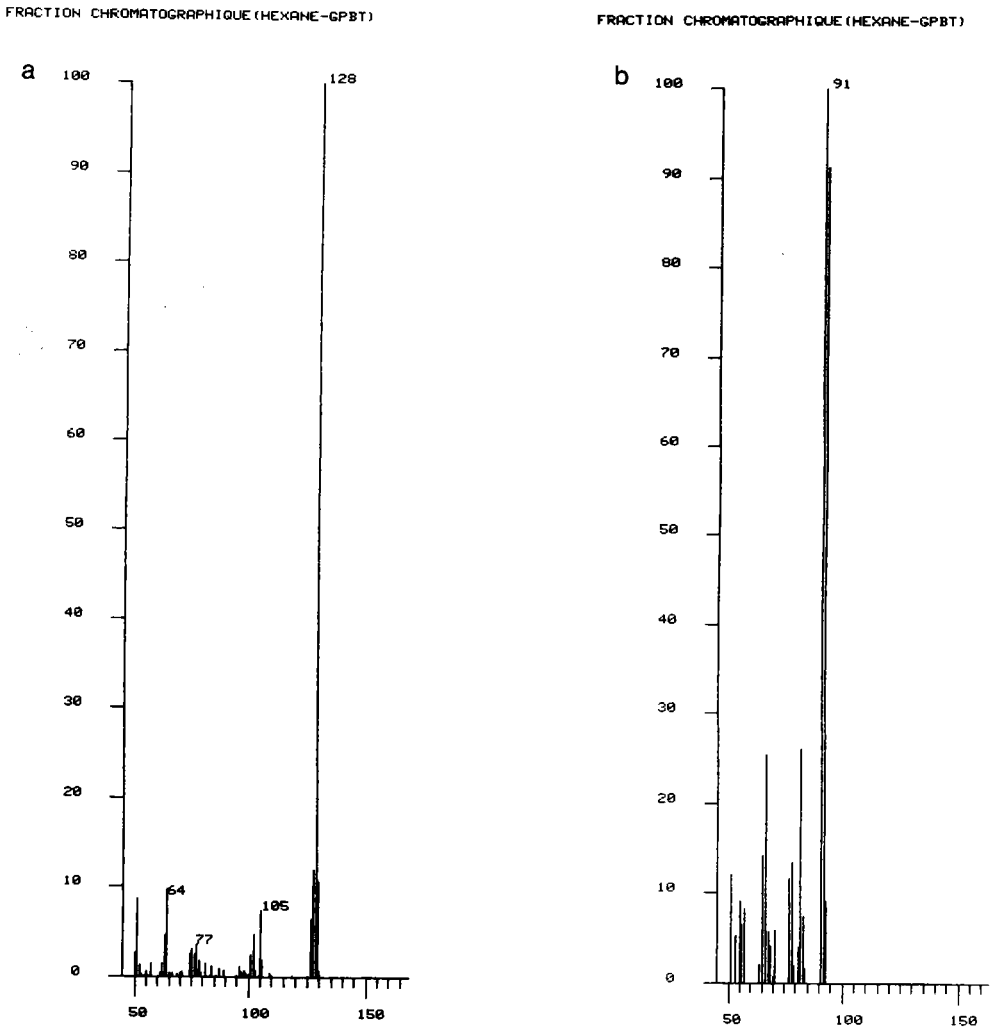


Figure 23. Spectres de masse d'hydrocarbures aromatiques :
a. naphtalène,
b. toluène.

Les triterpanes sont identifiés par les deux fragments caractéristiques des structures de type hopane à m/e = 191 et 145 + R, R représentant la substitution en C_{21} (figure 24).

Ainsi le triterpane $C_{29}H_{50}$ donne 2 fragments à m/e = 191 et 177 (figure 25), alors que le triterpane $C_{30}H_{52}$ ne donne qu'un seul pic à m/e = 191 .

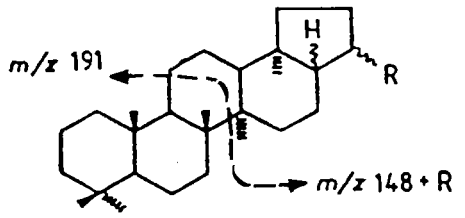


Figure 24. Schéma de fragmentation des structures hopanes.

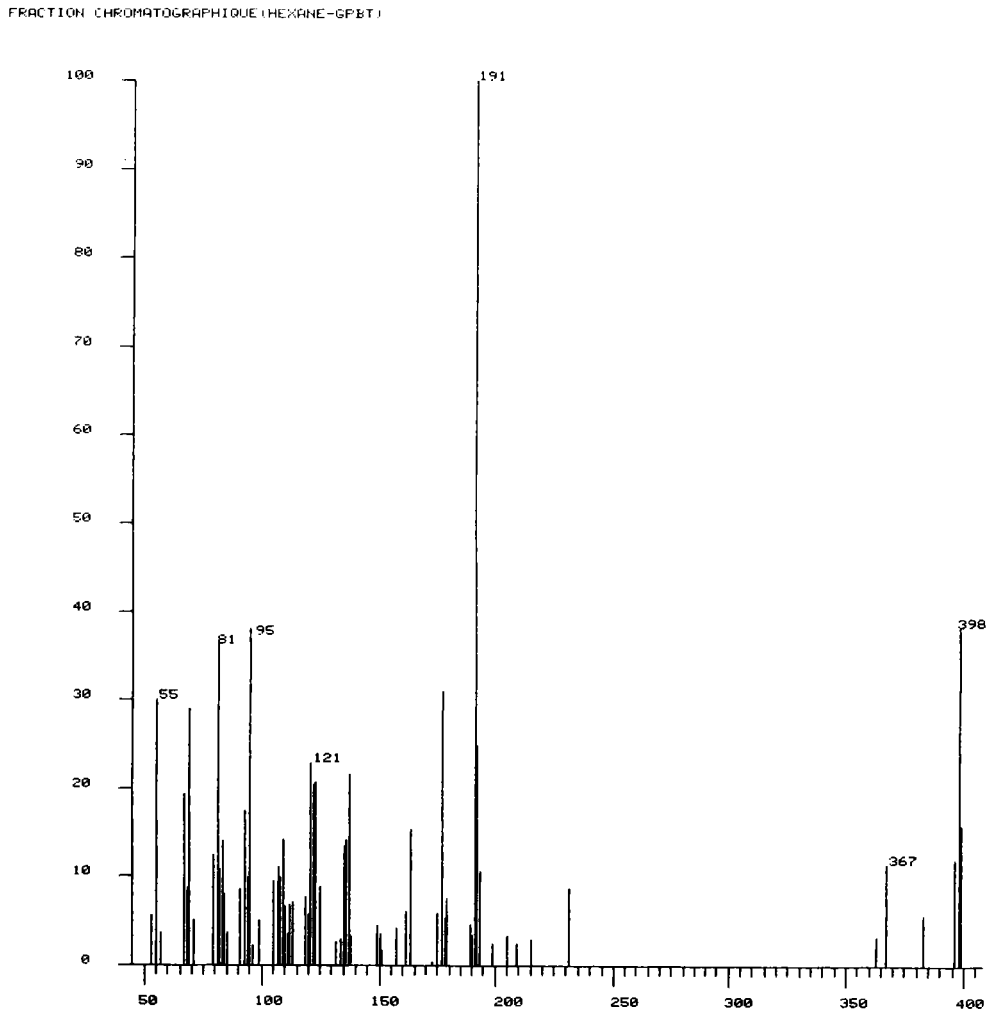


Figure 25. Spectre de masse du triterpane $C_{29}H_{50}$.

D'après le schéma de fragmentation, nous concluons à la configuration 17 α(H), 21 β(H) pour ces deux composés [27].

Ces dérivés naturels représentent l'empreinte de l'origine végétale du charbon et sont envisagés comme marqueurs biologiques de houillification [28].

Une autre façon d'exploiter les données de CPV-SM consiste à sélectionner un ou plusieurs ions caractéristiques d'une famille de composés (méthode SIM : Selected Ion Monitoring).

Les distributions des deux classes de composés majoritaires - paraffines et oléfines - ont ainsi pu être visualisées par les "chromatogrammes de masse" des ions spécifiques 57 et 55 (fragmentogrammes)(figure 26).

La série des oléfines, en quantité moins importante, précède la série des paraffines . Signalons l'amélioration du rapport signal sur bruit dans les deux "sous-chromatogrammes" (ions 57 et 55). Le bruit de fond est dû aux composés non résolus et en faible quantité (isomères ramifiés des hydrocarbures linéaires, composés aromatiques...)

3.2-3. conclusion

Le cas particulier que nous venons d'exposer montre l'intérêt du couplage CPV-SM.

Ainsi nous avons identifié des structures aromatiques dans une fraction éluée à l'hexane, ce solvant ne devant normalement entraîner que des composés saturés sur colonne chromatographique ouverte.

Nous avons également observé des structures triterpénoïdes, difficiles à mettre en évidence en CPV classique sans l'aide de composé étalon.

Enfin nous avons obtenu la distribution des deux principales familles de composés (alcanes et alcènes) en sélectionnant les sous-chromatogrammes d'ions caratéristiques. Dans le cas d'échantillons complexes contenant des séries d'homologues, l'application de cette méthode, rendue possible grâce au support informatique, permet de réduire le temps d'exploitation et de simplifier l'identification.

La technique CPV-SM est cependant limitée à l'analyse qualitative. Après identification, l'estimation quantitative que nous n'avons pas faite, peut être obtenue en CPV avec détection par ionisation de flamme (FID).

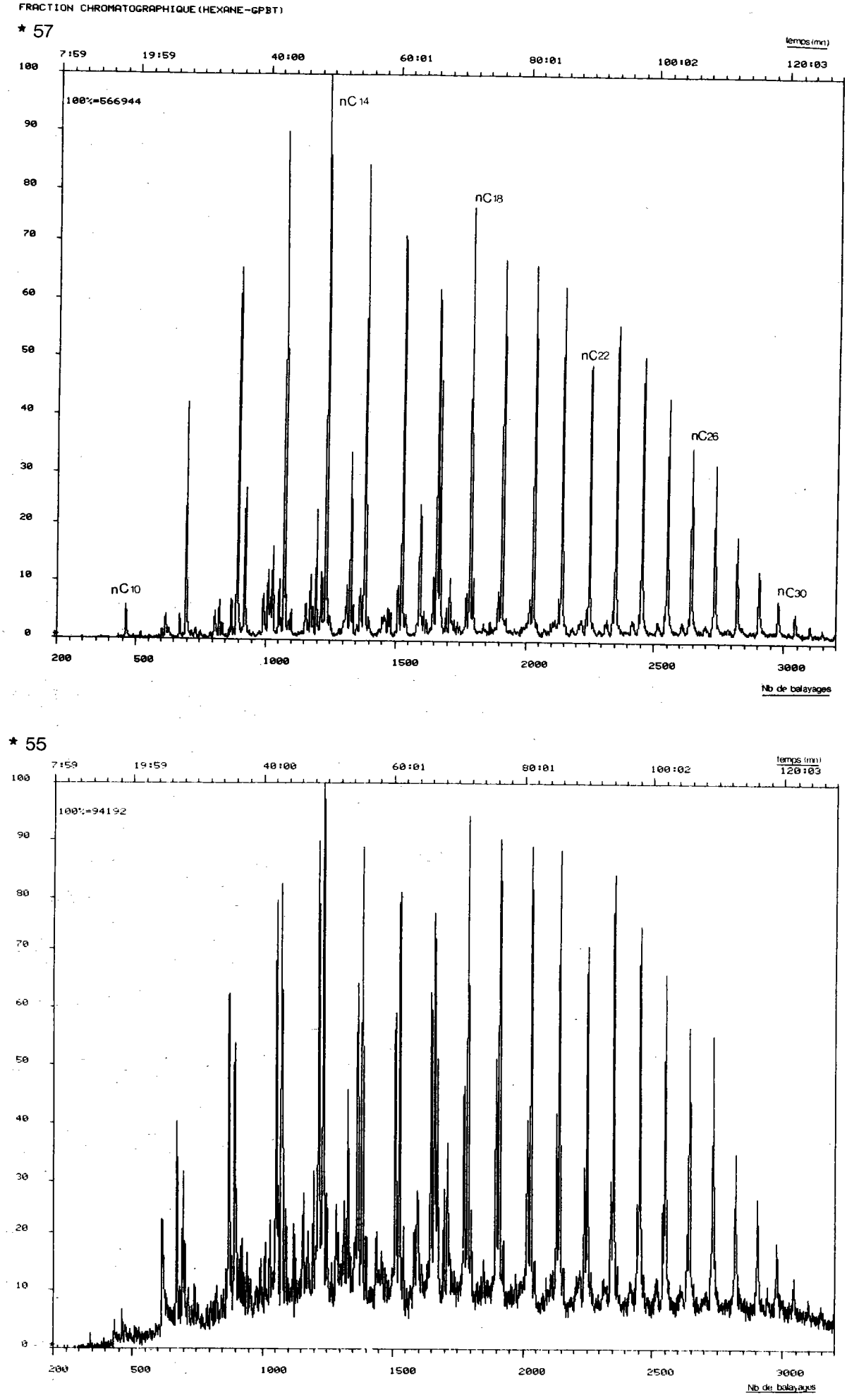


Figure 26. Chromatogrammes des fragments caractéristiques 57 et 55.

3.3. Spectrométrie de masse bas voltage-basse résolution

3.3-1. Description de la technique

L'analyse en bas voltage nécessite au préalable une calibration en masse effectuée à 70 eV. Pour cela nous utilisons un perfluorohydrocarbure qui donne une série de fragments espacés de 12 et 19 unités de masse atomique (uma) et d'intensité croissante de la masse m/e = 600 à 69.

Dans un deuxième temps il s'agit de fixer les conditions de bas voltage. Etant donné la difficulté de maîtriser tous les paramètres influençant l'énergie d'ionisation, celle-ci doit être controlée expérimentalement. Dans le cadre de l'analyse des hydrocarbures aromatiques, elle est apprécíée en mesurant le taux de fragmentation de l' orthoxylène. Les conditions de bas voltage sont obtenues en fixant le rapport de l'intensité du pic fragment 91 sur celle du pic moléculaire 106 à environ 0,5 % .

Les deux dispositifs d'introduction de l'échantillon du spectromètre KRATOS MS-50 sont l'introduction directe et l'introduction par AGHIS. Avant de présenter les applications de la technique bas voltage basse résolution, nous discuterons de l'intérêt relatif de ces deux dispositifs .

3.3-2. Modes d'introduction de l'échantillon

a) Introduction directe :

L'échantillon placé dans un tube capillaire est volatilisé progressivement par programmation de température dans la canne d'introduction. L'extrémité du tube capillaire est réduite afin d'éviter le chauffage indirect de l'échantillon par la source (portée à 250°C), ce qui permet de contrôler l'évaporation du produit.

Au cours du gradient de température, le courant d'ions total (TIC : Total Ion Current) est enregistré en fonction du temps à une vitesse de 3 secondes par décade. Il est donc possible d'obtenir une relation entre la température et le TIC.

Le traitement des données est effectué en temps réel par un ordinateur (Data General Eclipse) interfacé au spectromètre. Les données sont représentées sous forme de thermogrammes montrant d'une part le TIC, et d'autre part la distribution des masses en fonction de la température.

La figure 27 montre les thermogrammes d'une fraction issue d'une séparation CLHP sur alumine et, éluée par un mélange pentane-toluène (85:15 en volume), f3, à partir de la fraction cyclohexane soluble du GBT. Ces profils n'ont pas de signification absolue mais ils représentent une empreinte de l'échantillon en apportant des informations qualitatives sur la distribution des masses.

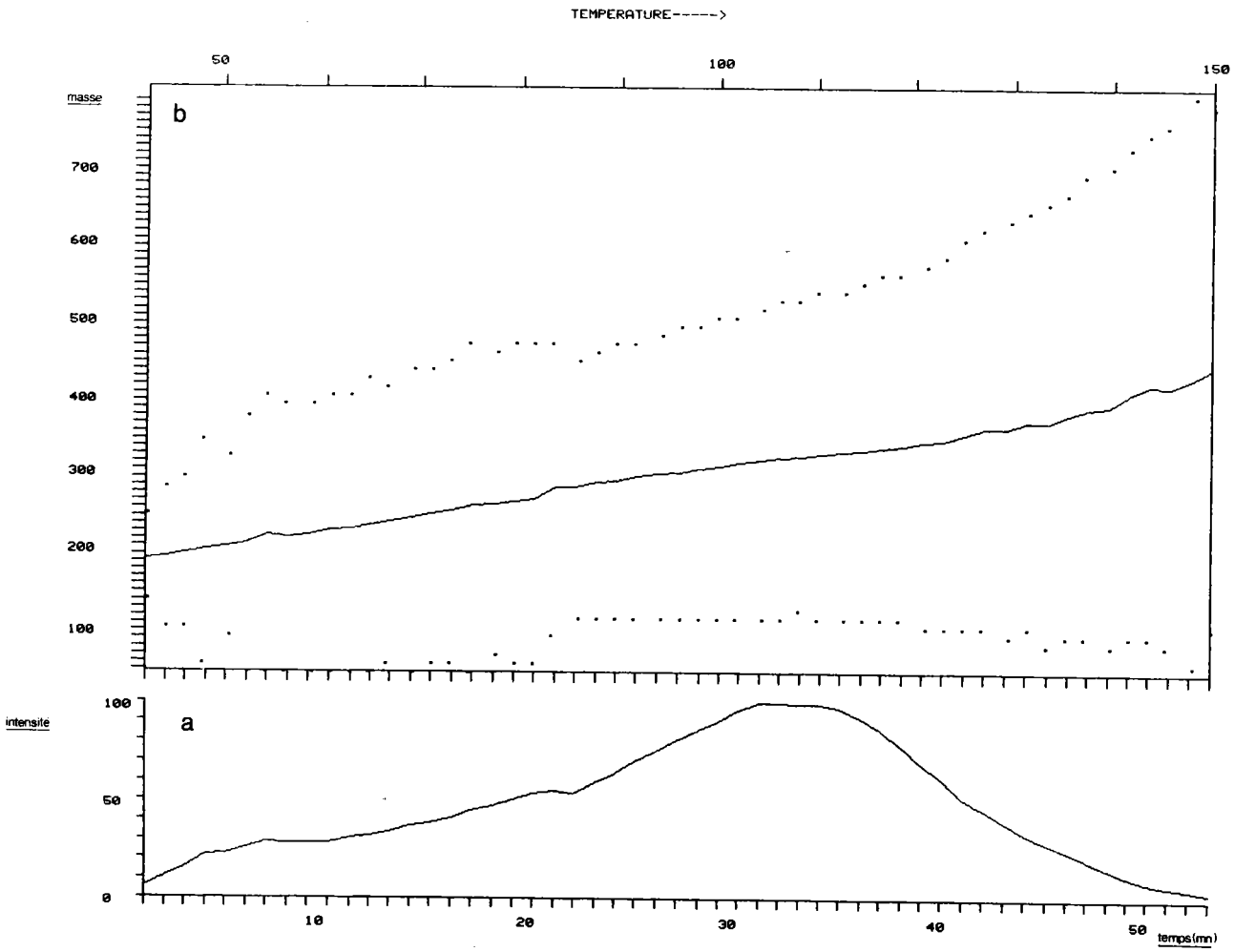


Figure 27. Thermogrammes de la fraction chromatographique f3 issue du goudron basse température :
a.courant d'ions total en fonction du temps,
b.distribution des masses en fonction de la température.

A côté de l'information statistique apportée par les thermogrammes, il est possible d'identifier les principales structures à partir du spectre de masse total (figure 28). Ainsi nous pouvons reconnaître sur la figure 28 les distributions de l'hydroquinone, du phénanthrène, du phénylnaphtalène et du fluoranthène.

Le mode d'introduction directe peut être utilisé à des fins de comparaison, en particulier lorsqu'on examine la dynamique de volatilisation d'échantillons lourds, jusqu'à des températures de l'ordre de 350°C et des pressions d'environ 10^{-6} torr (pression dans la source).

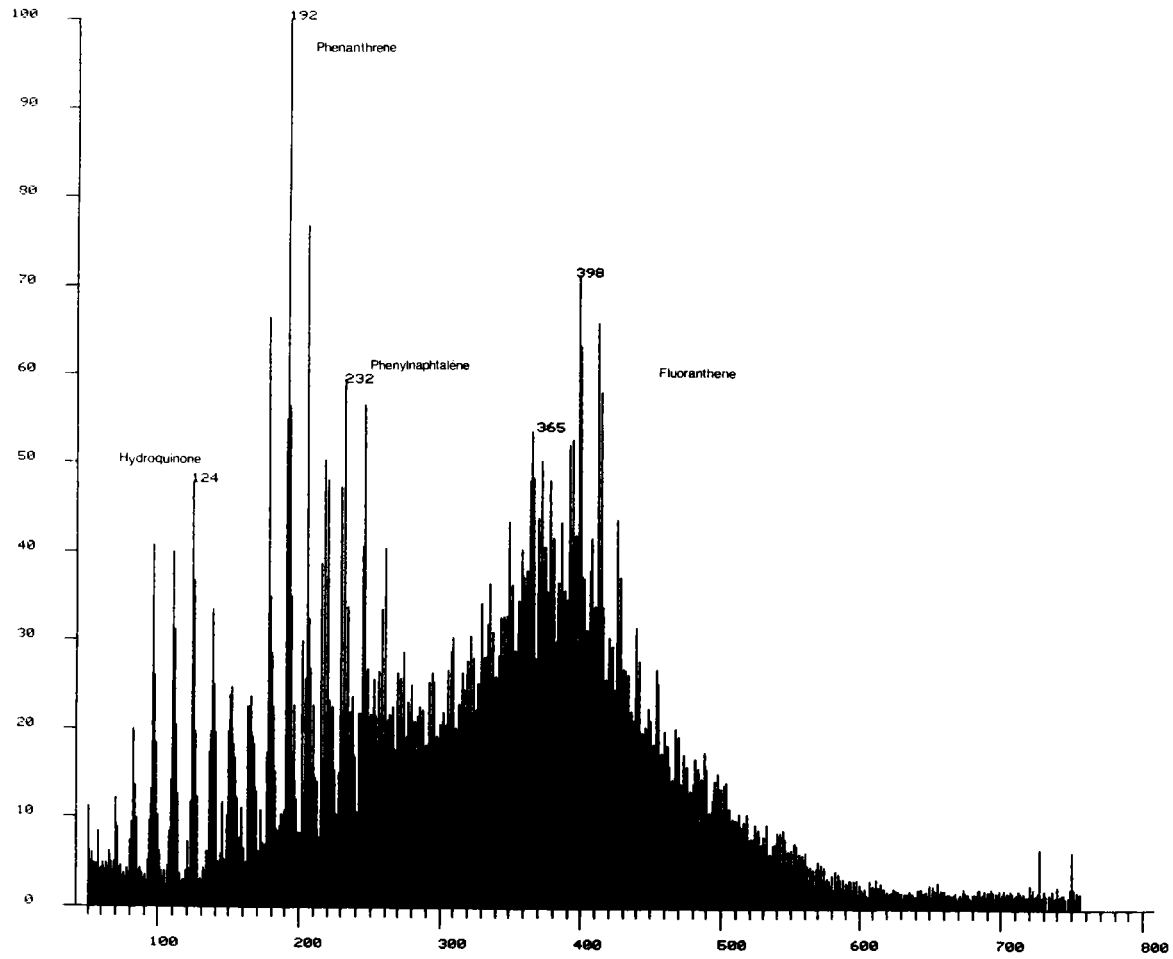


Figure 28. Spectre de masse total de la fraction f3.

b) Introduction par AGHIS :

L'échantillon est volatilisé dans une ampoule à une température fixe. Lorsqu'un équilibre thermique est atteint, les composés sont introduits dans la source d'ionisation par une "fuite" de quelques microns. Ce système est prévu pour l'introduction d'échantillons lourds et pour des analyses quantitatives. Il permet en effet d'obtenir une volatilisation homogène et quantitativement représentative de l'échantillon en ne privilégiant aucun constituant.

Dans les applications présentées ci-après, nous avons choisi ce mode d'introduction.

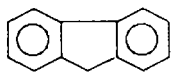
3.3-3. Application de la technique

La représentation des spectres de masse est basée sur la convention usuelle du nombre Z. Ce paramètre, défini par la formule générale $C_{nf}H_{2nf+Zf}$ est calculé modulo 14 (Z "formel"), d'où une représentation selon 14 valeurs de Zf.

L'introduction d'un hétéroatome ou d'une combinaison hétéroatomique induit un "déplacement" du nombre Zf. Par exemple, dans le cas d'un atome d'oxygène, Zf est augmenté de deux unités. Nous citons les exemples évoqués par Cléon[14] :

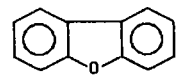
1)

Fluorène
M = 166



Zf = -2

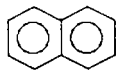
Dibenzofuranne
M = 168



Zf = 0

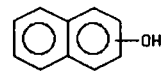
2)

Naphtalène
M = 128



Zf = 2

Naphtol
M = 130



Zf = -10

Remarque :

La modification du nombre Z (et du nombre d'insaturation) suite à la présence d'hétéronoyaux dans une molécule sera explicitée dans le paragraphe 3 .

Nous avons réalisé deux séries de mesures dans des conditions expérimentales différentes (annexe 5):

- une première série, sur les sept distillats bruts (DISTACT) (voir chapitre II) du GBT, à une résolution de 3000 sur un spectromètre de masse KRATOS MS-50 ;

- une deuxième série, sur les sept fractions phénoliques extraites sur résine anionique à partir de ces sept distillats, sur un spectromètre MAT CH4 à haute température .

a) Analyse des distillats .

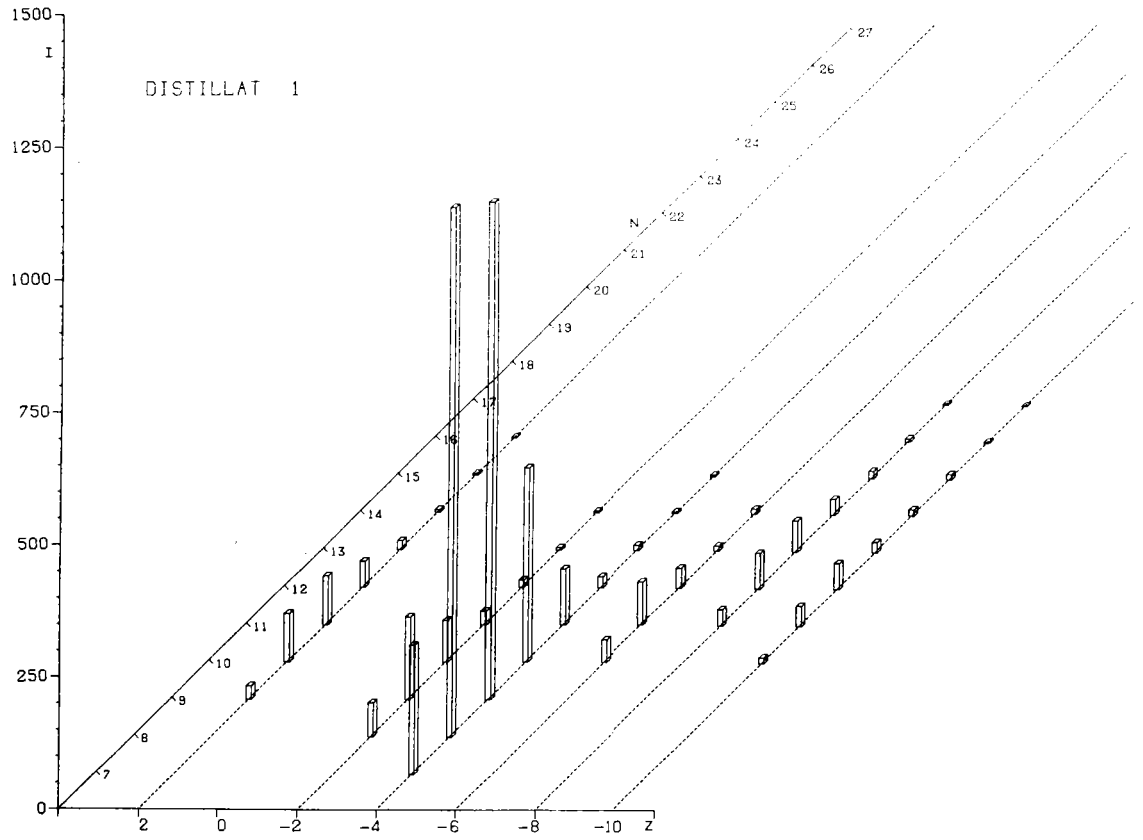
Les spectres de masse en trois dimensions de la figure 29 permettent de montrer la répartition des insaturations selon l'axe x (axe des nombres Z) et la distribution des séries d'homologues selon l'axe y (axe des nombres de carbone), l'axe z donnant les pourcentages respectifs.

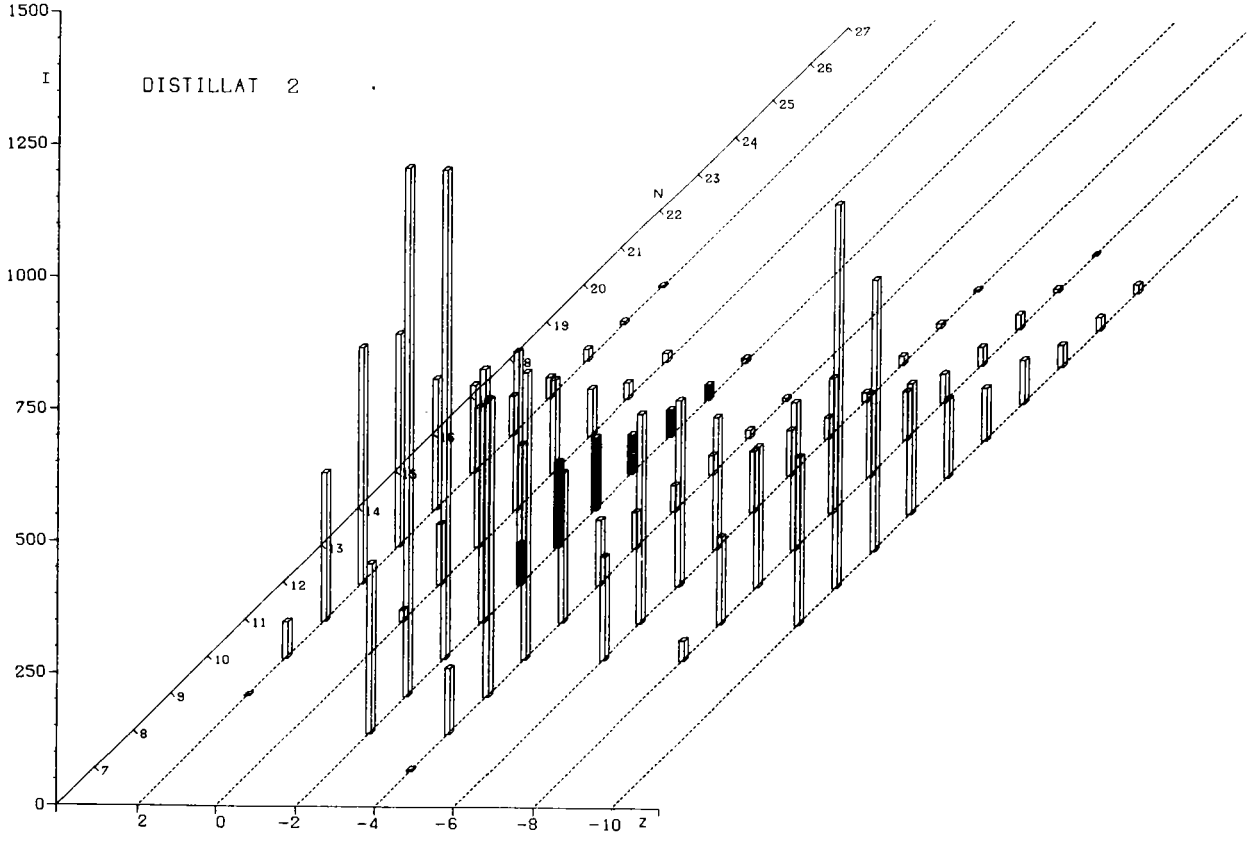
La résolution (3000) est généralement suffisante pour permettre la distinction entre une structure hydrocarbonée et hétéroatomique oxygénée de même masse.

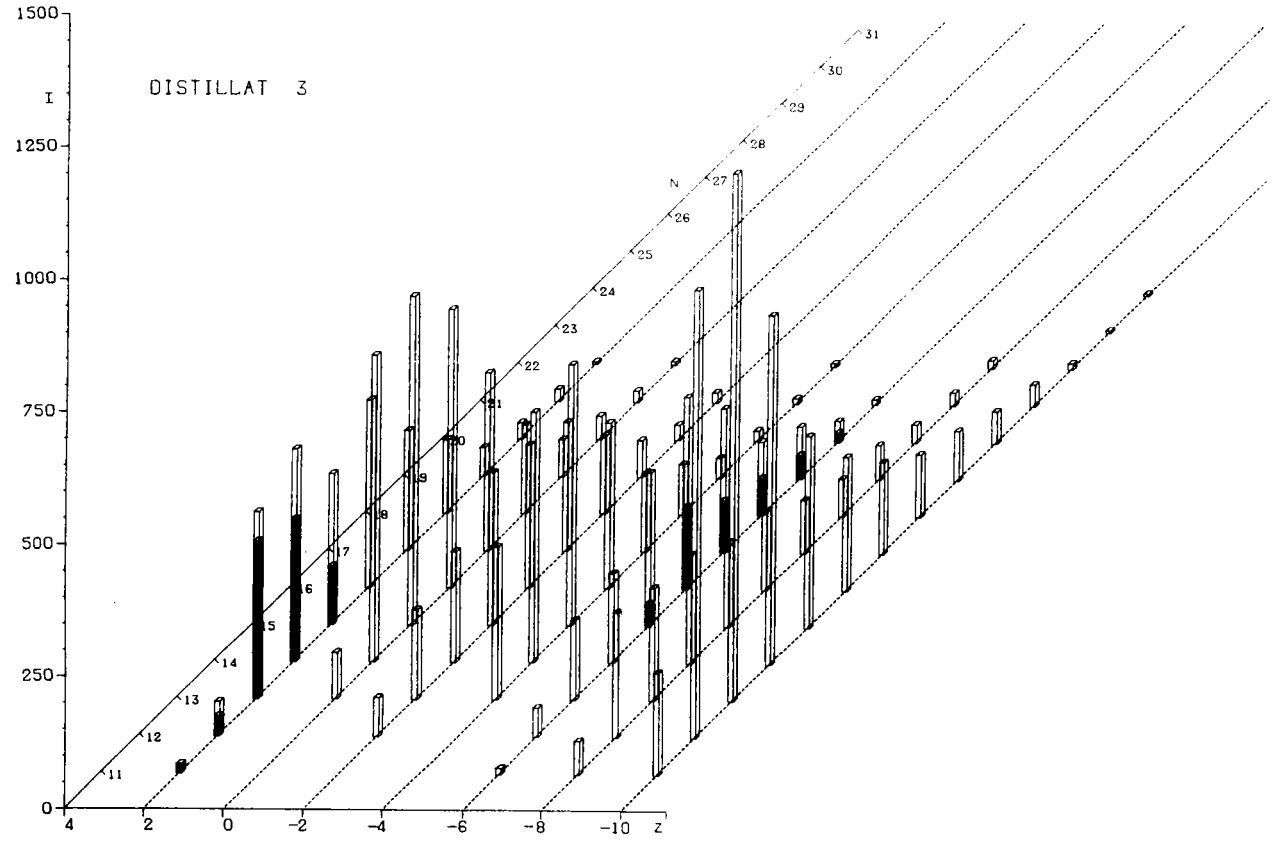
Par contre, compte tenu de la résolution et du faible pourcentage des composés azotés, ceux-ci ont échappé à l'identification d'autant qu'il y a ambiguité d'attribution entre fragments et composés azotés pour les valeurs de Z impaires. Cette fragmentation est due aux hydrocarbures saturés, non séparés avant analyse, et aux composés hydroxylés qui donnent facilement un fragment à M-1.

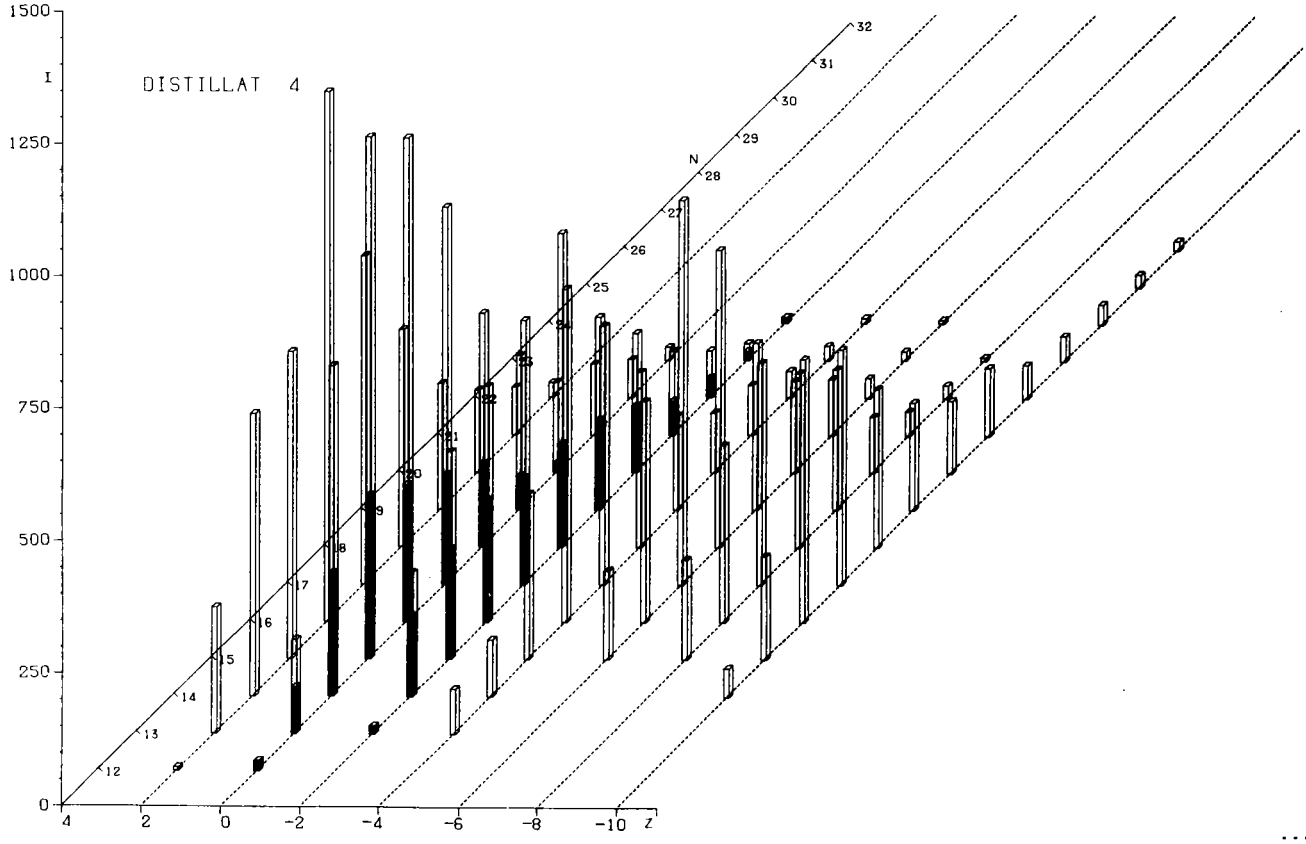
Ces résultats rendent compte de la rigueur avec laquelle les conditions de bas voltage doivent être fixées. Ainsi il serait préférable de contrôler l'énergie d'ionisation avec un composé représentatif de l'échantillon. Dans notre cas un composé phénolique pourrait remplacer l'orthoxylène.

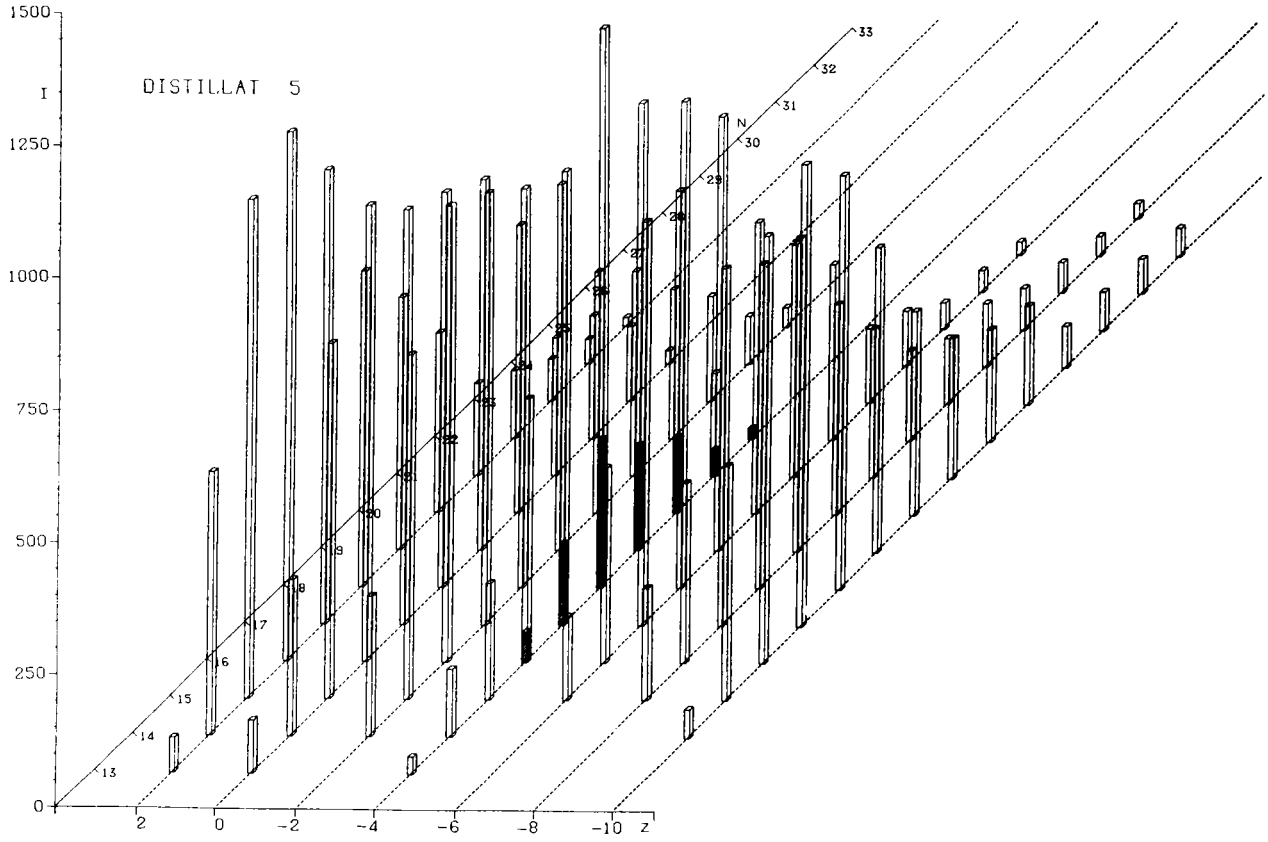
On peut également envisager d'optimiser les conditions de bas voltage en utilisant systématiquement plusieurs modèles adaptés à chaque échantillon. Ceci n'alourdirait pas le contrôle puisqu'il est possible de travailler en balayage de champ et de mesurer la fragmentation de chaque composé en une seule analyse.

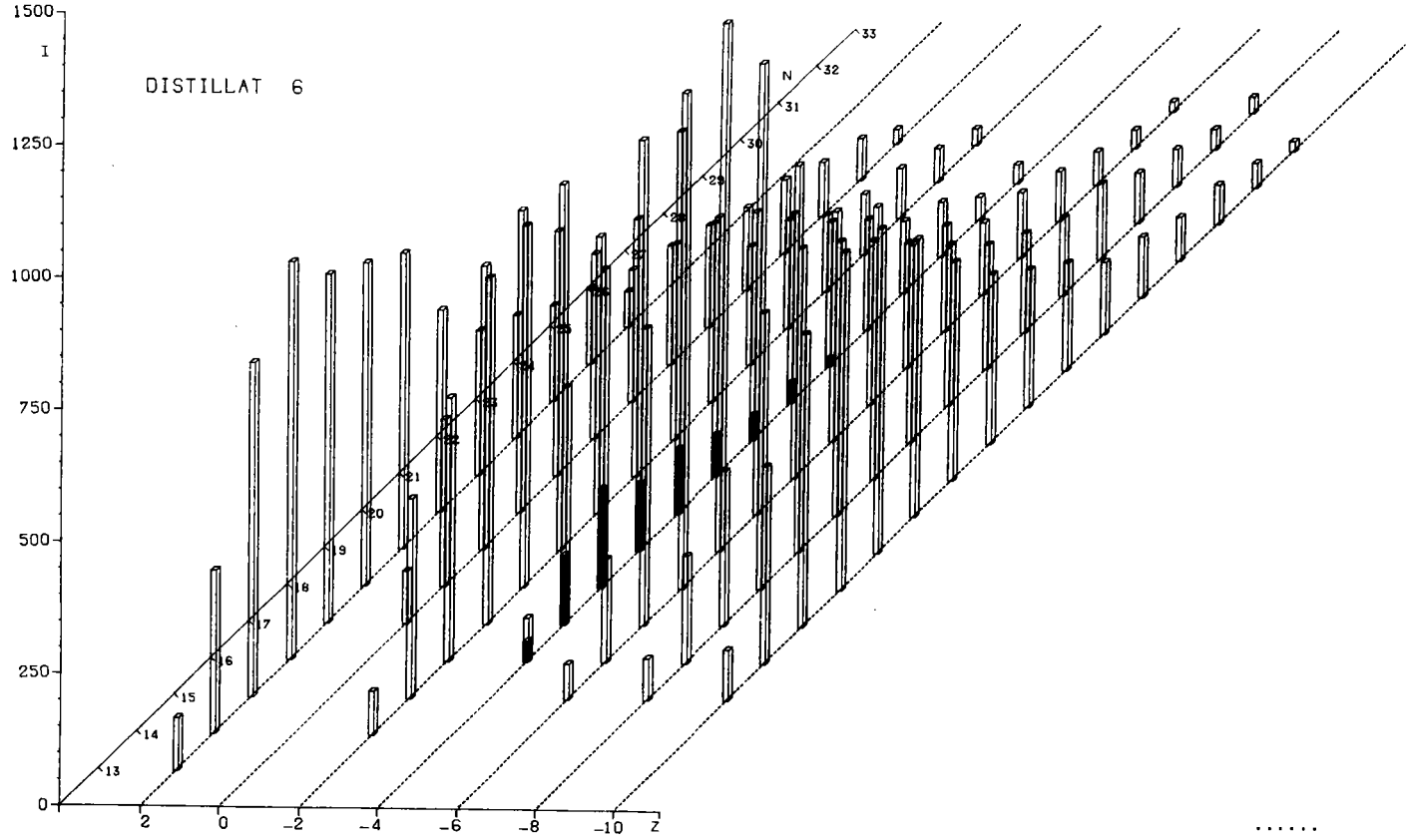

DISTILLAT 1
I
1500
1250
1000
750
500
250
0
N
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
2
0
-2
-4
-6
-8
-10
Z


DISTILLAT 2
I
1500
1250
1000
750
500
250
0
N
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
2
0
-2
-4
-6
-8
-10
Z


DISTILLAT 3
I
1500
1250
1000
750
500
250
0
N
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
4
2
0
-2
-4
-6
-8
-10
Z


DISTILLAT 4
I
1500
1250
1000
750
500
250
0
N
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
25
26
27
28
29
30
31
32
4
2
0
-2
-4
-6
-8
-10
Z


DISTILLAT 5
I
1500
1250
1000
750
500
250
0
N
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
2
0
-2
-4
-6
-8
-10
Z


DISTILLAT 6
I
1500
1250
1000
750
500
250
0
N
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
2
0
-2
-4
-6
-8
-10
Z

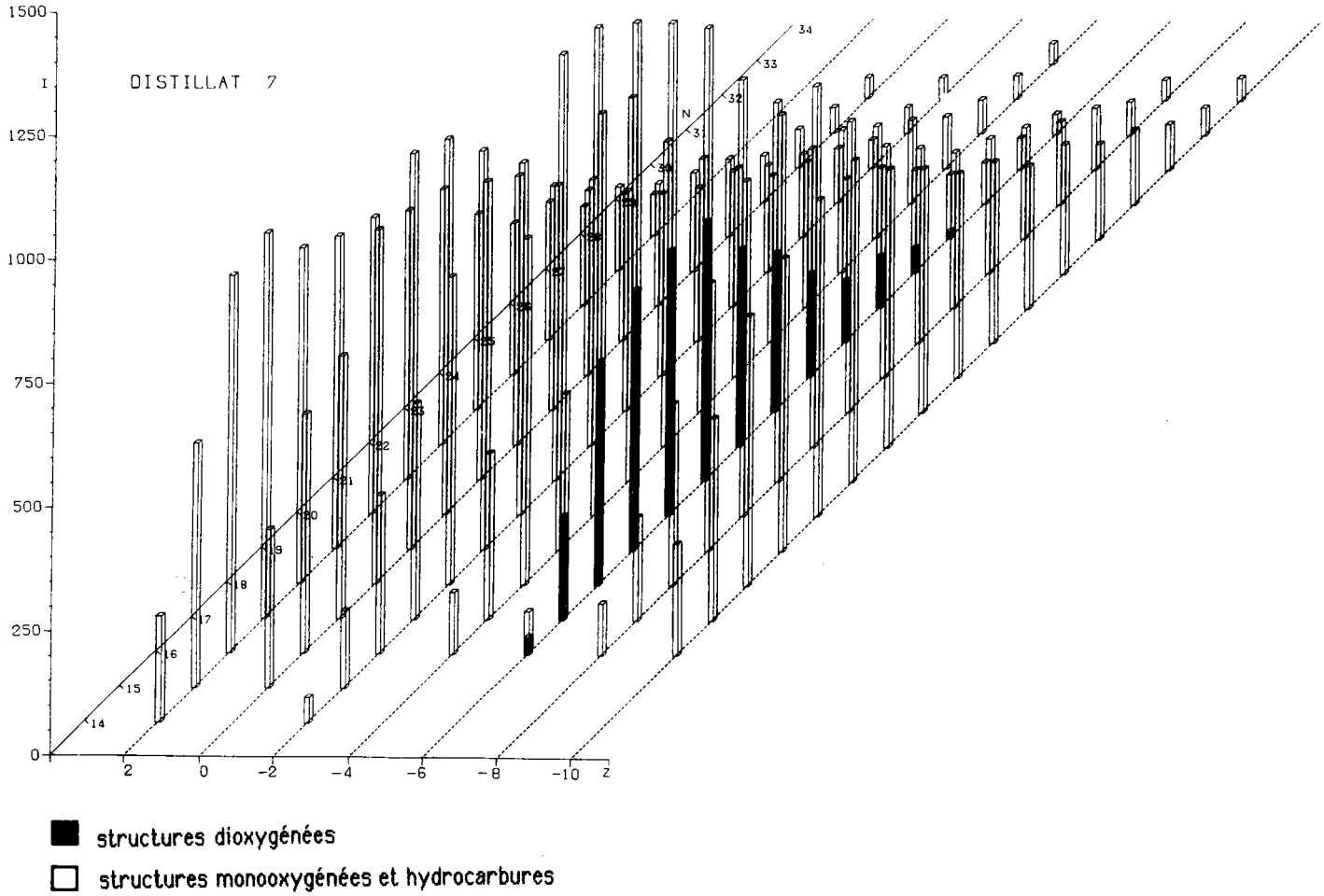
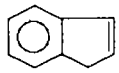
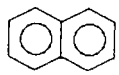
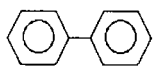
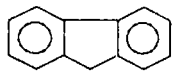
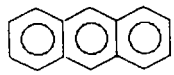
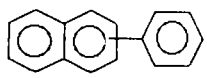
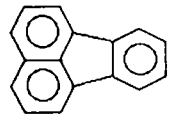
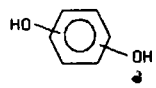
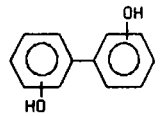


Figure 29. Spectres de masse en trois dimensions (nombre Z, nombre de carbone, N et intensité) des sept distillats bruts.

Nous donnons dans le tableau 11 :

- le pourcentage des principales familles de composés identifiées dans chaque distillat ;
- le nombre de carbone de la chaîne alkyle maximale ;
- les masses moléculaires moyennes (moyenne barycentre de toutes les masses individuelles).

Les structures proposées pour chaque famille correspondent à la formule brute de la plus petite masse observée au sein d'une série d'homologues.

	D1	*D2*	*D3*	*D4*	*D5*	*D6*	*D7*
Masse moléculaire	128 ± 23	164 ± 32	202 ± 34	235 ± 34	250 ± 35	278 ± 46	294 ± 50
Formules brutes / *Formules développées*							
C_nH_{2n-10} 	3,6 (C3)*						
C_nH_{2n-12} 	6,9 (C2)	11,2 (C3)	4 ,0 (C4)				
C_nH_{2n-14} 		6,5 (C3)	11,3 (C4)	5,3 (C4)			
C_nH_{2n-16} 		3,5 (C1)	8,3 (C3)	5,6 (C5)			
C_nH_{2n-18} 			10,3 (C2)	9,4 (C3)	8,6 (C5)	2,0 (C5)	
C_nH_{2n-20} 			2,4 (C1)	9,8 (C2)	11,4 (C3)	14,6 (C4)	6,7 (C5)
C_nH_{2n-22} 				6,7 (C2)	9,0 (C2)	10,8 (C4)	11,5 (C6)
$C_nH_{2n-6}O_2$ 	8,4 (C1)	18,5 (C1)	5,7 (C2)				
$C_nH_{2n-14}O_2$ 					11,7 (C4)	11,2 (C5)	11,4 (C6)

* longueur de la chaîne alkyle maximale.

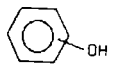
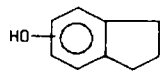
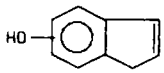
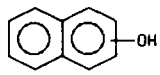
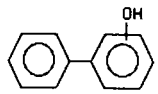
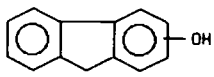
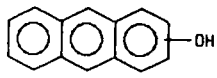
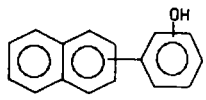
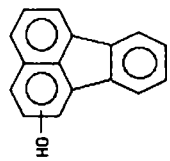
Formules brutes	Formules développées	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7
$C_nH_{2n-6}O$		64,8 (C1)	11,6 (C2)					
$C_nH_{2n-8}O$		4,5 (C1)	9,5 (C1)	6,4 (C5)				
$C_nH_{2n-10}O$		5,1 (C2)	8,8 (C3)	7,4 (C3)				
$C_nH_{2n-12}O$			14,2 (C1)	20,8 (C2)	8,4 (C5)			
$C_nH_{2n-14}O$				6,7 (C2)	15,1 (C4)	12,6 (C4)	7,2 (C4)	6,6 (C5)
$C_nH_{2n-16}O$					12,4 (C2)	12,9 (C3)	8,9 (C6)	9,9 (C6)
$C_nH_{2n-18}O$					6,5 (C3)	13,3 (C4)	13,9 (C5)	11,8 (C5)
$C_nH_{2n-20}O$						2,2 (C2)	9,8 (C3)	13,4 (C3)
$C_nH_{2n-22}O$								10,7 (C3)

Tableau 11. Masses moléculaires et pourcentages des principales séries d'homologues des sept distillats déterminés par spectrométrie de masse.

Les pourcentages relevés sont des valeurs relatives puisque les distillats renferment des composés saturés, non observés à bas voltage.

Nous accordons peu d'importance aux valeurs absolues étant donné les difficultés rencontrées dans les essais de séparation chromatographique des hydrocarbures saturés (chapitre II).

Les ambiguités d'identification des structures et des familles de composés sont des sources d'erreurs dans l'estimation quantitative. Toutefois les principales sources d'erreurs sont dues à des facteurs expérimentaux :

- la fragmentation déjà évoquée précédemment. Certains auteurs intègrent les pics de masse M et M-1 pour une détermination quantitative [29];
- la sensibilité relative des différentes familles de composés dont nous n'avons pas tenu compte;
- le traitement informatique des données. Les résultats d'intégration dépendent entre autre de la digitalisation des pics de masse et du seuil d'intégration.

Toutefois étant donné la complexité des échantillons, nous pouvons admettre les conclusions suivantes :

- les évaluations des composés à l'intérieur d'une même classe (hydrocarbures ou phénols...etc) peuvent être qualifiées de semi-quantitatives ;
- les pourcentages des différentes classes chimiques sont représentatifs de la prépondérance de l'une ou de l'autre de ces familles.

L'intérêt de cette démarche est une analyse rapide et directe d'échantillons bruts, de composition non modifiée par des séparations préalables.

Les analyses ont permis d'identifier plus de 100 composés par distillat dont plus de 50 % avec un ou deux atomes d'oxygène.

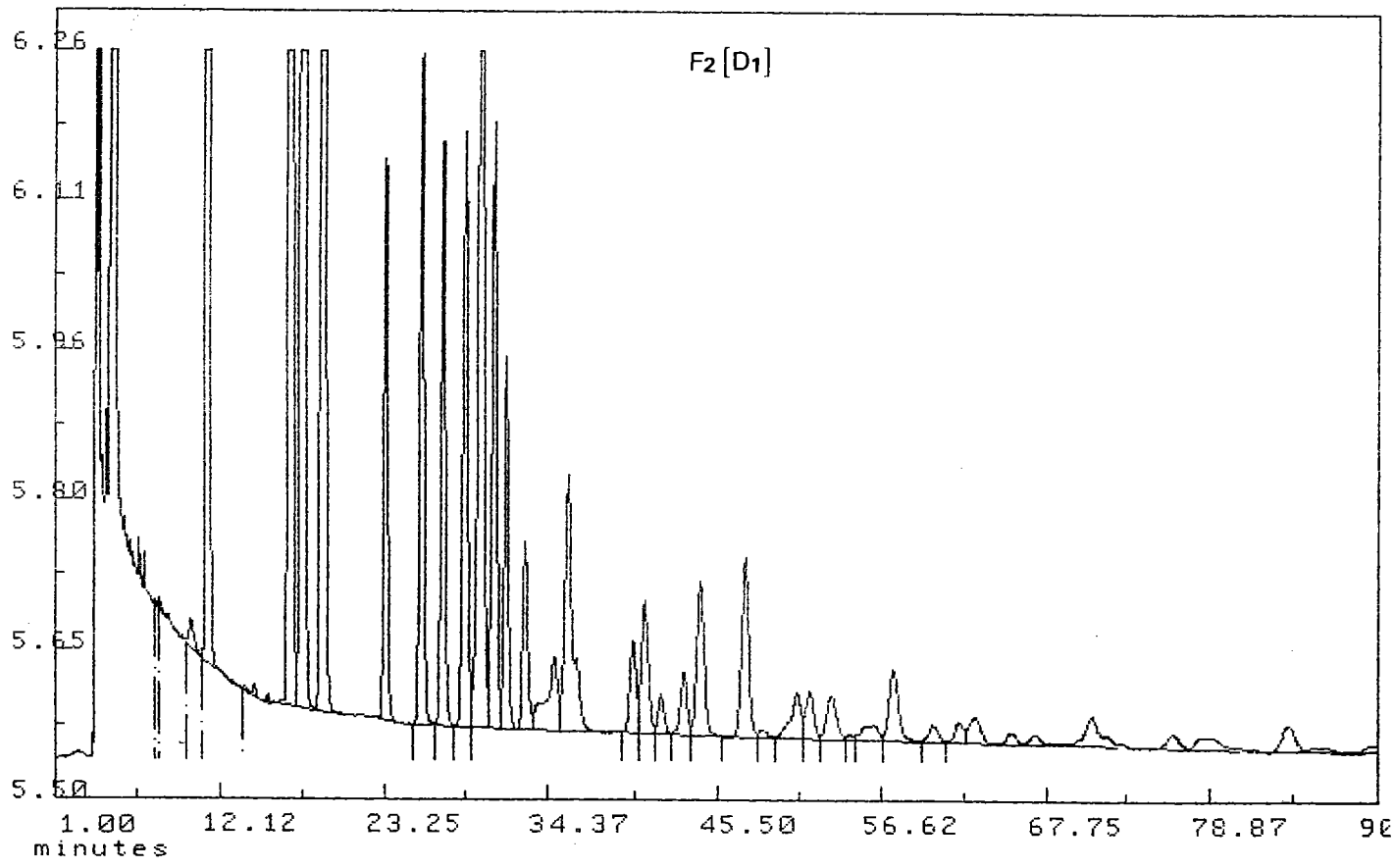
Les principales caractéristiques des fractions de distillation et par suite du goudron basse température, sont une forte teneur en composés oxygénés et, des constituants peu condensés mais fortement alkylés.

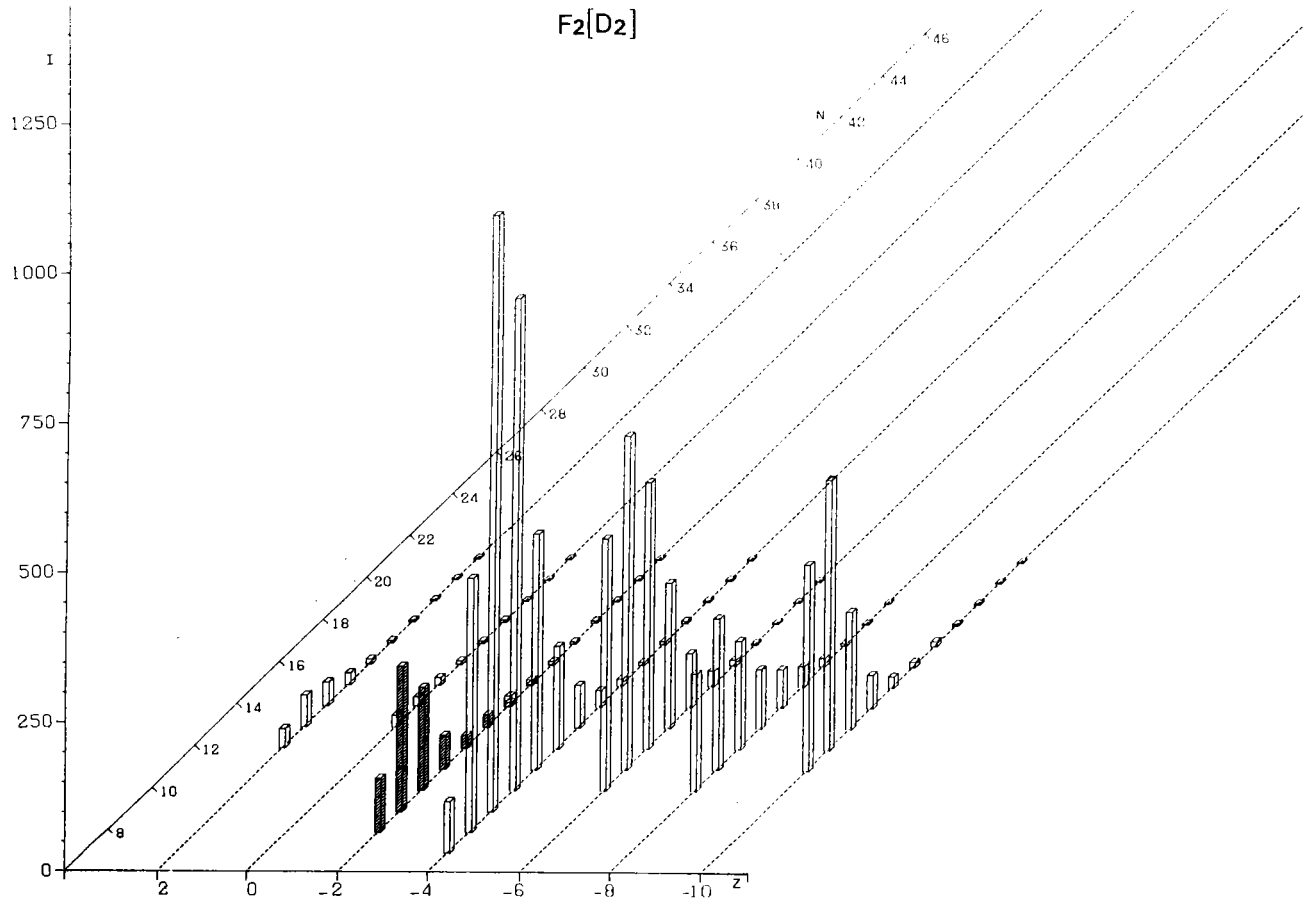
b) Analyse des fractions acides:

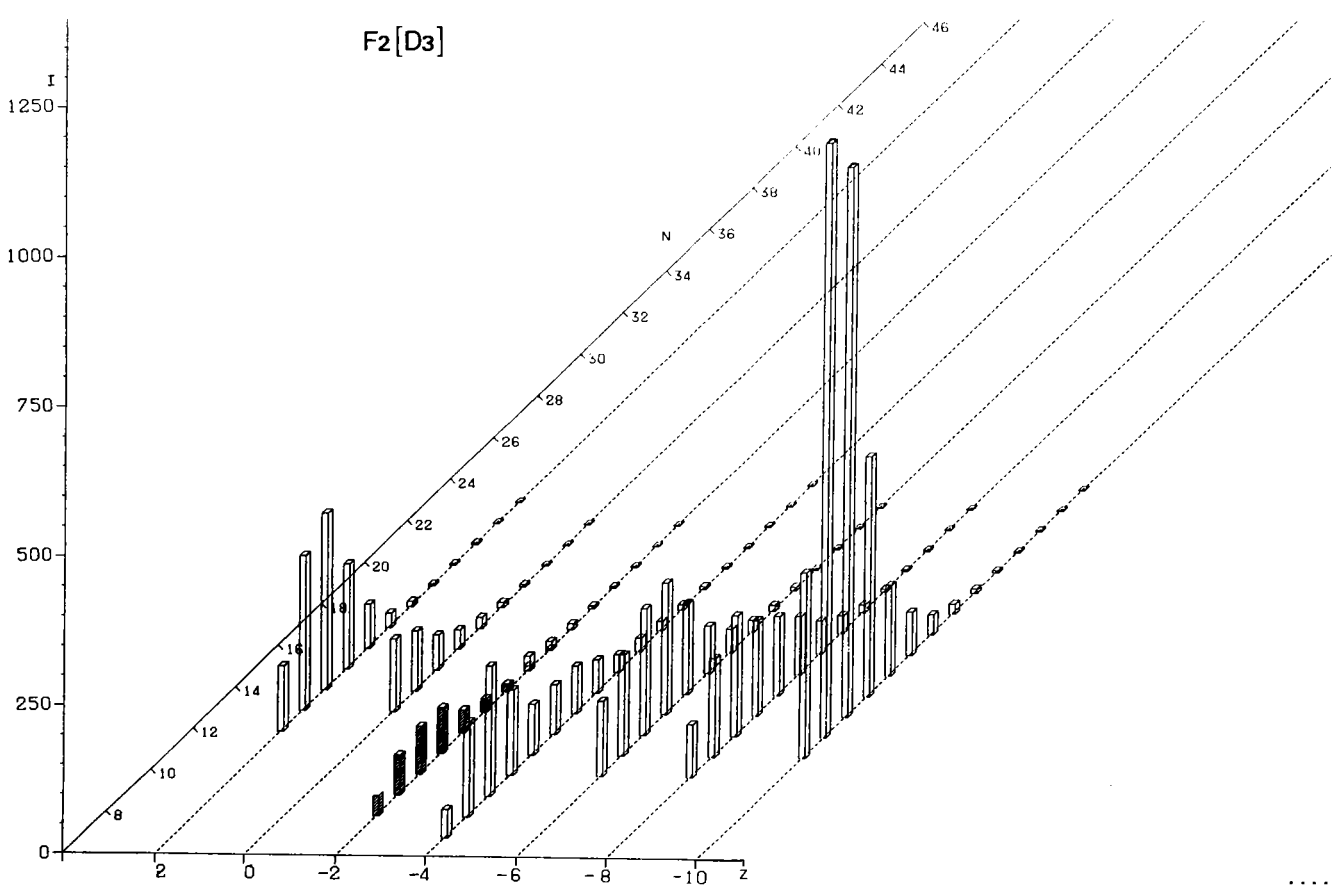
L'identification des composés hydroxylés extraits sur résine anionique permet de confirmer les résultats obtenus sur les distillats bruts.

Les spectres de masse sont enregistrés avant et après silylation afin de distinguer les structures monohydroxylées des structures dihydroxylées. Après silylation, un composé hydroxylé présente une augmentation de 72 uma fois le nombre de fonctions OH.

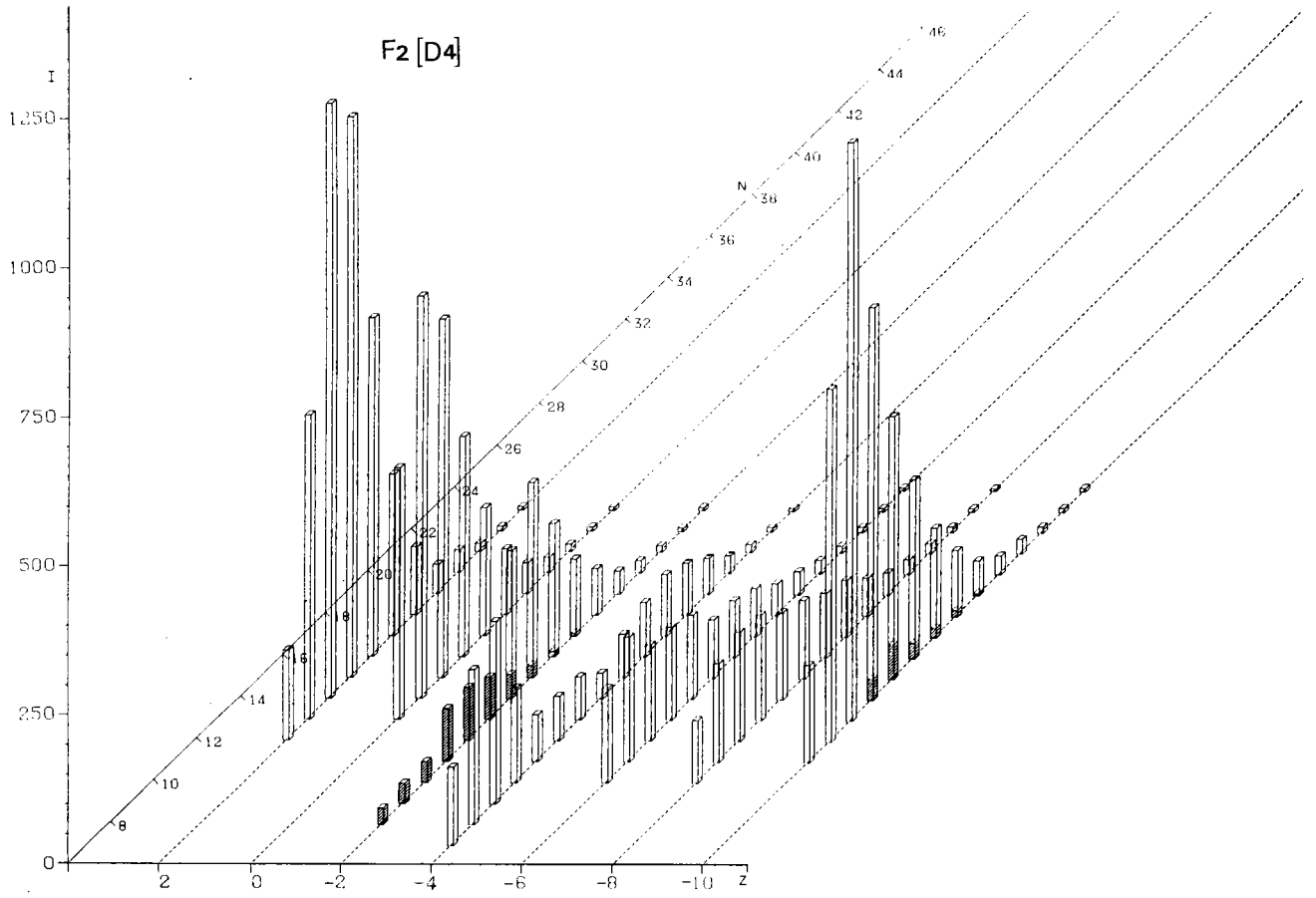
La figure 30 donne les représentations tridimensionnelles des différents spectres de masse.

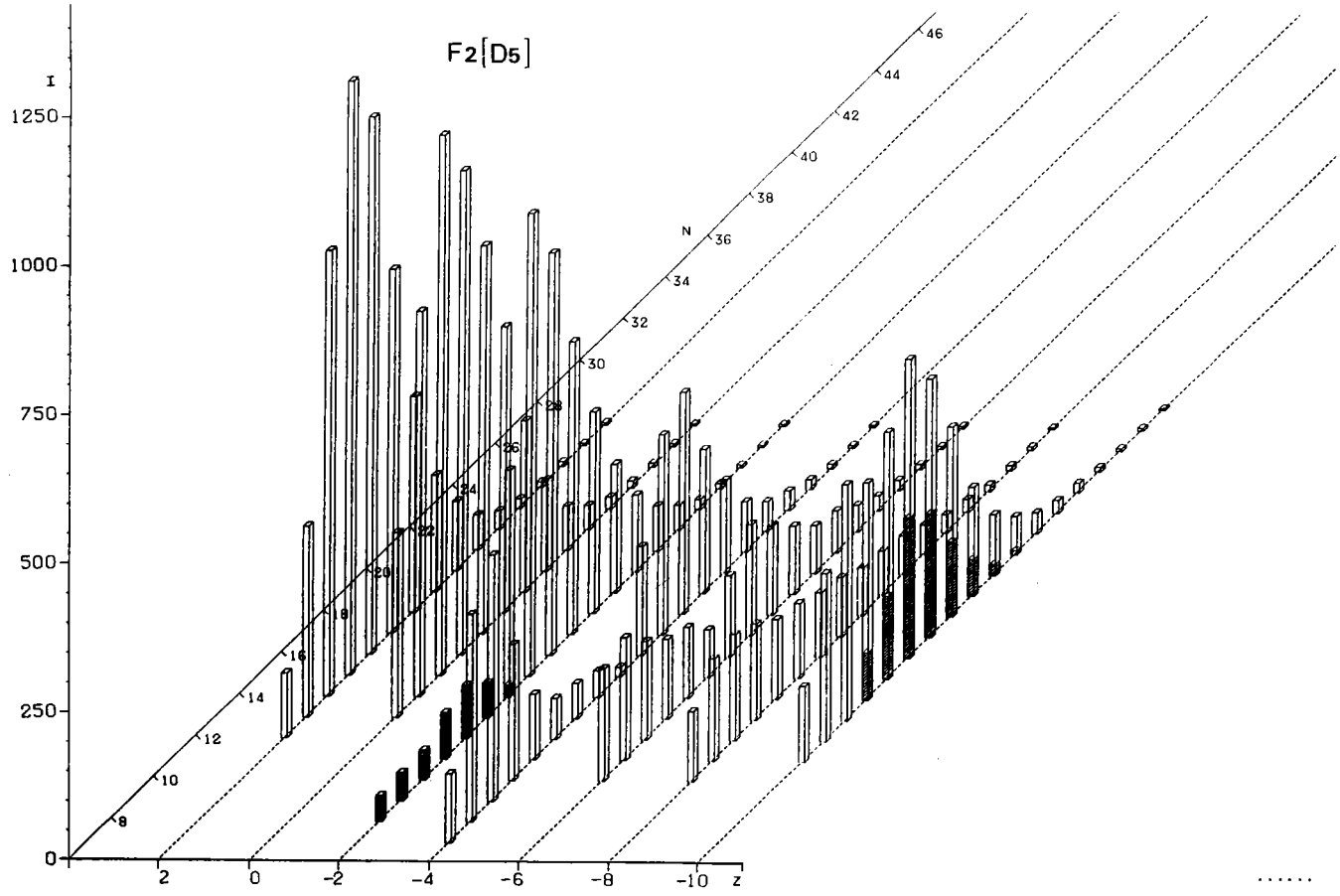


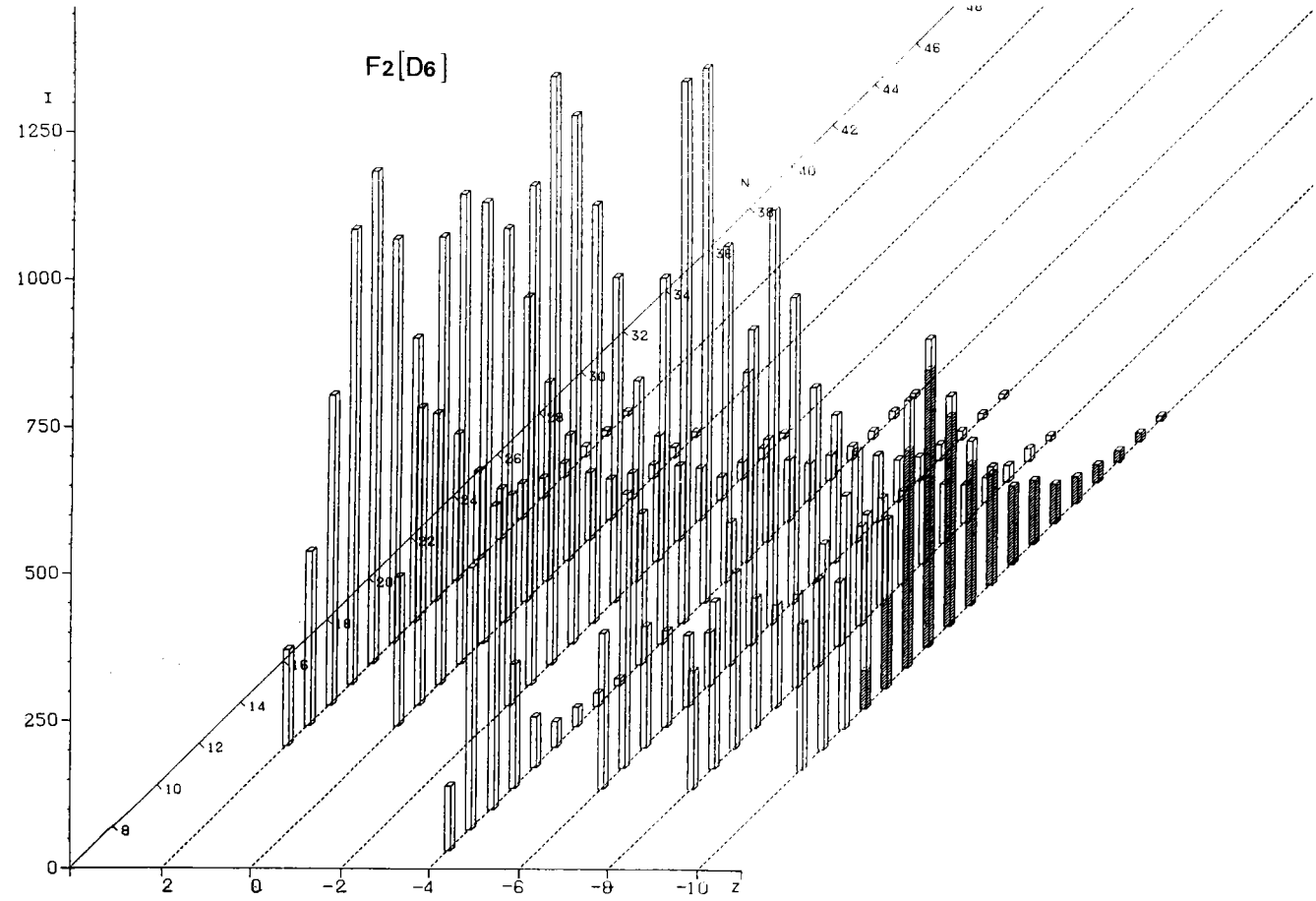

F2[D2]
I
1250
1000
750
500
250
0
N
8
10
12
14
16
18
20
22
24
26
28
30
32
34
36
38
40
42
44
46
2
0
-2
-4
-6
-8
-10
Z

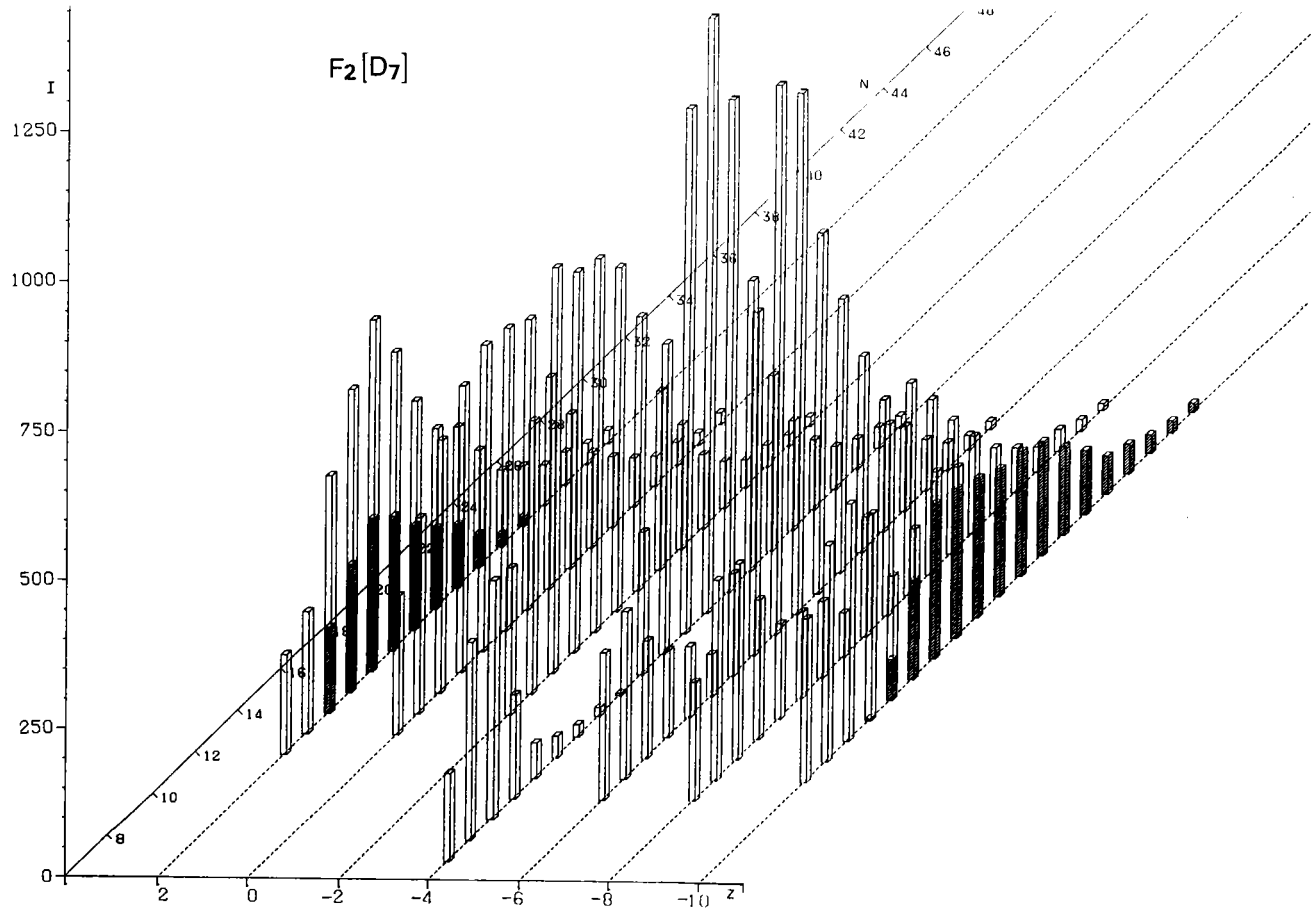

F2[D3]
I
1250
1000
750
500
250
0
N
8
10
12
14
16
18
20
22
24
26
28
30
32
34
36
38
40
42
44
46
2
0
-2
-4
-6
-8
-10
Z

.....


F2 [D4]
I
1250
1000
750
500
250
0
N
8
10
12
14
16
18
20
22
24
26
28
30
32
34
36
38
40
42
44
46
2
0
-2
-4
-6
-8
-10
z


F2[D5]
I
1250
1000
750
500
250
0
N
8
10
12
14
16
18
20
22
24
26
28
30
32
34
36
38
40
42
44
46
2
0
-2
-4
-6
-8
-10
z





■ structures dioxygénées

□ structures monooxygénées

Figure 30. Chromatogramme CPV de la fraction F2(D1) et spectres de masse en trois dimensions (nombre Z, nombre de carbone,N et intensité) des fractions F2(D2) à F2(D7).

Le tableau 12 donne la répartition des principales structures identifiées et les nombres de carbone des chaînes alkyle maximales de chaque famille d'homologues.

Nous avons inclu les résultats de la fraction du premier distillat (éb. 120°C) obtenus par CPV sur colonne capillaire Squalane, cette fraction étant trop légère pour être analysée en SM haute température (figure 30).

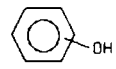
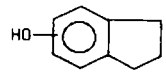
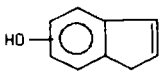
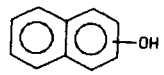
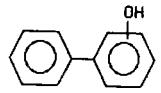
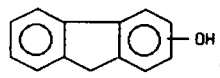
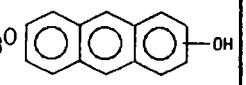
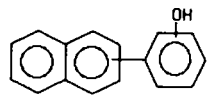
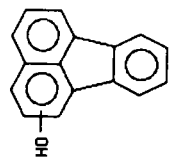
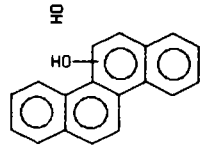
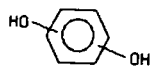
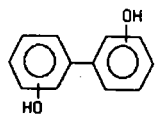
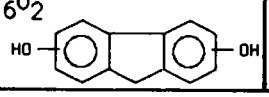
La première fraction contient essentiellement des structures monoaromatiques (phénols). Les fractions lourdes sont plus hétérogènes.

Remarque sur la quantitativité :

Les fractions "acides" F2 constituent des échantillons homogènes par rapport à la séparation sur résine. Cependant l'analyse quantitative des fractions globales reste un problème complexe.

Ainsi la CPV ne permettant pas d'analyser les composés diphénoliques, les pourcentages donnés pour la fraction F2 du premier distillat ne sont que relatifs aux composés volatilisés .

La méthode de SM à haute température utilisée pour les fractions F2 des distillats D2 à D7, conduit à une sous-estimation des composés volatils. De plus, d'après l'analyse d'un mélange de composés modèles, nous avons observé une forte divergence des facteurs de réponse entre structures monooxygénées et dioxygénées, ces dernières étant sous-dosées à concentration égale.

F. brutes	F. développées	F2 (D1)	F2 (D2)	F2 (D3)	F2 (D4)	F2 (D5)	F2 (D6)	F2 (D7)
$C_nH_{2n-6}O$		98,1 (C4)*	39,6 (C8)	12,7 (C15)	7,7 (C8)	6,7 (C3)		
$C_nH_{2n-8}O$		1,9 (C1)	24,0 (C6)	13,8 (C11)	8,2 (C14)	4,3 (C6)	3,5 (C6)	3,0 (C6)
$C_nH_{2n-10}O$			11,4 (C8)	13,0 (C11)	8,4 (C14)	6,6 (C17)	4,2 (C8)	4,5 (C8)
$C_nH_{2n-12}O$			14,3 (C6)	38,4 (C8)	23,3 (C12)	11,0 (C17)	4,0 (C10)	4,5 (C7)
$C_nH_{2n-14}O$			2,1 (C9)	12,4 (C9)	23,9 (C10)	20,4 (C13)	11,6 (C16)	6,7 (C15)
$C_nH_{2n-16}O$			0,7 (C8)	4,7 (C9)	16,4 (C10)	20,2 (C14)	12,5 (C14)	10,7 (C15)
$C_nH_{2n-18}O$				0,9 (C8)	6,6 (C9)	14,4 (C10)	12,9 (C13)	11,8 (C14)
$C_nH_{2n-20}O$					2,3 (C8)	6,7 (C11)	9,9 (C13)	12,4 (C12)
$C_nH_{2n-22}O$						3,7 (C11)	7,3 (C13)	11,6 (C13)
$C_nH_{2n-24}O$							2,1 (C10)	4,8 (C11)
$C_nH_{2n-6}O_2$			8,0 (C7)	4,5 (C8)	2,8 (C9)	2,0 (C6)		
$C_nH_{2n-14}O_2$						4,0 (C7)	5,6 (C14)	5,3 (C15)
$C_nH_{2n-16}O_2$								3,5 (C9)

* longueur de la chaîne alkyle maximale.

Tableau 12. Pourcentages des séries d'homologues des sept fractions acides déterminés par spectrométrie de masse et chromatographie gazeuse

3.4. Spectrométrie de masse bas voltage-haute résolution

3.4-1. Introduction

L'extension de la spectrométrie de masse de la basse à la haute résolution se justifie par l'aptitude de cette dernière à déterminer les masses avec une précision suffisante pour permettre l'attribution de formules brutes aux ions et par suite, la déduction des formules brutes des précurseurs neutres.

Dans le cadre de l'analyse des mélanges complexes ex-charbon et ex-pétrole, la spectrométrie de masse haute résolution (SMHR) suppose un système de traitement de données pour plusieurs centaines de pics de masse. Les facteurs qui déterminent l'efficacité des analyses SMHR sont les temps d'acquisition des données brutes, de conversion de ces données en masse et d'attribution de formules chimiques à ces masses.

Les deux premiers facteurs peuvent être négligés dans le cas d'appareils munis de convertisseurs analogiques-digitaux et de systèmes informatiques intégrés.

Plusieurs procédés ont été mis au point pour résoudre leproblème de l'attribution des formules brutes [30,31].

Nous présentons une méthode originale, développée par Glinzer [32,33] et Cléon (programmes sur spectromètre KRATOS MS-50) à l'Institut für Erdölforschung, pour l'évaluation des spectres de masse haute résolution de mélanges d'hydrocarbures et de composés hétéroatomiques. Par l'intermédiaire d'une base de données très réduite, cette méthode permet de diminuer de façon considérable les temps d'interprétation.

3.4-2. Description de la méthode

Nous considérons une formule brute CxHyA, A représentant une combinaison hétéroatomique. La différence entre la masse nominale mo* (ou nombre de masse) et la masse haute résolution m est par définition l'excès de masse.

*On donnera la méthode de calcul de la masse nominale à partir de la masse exacte.

D'après les masses exactes des différents atomes ^{12}C (12,0000), ^{1}H (1,0078), ^{16}O (15,9949), ^{14}N (14,0031) ...etc, on remarque que l'excès de masse est dû uniquement aux atomes d'hydrogènes et aux hétéroatomes.

L'excès de masse peut donc être décomposé en deux termes:

-le premier qui dépend du nombre d'atomes d'hydrogène de la formule brute;

-le deuxième qui est déterminé par les hétéroatomes de A.

Dans un premier temps, la manipulation des données est facilitée en adoptant une échelle de masse dans laquelle la masse du radical CH_2 est de 14,0000 unités de masse (échelle de Kendrick)(34). Dans cette échelle l'excès de masse zéro n'est plus attribué à ^{12}C mais à $^{14}(CH_2)$.

L'échelle CH_2 = 14,0000 est déduite de l'échelle C=12,0000 en divisant les masses par un facteur k :

$$k = \frac{m(^{12}CH_2)}{14,0000}$$

$$k = 1,0011178$$

Dans l'échelle de Kendrick, l'excès de masse E, exprimé en unité de millimasse (umm), est défini par :

$$E = 1000.(mo - mk)$$

avec mo = masse nominale
et mk = masse haute résolution
dans l'échelle de Kendrick.

L'avantage de l'utilisation de l'échelle de Kendrick est démontré dans le tableau 13. Les masses haute résolution de quatre séries d'ions sont rapportées dans les deux échelles. *Dans l'échelle de Kendrick les composés d'une même série d'ions différant de un ou plusieurs groupements CH_2 ont le même excès de masse.*

Composés monoinsaturés (oléfine)		*Composés monooxygénés (fluorénol)*		*Composés dioxygénés (anthracénol)*		*Composés aromatiques (biphényle)*	
^{12}C (m. exacte)	$^{14}(CH_2)$ (m. de Kendrick)	^{12}C	$^{14}(CH_2)$	^{12}C	$^{14}(CH_2)$	^{12}C	$^{14}(CH_2)$
210,2347	210,0000	210,1045	209,8699	210,0681	209,8335	210,1408	209,9062
224,2504	224,0000	224,1201	223,8699	224,0837	223,8335	224,1565	223,9062
238,2665	238,0000	238,1358	237,8699	238,0994	237,8335	238,1721	237,9062

Tableau 13. Comparaison des valeurs des masses exactes dans les deux échelles pour quatre familles d'hydrocarbures.

L'excès de masse permet de mettre en évidence les pics de masse d'une série homologue.

Le zéro de l'échelle des excès de masse étant défini par la combinaison $(CH_2)_n$, il convient de considérer *l'excès de masse de la formule brute Cx Hy A comme la somme des contributions* :

- des hydrogènes en excès ou en défaut par rapport à la combinaison $(CH_2)_n$, c'est-à-dire du nombre d'insaturation;

- et de la combinaison hétéroatomique A.

Dans un deuxième temps, ces deux contributions doivent être distinguées afin d'aboutir à la formule brute des molécules. Pour cela la méthode fait intervenir la notion d'excès de masse réduit , excès dû uniquement aux combinaisons hétéroatomiques. La formule brute CxHyA est représentée comme la somme fictive d'un hydrocarbure C_nH_{2n+Z} [$Z = -2(N-1)$, N = nombre d'insaturation] et d'une substitution $(A - C_aH_b)$:

$$Cx\ Hy\ A = C_nH_{2n+Z} + (A - C_aH_b) \qquad [1]$$

L'hydrocarbure C_nH_{2n+Z} est choisi de telle façon que sa masse nominale soit égale à celle de Cx Hy A :

$$mo(C_nH_{2n+Z}) = mo(Cx\ Hy\ A) \qquad [2]$$

Dans la formule de substitution ($A\text{-}C_aH_b$), notée S, les nombres a et b sont choisis pour que la masse nominale de S soit nulle:

$$mo(S) = mo(A\text{-}C_aH_b) = 0 \qquad [3]$$

Concrètement, l'équation [3] correspond à l'introduction d'hétéroatomes dans une formule brute sans modification de la masse nominale .

Dans l'échelle de Kendrick, l'égalité correspondant aux masses exactes est :

$$mk(Cx\ Hy\ A) = mk(C_nH_{2n+Z}) + mk(S) \qquad [4]$$

Le bilan des excès de masse s'écrit par conséquent :

$$E(Cx\ Hy\ A) = E(C_nH_{2n+Z}) + E(S) \qquad [5]$$

E(S) est par définition l'excès de masse réduit.

Signalons à ce propos que l'excès de masse réduit, provenant de l'introduction d'hétéroatomes A dans une formule brute, est la différence entre la masse exacte de ceux-ci et la masse exacte de la formule "remplacée" C_aH_b :

$$E(S) = 1000\ (mk(C_aH_b) - mk(A)) \qquad [6]$$

D'après la masse nominale de C_nH_{2n+Z} (c'est-à-dire de Cx Hy A), il est calculé un nombre "Z formel", noté Zf tel que :

$$mo = 14.nf + Zf \quad \text{où } -11 \leq Zf \leq 2 \qquad [7]$$

On a donc

$$Zf = Z \text{ modulo } 14$$

$$Zf = 14.p + Z \quad \text{avec p entier naturel.} \qquad [7a]$$

Dans le cas le plus général, Z ne peut être déterminé directement. Seul Zf peut être calculé puisque la masse nominale d'une formule brute ne change pas si un groupement CH_2 est substitué à un groupe de 14 hydrogènes.

Par exemple, on obtient la formule du coronène $C_{24}H_{12}$ en remplaçant deux fois 14 hydrogènes par deux groupements CH2 dans la formule de la dodécyltétraline $C_{22}H_{36}$.

En haute résolution, l'excès de masse est augmenté de Ep pour chaque remplacement de H_{14} avec :

$$Ep = 14.E_H$$

où E_H est l'excès de masse d'un hydrogène dans l'échelle de Kendrick :

$$E_H = 1000\ (mo(^1H) - mk(^1H))$$

$$E_H = 6,6993 \text{ umm}$$

d'où **Ep = 93,7904 umm**

Ainsi :

dodécyltétraline $C_{22}H_{36}$
mk = 299,9464
E = 53,6 umm

$\xrightarrow[\Delta E = 2 \times 93,7904]{}$

coronène $C_{24}H_{32}$
mk = 299,7588
E = 241,2 umm

L'excès de masse $E(C_nH_{2n+Z})$ se décompose selon :

$$E(C_nH_{2n+Z}) = E(C_nH_{2n}) + E(H_Z) \qquad [8]$$

Dans l'échelle de Kendrick $E(C_nH_{2n})$ étant nul, l'égalité [8] se simplifie en :

$$E(C_nH_{2n+Z}) = E(H_Z)$$

D'après l'égalité [7a], on obtient :

$$E(H_Z) = E(H_{Zf} - 14.p) \qquad [9]$$

$$E(H_Z) = 14.p.E_H + Zf.E_H \qquad [9a]$$

$$E(H_Z) = p.Ep + Zf.E_H \qquad [9b]$$

Remarque :

Dans l'équation [9a] le terme $14.p.E_H$ est ajouté et non pas soustrait. En effet lorsque le nombre Z diminue, c'est-à-dire que l'insaturation augmente, l'excès de masse augmente.

D'après [5], on peut alors écrire :

$$E(Cx\ Hy\ A) = p.Ep + Zf.E_H + E(S)$$

Soit Eo :

$$Eo = E(Cx\ Hy\ A) - Zf.E_H$$

$$Eo = p.Ep + E(S)$$

Connaissant E(Cx Hy A) d'après la masse expérimentale, Zf d'après la masse nominale et Ep (constante), il est trouvé l'entier naturel p tel que :

$$E(S) = Eo \text{ modulo } Ep$$

D'après une table de données préétablie -combinaison hétéroatomique, excès de masse réduit - la détermination de E(S) permet alors de trouver la combinaison hétéroatomique A et la formule C_aH_b (tableau 14).

Combinaisons hétéroatomiques	*Masses nominales*	*Formules de remplacement*	*Variation du nbre de doubles liaisons éq.*	*Excès de masse réduits*
A	m_A (uma)	C_aH_b	D_S	E_S (umm)
HC*	0	-	0	0
HC*	0	CH_{-12}	7	93,79
S	32	C_3H_{-4}	5	-3,37
S	32	C_2H_8	-2	90,42
S_2	64	C_5H_4	3	87,05
S_3	96	C_8H_0	8	83,68
0	16	CH_4	-1	36,34
0_2	32	C_2H_8	-2	72,69
0_3	48	C_4H_0	4	15,24
S_30	112	$C_{10}H_{-8}$	14	26,24
NH	15	CH_3	-0,5	12,56
$^{13}CH_2$	15	CH_3	-0,5	4,46
^{34}S	34	C_3H_{-2}	4	16,47

* hydrocarbures

Tableau 14. Excès de masse réduits et nombres de doubles liaisons équivalentes de combinaisons hétéroatomiques présentes dans les produits ex-charbon et ex-pétrole.

Il est alors possible de déterminer les nombres d'insaturation D, de carbone x et d'hydrogène y .

D'après l'équation [1], on peut écrire :

$$D(Cx\ Hy\ A) = D(C_nH_{2n+Z}) + D(S)$$

Connaissant le nombre Z on peut déterminer le nombre d'insaturation correspondant :

$$D(C_nH2_{n+Z}) = 1 - Z/2$$

Le nombre D(S) est calculé d'après :

$$D(S) = a - b/2$$

Le nombre réel Z de la molécule Cx Hy A est obtenu par :

$$Z = Zf - 14.p + 2.D(S)$$

Les nombres de carbones x et d'hydrogènes y sont déterminés selon :

$$x = (mo - mh - Z)/14$$

avec mh : masse nominale de la combinaison hétéroatomique A.

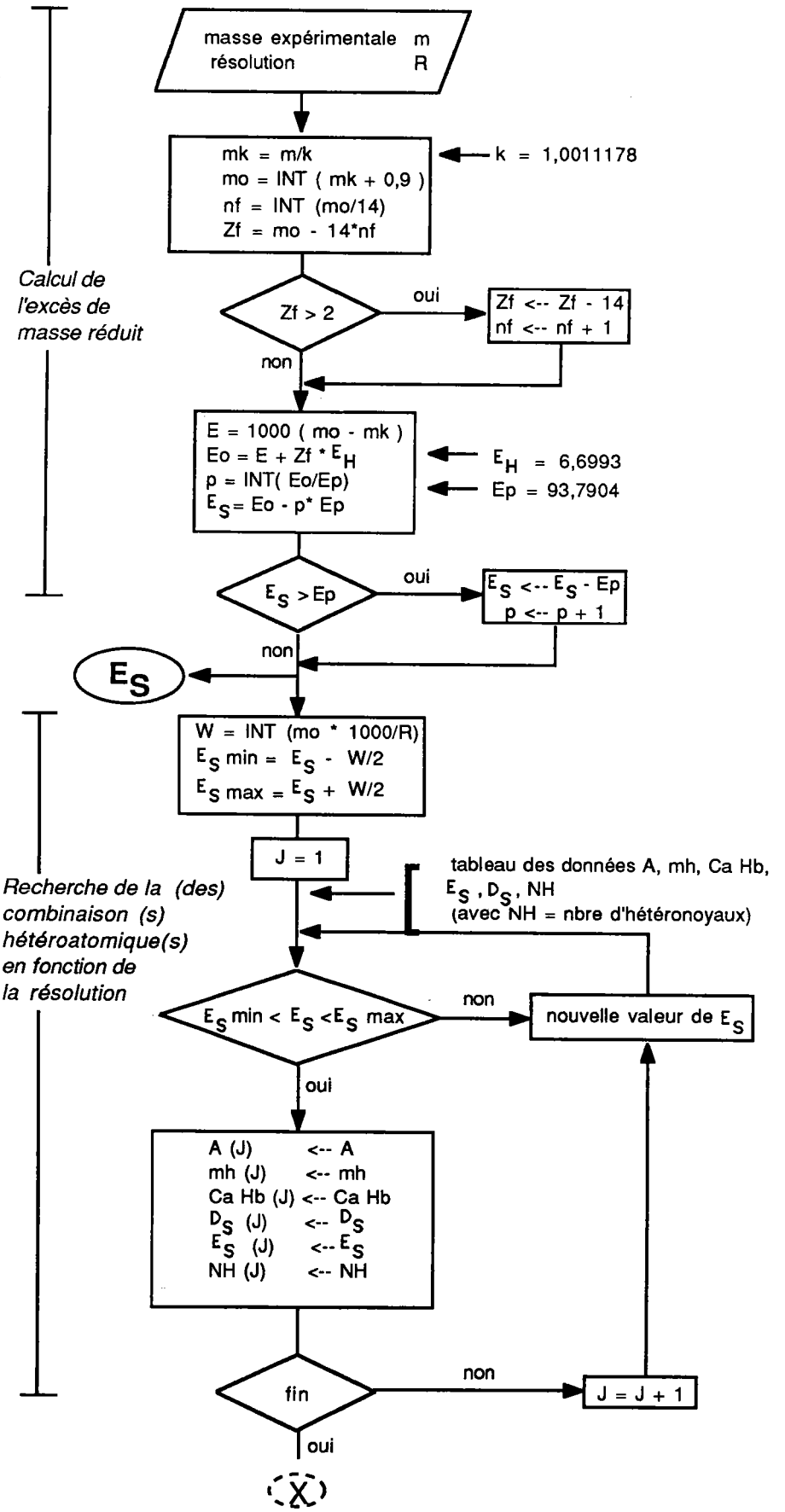
$$y = 2.x + Z$$

L'ensemble de cette démarche informatisée à l'Institut für Erdölforschung, est réalisé via le couplage de l'ordinateur au spectromètre de masse. La figure 31 présente l'organigramme d'utilisation de la méthode.

La figure 31 montre à l'aide de deux exemples comment les formules se déduisent directement et facilement des masses haute résolution. Les masses de ces exemples sont des valeurs réellement obtenues lors d'une expérience SMHR.

Outre l'interprétation classique des spectres de masse, point par point, cette méthode conduit à des *paramètres intermédiaires* - nombre d'insaturation et excès de masse réduit - caractéristiques des molécules de l'échantillon analysé et permet ainsi d'avoir accès à une *information statistique*.

Ainsi les distributions des nombres d'insaturation (NI) et des excès de masse réduits (EMR) caractérisent l'échantillon de façon complémentaire. Alors que la première distribution est exclusivement déterminée par la partie hétéroatomique des molécules, la seconde donne une image statistique de la structure hydrocarbonée des molécules.



EXEMPLES

		1	2
m	:	202,0780	202,1347
mk	:	201,8524	201,9092
mo	:	202	202
nf	:	14	14
Zf	:	6	6
Zf	<--	- 8	- 8
nf	<--	15	15
E	:	147,6	90,8
Eo	:	94,0	37,2
p	:	1	0
ES	:	0,2	37,2
W	:	5	5
ES min	:	2,8	34,2
ES max	:	3,2	40,2
A	:	-	oxygène
mh	:	0	16
Ca Hb	:	-	CH4
DS	:	0	-1
ES	:	0	36,34
NH	:	0	1

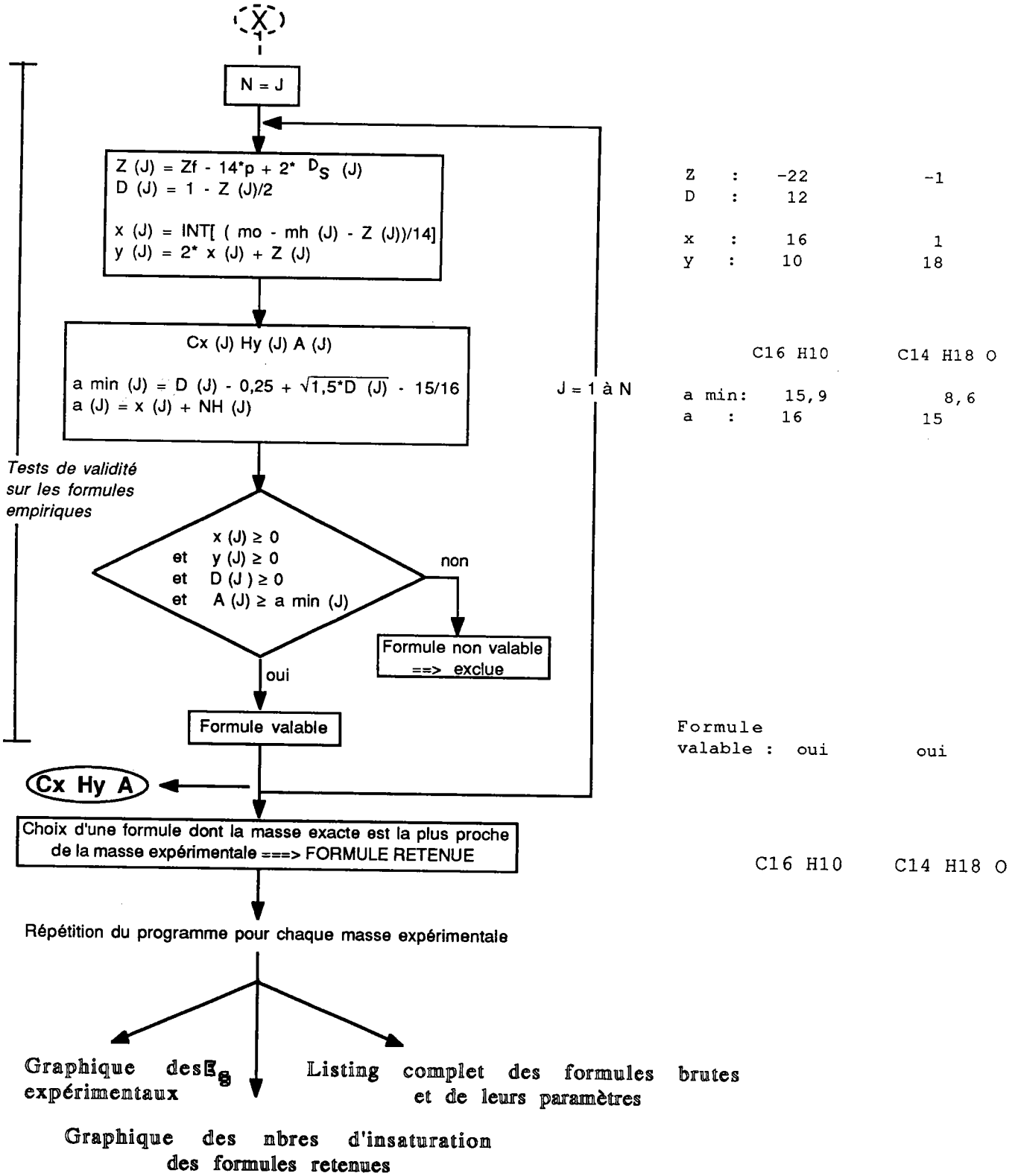


Figure 31. Organigramme et exemples d'application de la méthode.

Le logiciel original d'attribution des formules brutes proposé par la société KRATOS consiste à comparer les masses haute résolution expérimentales aux masses exactes de toutes les combinaisons d'atomes appartenant à l'intervalle d'erreur puis, de leur attribuer la formule brute la plus probable. Le nombre maximum d'atomes est défini par l'utilisateur en fonction de l'origine de l'échantillon.

3.4-3. Application de la méthode.

La méthode a été appliquée à deux échantillons: les fractions "acide" [1] et "neutre et basique" [2], extraites par résine échangeuse d'anions à partir du GBT.

Le mode opératoire de l'extraction sur résine est décrit dans le chapitre II. Toutefois, nous ne tiendrons pas compte des résultats de l'analyse des fractions séparées, celles-ci ayant été obtenues avant optimisation de la méthode de séparation.

Les spectres de masse sont obtenus à une résolution de 40000, avec une vitesse de balayage de 1000 secondes par décade. Les échantillons ainsi que le mélange de référence sont introduits par l'intermédiaire du système AGHIS. La liste des composés du mélange de calibration figure en annexe 5. Leurs masses vont de 67 à 588 et les différences de masse sont en moyenne de 20 unités.

Les figures 32 et 33 montrent les distributions NI et EMR des échantillons [1] et [2].

Pour cette étude, le tableau 14 est réduit aux combinaisons oxygénées et azotées avec un nombre maximal de 2, combinaisons susceptibles d'être rencontrées dans les fractions [1] et [2]. Cette décision permet d'éviter les interprétations erronées lorsque la résolution est insuffisante.

Dans l'échantillon [1], les molécules prépondérantes ont un ou deux atomes d'oxygène (EMR respectivement à 36 et 72 umm). Les nombres d'insaturation vont de 4 à 12 avec une forte proportion à 4, 7 et 9 correspondant à des structures carbonées respectivement de type benzénique, naphtalénique et fluorénique. Etant donné le mode d'obtention de cette fraction, on peut admettre que les fonctions oxygénées sont du type hydroxyle et par conséquent que les composés majoritaires sont des phénols, des naphtols et des fluorénols. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre IV.

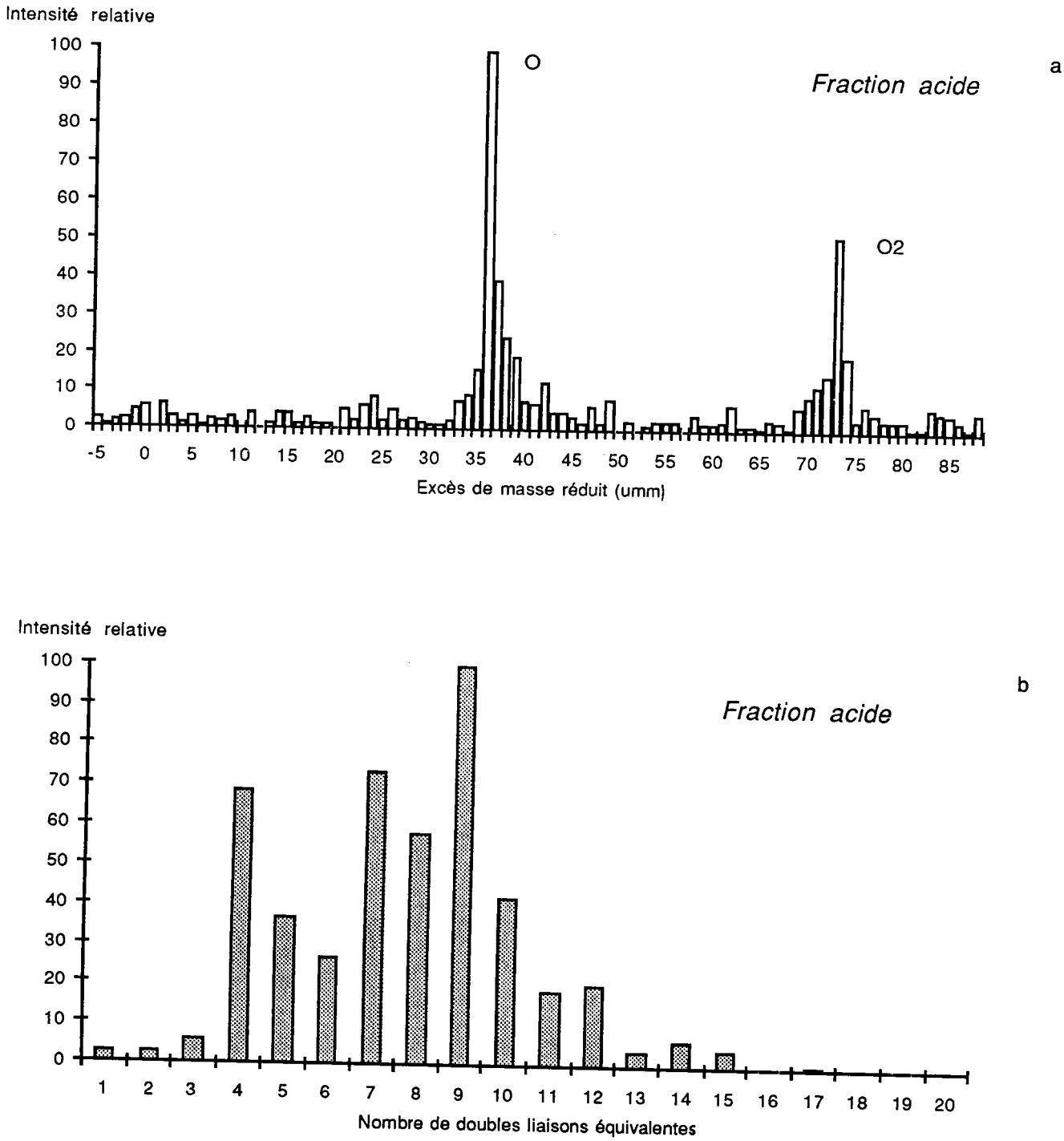
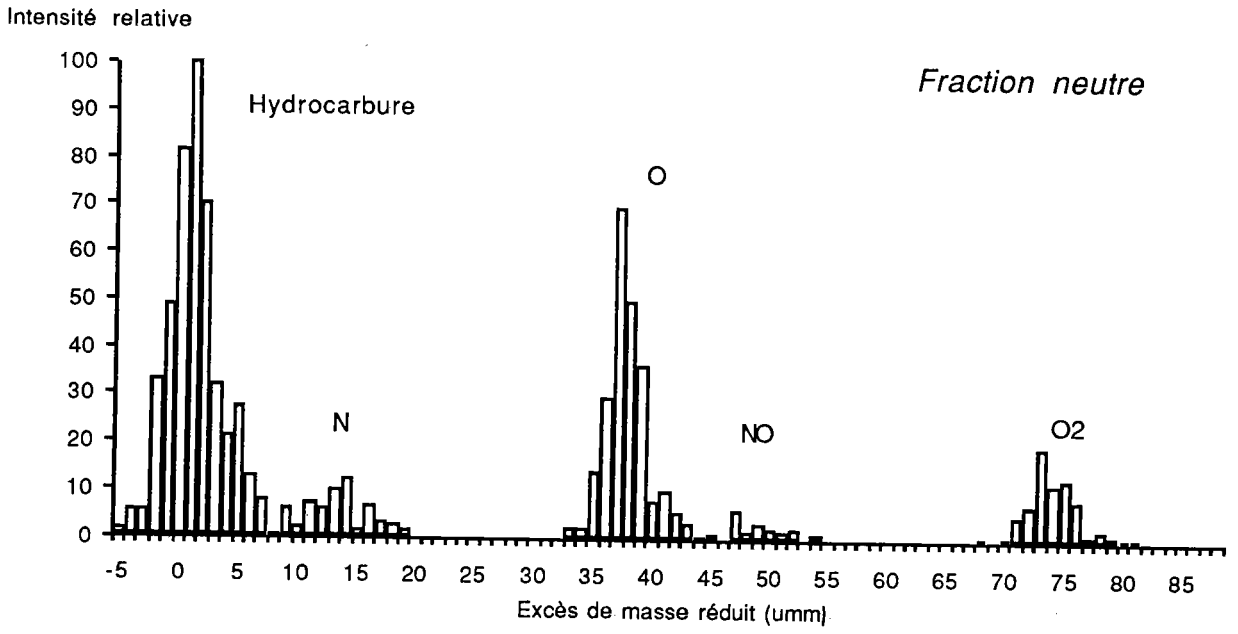


Figure 32. Spectre de masse haute résolution de la fraction acide issue du goudron basse température :

a. excès de masse réduits,

b. distribution des insaturations (nombres de doubles liaisons equivalentes).



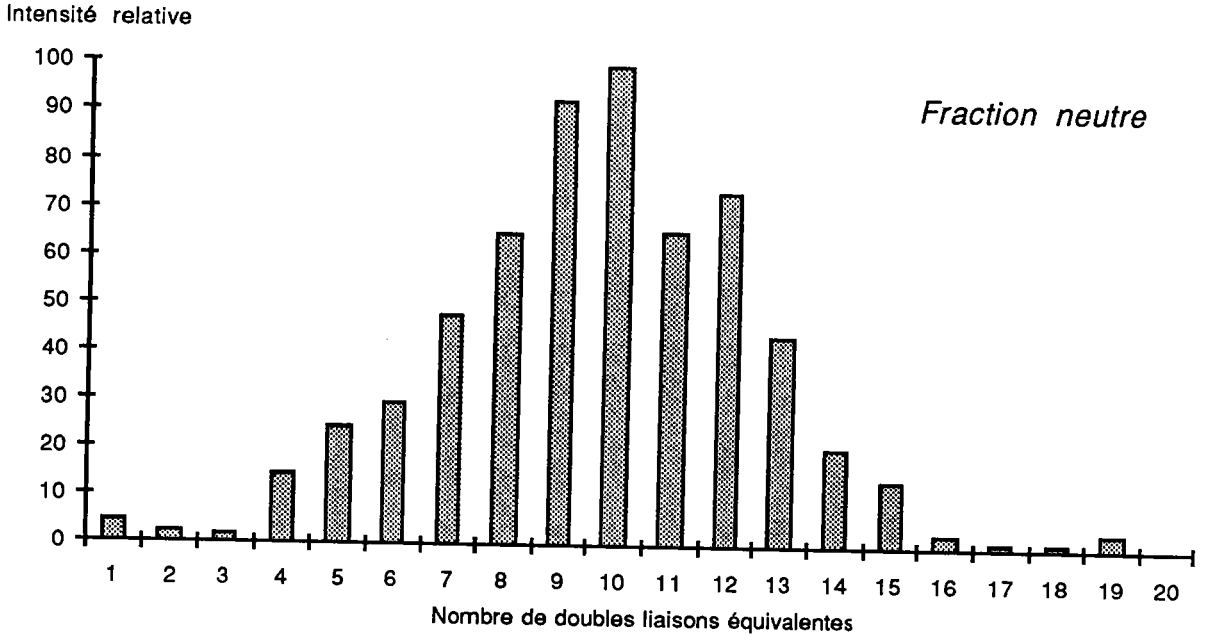


Figure 33. Spectre de masse haute résolution de la fraction neutre issue du goudron basse température :

a. excès de masse réduits,

b. distribution des insaturations.

L'échantillon [2], plus hétérogène, illustre mieux l'intérêt de la méthode, avec la présence de structures hydrocarbonées pures (à 0 umm), azotées (à 12 umm), oxygénées (à 36 umm), mixtes -oxygénées et azotées -(à 48 umm) et dioygénées (à 72 umm). Etant donné l'origine de cette fraction, il est probable que les atomes d'oxygène se trouvent dans des structures aussi bien hydroxylées qu'hétéroatomiques, avec toutefois une prépondérance de ces dernières.

Les multiplets obtenus aux masses m/e 252 et 237 (tableau 15) illustrent la complexité de l'échantillon et soulignent l'intérêt de la technique haute résolution dans l'analyse des mélanges complexes.

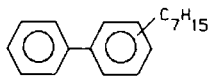
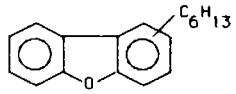
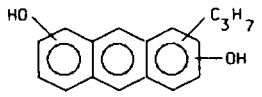
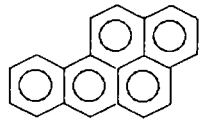
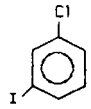
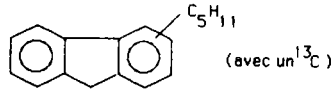
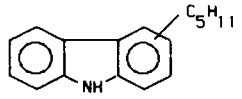
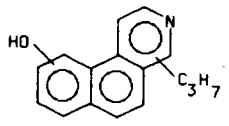
Masse haute résolution	*Excès de masse réduit*	*Nombre d'insaturation*	*Formule empirique*	*Exemple de formule développée*
252,1879	93,7	8		
252,1508	37,0	9		
252,1147	73,0	10		
252,0954	92,3	15		
237,9032	81,0	4		
237,1601	4,2	9		
237,1508	13,5	9		
237,1219	49,1	10		

Tableau 15. Multiplets aux masses 252 et 237 obtenus pour la fraction neutre du goudron basse température.

3.4-4. Déroulement d'une analyse SMHR.

Ce bref paragraphe est destiné à montrer la difficulté de mise en oeuvre d'une analyse haute résolution. Nous soulignerons les deux points suivants:

- acquisition des masses haute résolution en dynamique;
- calibration en masses.

a) Acquisition des masses:

L'analyse d'un mélange en haute résolution (HR) impose que celle-ci soit réalisée en mode dynamique (balayage de l'aimant), par opposition au mode statique (courant de l'aimant constant). Dès lors, la difficulté est de maintenir la résolution constante au cours du balayage.

Sur le spectromètre KRATOS, ceci est assuré par:

-l'ajustement du champ magnétique. Une correction en dynamique permet de compenser les effets variables selon la masse lors du balayage en champ;

-la stabilité du champ magnétique. Avant chaque analyse haute résolution, des balayages en champ successifs permettent d'atteindre l'aimantation permanente (initiale) du champ et d'obtenir ainsi des conditions opératoires constantes.

b) Calibration en masses:

L'organigramme de la figure 34 décrit la méthode de calibration depuis l'acquisition des données expérimentales jusqu'à l'attribution des masses haute résolution.

L'analyse simultanée de l'échantillon et des composés étalons nécessite un choix approprié pour ces derniers: un mélange de composés aromatiques halogénés est substitué au perfluorokérosène non ionisé en bas voltage.

Les composés halogénés, non susceptibles d'être rencontrés dans les échantillons "fossiles", ont des excès de masse (apportés par les atomes d'halogènes) nettement différents de ces derniers.

Ce mélange de calibration (proposé par la société KRATOS) présente l'inconvénient d'un spectre de masse très complexe, par suite des différentes combinaisons isotopiques.

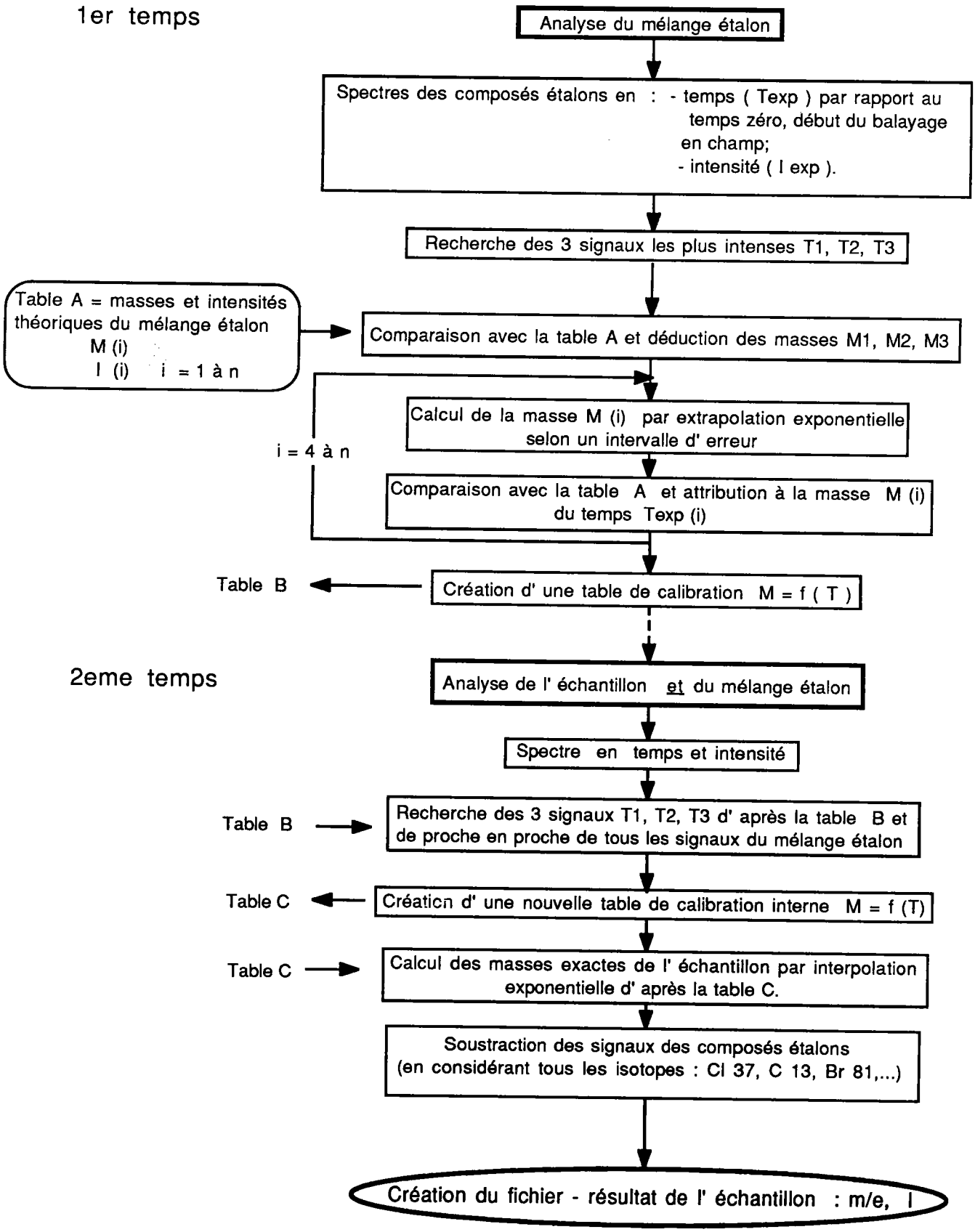


Figure 34. Calibration en masses.

La synthèse d'hydrocarbures aromatiques fluorés, mieux adaptés (le fluor, élément à isotope unique, permet d'obtenir des spectres de référence simples et, diminuant les points d'ébullition permet l'analyse de masses plus élevées) est actuellement à l'étude à l'Institut für Erdölforschung.

3.4-5. Conclusion.

D'après les deux exemples d'application présentés, nous pouvons conclure sur l'intérêt de cette méthode: elle conduit à des représentations originales de données caractéristiques et permet de déduire directement l'essentiel des analyses haute résolution. Elle donne ainsi une image statistique de la condensation aromatique et de la répartition hétéroatomique des échantillons, non accessible par interprétation des pics de masse individuels.

Enfin, nous suggérons de représenter les paramètres - excès de masse réduit , nombres d'insaturation et intensités - sur un même graphe en trois dimensions. Les informations potentielles contenues dans les deux représentations originales, seraient ainsi dégagées. Par ce graphique, il serait possible de distinguer les différents squelettes hydrocarbonés dans une même classe hétéroatomique - par exemple, le naphtol et le phénanthrol - et réciproquement, de distinguer les différentes combinaisons hétéroatomiques dans une même classe hydrocarbonée - par exemple, le naphtalène et le naphtol.

La représentation de l'évolution des intensités des différentes familles structurales peut constituer une alternative au schéma tridimensionnel. En effet pour les squelettes aromatiques, le nombre d'insaturation N, est étroitement lié à la masse moléculaire. La figure 35 montre un exemple de la distribution des intensités maximales des masses pour les hydrocarbures aromatiques et les composés oxygénés.

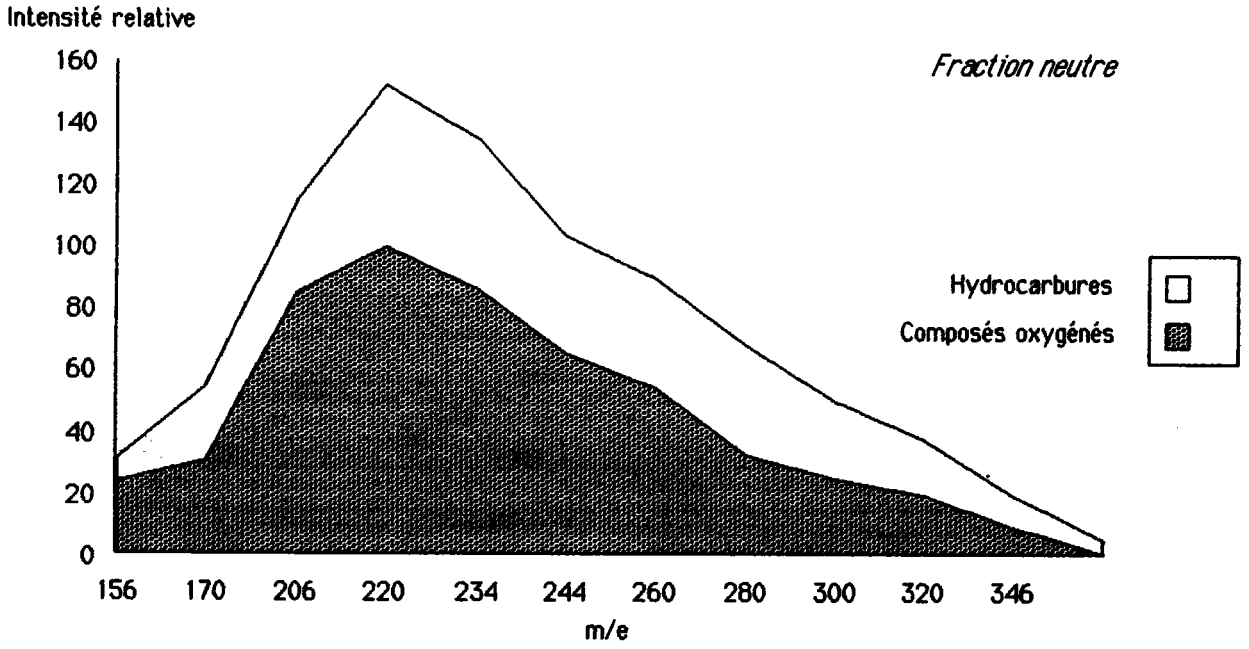


Figure 35. Intensités maximales des masses des hydrocarbures aromatiques et oxygénés pour la fraction neutre du goudron basse température.

1. G.A. VAUGHAN, J.J. SWITHENBANK
Analyst, 1965, 90, 594.

2. G.A. VAUGHAN, J.J. SWITHENBANK
Analyst, 1970, 95, 890.

3. A. GENARD
Thèse de Docteur-Ingénieur, MARSEILLE, 1987.

4. G.A. ROBBINS, R.A. WINSCHEL, F.P. BURKE
Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. 1985, 30, 155.

5. J.B. GREEN, B.K. STIERWALD, J.A. GREEN, P.L.GRIZZLE
Fuel, 1985, 64, 1571.

6. T.M. EADS, S.D. KENNEDY, R.G. BRYANT
Anal. Chem. 1986, 58, 1752.

7. C.E. SNAPE, W.RN. LADNER, K.D. BARTLE
Anal. Chem. 1979, 51, 2189.

8. D.T. ALLEN, L. PETRAKIS, D.W. GRANDY, G.R. GAVALAS, B.C. GATES
Fuel, 1984, 63, 803.

9. S. GILLET, J.J. DELPUECH, P. VALENTIN, J.C. ESCALIER
Anal. Chem. 1980, 52, 813.

10. H. DREESKAMP, H. KLUGE
Fuel, 1985, 64, 1696.

11. G.C. LEVY, V. EDLUNG
J. Amer. Chem. Soc. 1975, 6, 4482.

12. M.R. BENDALL, D.M. DODDRELL, D.T. PEGG
J. Amer. Chem. Soc. 1981, 103, 4603.

13. R. GERHARDS
Fresenius Z. Anal. Chem. 1983, 316, 231.

14. P. CLEON
Thèse de Docteur-Ingénieur, METZ, 1984.

15. H. BILDSOE, S. DONSTRUP, H.J. JAKOBSEN, O.W. SORENSEN
J. of Mag. Res. 1983, 53, 154 et 55, 347.

16. P. SLEEVI, T.E. GLASS, H.C. DORN
Anal. Chem. 1979, 51, 1931.

17. G. HÖLFE, W. STEGLICH, H. VORBRÜGGEN
Angew. Chem. Int. Ed. 1978, 17, 569.

18. A. BAX
"Two-Dimensional Nuclear Magnetic Resonance in Liquid"
Delft University Press, D.Reidel Pub. Co.,DORDRECHT,BOSTON,
LONDON,1982.

19. D.J. COOKSON, B.E. SMITH
Fuel, 1982, 61, 1007

20. A.A. AWADALLA, D.J. COOKSON, B.E. SMITH
Fuel, 1985, 64, 1097.

21. D.K. DALLING, G. HAIDER, R.J. PUGMIRE, J. SHABTAI
Fuel, 1984, 63, 525.

22. C.E. SNAPE, G.J. RAY, C.T. PRICE
Fuel, 1986, 55, 877.

23. C.E. SNAPE, W.R. LADNER, K.D. BARTLE
Fuel, 1983, 64, 1394.

24. S.J.W. GRIGSON, W. KEMP, P.R. LUDGATE, W. STEEDMAN
Fuel, 1983, 62, 695.

25. D. HENNEBERG, G. SCHOMBURG
"Advances in Mass Spectrometry",Vol.4, 333
éd.I.P. Kendrick

26. H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI, D.H. WILLIAMS
"Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry"
Vol.II,éd. Holdon Day, SAN FRANCISCO,LONDON,AMSTERDAM, 1964.

27. R.P. PHILIP
"Fossil Fuel Biomarkers-Applications and Spectra"
Elsevier, AMSTERDAM,OXFORD,NEW YORK,TOKYO, 1985.

28. P. ALBRECHT, C. BLANC
Réunion interne Greco "Hydropyrolyse et Conversion du Charbon",
DIJON, Mai 1987.

29. D. JOLY
Symp. Int. LYON, éd. Technip, Juin 1984, 416

30. S.E. SCHEPPELE, K.C. CHUNG, C.S. HWANG
Int. J. Mass Spectrom Ion Phys. 1983, 49, 143.

31. D. HENNEBERG, K. CASPER
Fresenius Z. Anal. Chem. 1967, 227, 241.

32. O. GLINZER, D. SEVERIN
Proc.-Int. Conf. Coal Sci., SYDNEY, 1985, 830

33. O. GLINZER, D. SEVERIN
Poster auf ANAKON, BADEN-BADEN, Mai 1985

34. E. KENDRICK
Anal. Chem. 1963, 35, 2146

CHAPITRE IV :

COMPILATION DE L' ENSEMBLE DE NOS RESULTATS ANALYTIQUES PAR LA METHODE DE L' ANALYSE DES GROUPES STRUCTURAUX.

Références bibliographiques p. 170

Il est difficile, voir impossible, d'identifier individuellement tous les composés présents dans les liquides du charbon. C'est pourquoi plusieurs méthodes de caractérisation globale des mélanges ont été développées :

a) le calcul de paramètres structuraux[1,2];

b) le calcul de molécules moyennes[1,2];

c) l'estimation quantitative de groupes structuraux[3].

La caractérisation des mélanges complexes au moyen des deux premières méthodes (a et b) présente un certain nombre d'inconvénients. Le plus évident est leur inefficacité à représenter les propriétés physico-chimiques d'un mélange constitué de nombreux composés de structures très différentes et, on peut se demander dans ces conditions quelle est la signification et l'utilité d'une molécule "moyenne".

Afin d'illustrer ce problème, prenons un cas simple : un mélange de 60% de naphtalène et de 40% de décaline (% molaire) aurait une structure moyenne similaire à la tétraline. Or cette dernière a des propriétés très différentes du mélange naphtalène-décaline. Dans la liquéfaction du charbon, ce mélange serait un solvant faiblement donneur d'hydrogène contrairement à la tétraline[4]. Un exemple aussi simple que celui-ci rend compte de l'inadéquation de l'emploi de ces méthodes pour caractériser les produits ex-charbon.

Dans ce chapitre, nous proposons une méthode de caractérisation globale des mélanges complexes étudiés : l'analyse des groupes structuraux (AGS). L'AGS, utilisant l'ensemble des données disponibles, permet la prévision des relations entre composition et propriétés physico-chimiques du mélange. Citons dans ce contexte, l'étude de Le et coll.[4] sur les capacités calorifiques de coupes SRC II.

1. PRINCIPE DE L'ANALYSE DES GROUPES STRUCTURAUX.

L'AGS a été préconisée par Petrakis[3] puis reprise par la suite par d'autres auteurs[4,5,6] pour l'étude de mélanges constitués d'un nombre important de structures, et tels qu'on les

rencontre dans les produits pétroliers et charbonniers. Son principe est basé sur la simplification apportée par la prise en compte non des structures individuelles, mais des groupements fonctionnels qui sont en nombre fini et limité.

Elle procède en deux étapes :

- le choix d'une série de groupes structuraux (GS) appropriés aux échantillons étudiés;

- la détermination des concentrations des différents GS à partir des données de l'analyse élémentaire et de RMN ^1H =

$$\sum_{j=1}^{n} A_{ij} \cdot y_j = b_i \quad (i=1,\ldots,m) \qquad [1]$$

où b_i $(i=1,\ldots,m)$ représente les valeurs obtenues par RMN ^1H et analyse élémentaire;

y_j $(j=1,\ldots,n)$ représente les concentrations inconnues des GS;

A_{ij} représente les coefficients stoechiométriques.

Les concentrations doivent être positives :

$$y_i \geq 0 \qquad [2]$$

Dans le cas où les équations [1] et [2] n'ont pas de solution, la série des GS proposée est impropre à décrire correctement les données expérimentales et doit être revue. Si le nombre de solutions est infini, les concentrations $y_1,\ldots,y_n$ sont choisies de façon à satisfaire une fonction dite "économique", $P(y_1,\ldots,y_n)$, que l'on cherche à minimiser sous la contrainte des équations [1] et [2]. Cette fonction dépend de la disponibilité ou non de données analytiques supplémentaires. Par exemple, elle peut être basée sur les données de spectrométrie de masse et s'écrire :

$$P = \sum_{i=1}^{n} (y_j - f_i)^2$$

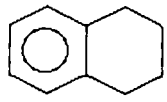
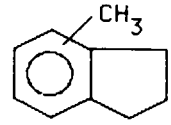
où f_i est la concentration du groupe i déterminée par SM

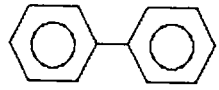
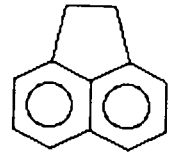
2. APPLICATION DE L'ANALYSE DES GROUPES STRUCTURAUX.

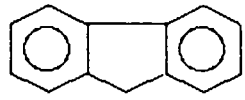
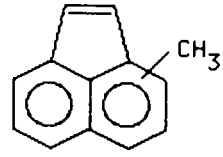
Nous avons utilisé l'AGS afin d'interpréter les résultats des déterminations spectroscopiques obtenus pour les fractions "acides", F2.

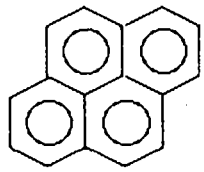
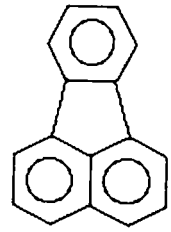
Après avoir défini une série de GS en fonction des données analytiques et de l'origine des échantillons (tableau 1), les concentrations sont estimées à partir des données de SM et de RMN ^1H :

- les concentrations des groupes 1 à 12 sont déterminées avec les données de SM. A chaque formule moléculaire est attribuée une structure développée, et les intensités des pics sont converties en concentration molaire. L'interprétation des spectres de masse implique des approximations dès lors qu'une formule brute peut correspondre à plusieurs structures isomères :

$C_{10}H_{12}$ ·····  ou 

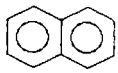
$C_{12}H_{10}$ ·····  ou 

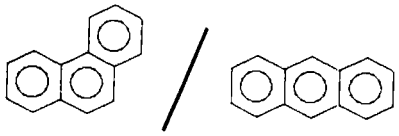
$C_{13}H_{10}$ ·····  ou 

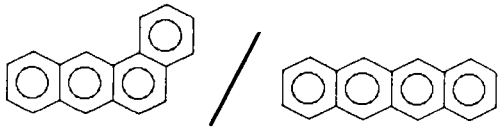
$C_{16}H_{10}$ ·····  ou 

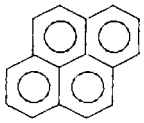
Nous avons négligé la structure de type acénaphtylène car ce composé se polymérise facilement. Dans les trois autres cas, nous avons attribué 50% de l'intensité à chacune des deux structures probables(4).

1.

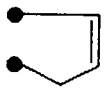
2. 

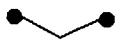
3. 

4. 

5. 

6.

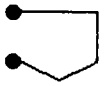
7. 

8. 

9.

10.

11.

12. 

13. $(H)_{\bullet}$

14. $(H)_{\triangle}$

15. $(H)_{*}$

NOTATIONS :

= structure liée à un cycle aromatique

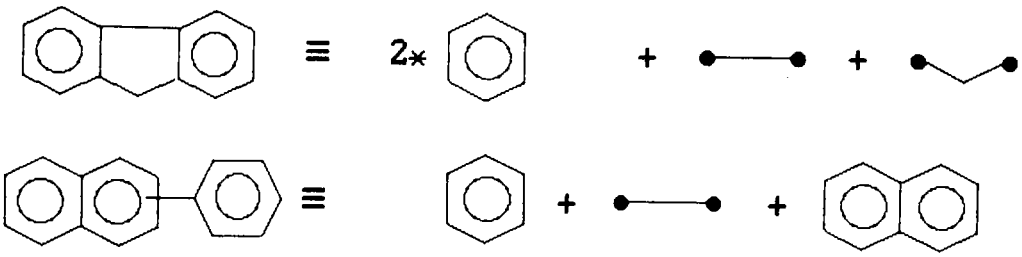
$(H)_{\bullet}$ = protons sur un carbone saturé (CH3, CH2, CH) en α d' un cycle aromatique

$(H)_{*}$ = protons méthyle en γ ou plus d'un cycle aromatique

$(H)_{\triangle}$ = autres protons

Tableau 1. Groupes structuraux choisis pour l'étude du goudron basse température.

Les concentrations des différents groupes sont calculées en multipliant la concentration d'une structure par le nombre de GS de cette structure, puis en sommant sur toutes les structures. Par exemple, les structures fluorène et phénylnaphtalène sont décomposées en :



- les concentrations, C, des groupes 13 à 15 sont déterminées d'après les données de RMN ^1H et d'après les concentrations des groupes 7, 8, 10, 11 et 12 :

$$= H_\alpha - 2.C[7 + 8] - 4.C[10 + 11 + 12]$$

$$= H_\beta - 2.C[12] - 4.C[11]$$

$$= H_\gamma$$

Ne disposant pas actuellement de programme de minimisation d'une fonction d'optimisation quadratique, nous utilisons les résultats bruts ainsi calculés. Notons que pour des huiles issues de la liquéfaction du charbon, ces résultats sont proches et comparables à ceux obtenus après optimisation(3).

3. RESULTATS DE L'ANALYSE DES GROUPES STRUCTURAUX.

Dans un premier temps, nous avons vérifié la validité de la démarche en l'appliquant à deux mélanges modèles. Ces deux échantillons de composition connue (tableau 2) ont été analysés de la même façon que les fractions du GBT par SM et RMN ^1H. Les concentrations expérimentales et théoriques sont données dans le tableau 3.

	% Poids	
	1	2
Phénol	15,4	8,0
diméthyl-2,5 phénol	8,0	9,6
triméthyl-2,3,5 phénol	9,7	22,7
naphtol-1	14,2	18,7
naphtol-2	13,5	8,1
hydroxy-2 biphényle	13,9	15,0
dihydroxy-1,3 benzène	10,0	6,3

Tableau 2. Compositions des deux mélanges modèles.

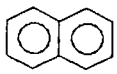
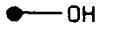
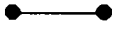
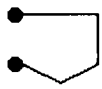
	1		2	
	Expérimentale	Calculée	Expérimentale	Calculée
	4,8	6,7	5,4	6,0
	2,9	1,9	2,6	1,9
	7,7	8,7	7,2	7,0
	0,8	0,8	1,0	0,9
	1,0	1,1	0,8	0,9
$(H)_{\bullet}$	24,0	12,8	31,9	19,1

Tableau 3. Analyse des groupes structuraux pour les deux mélanges modèles (concentrations en 10^{-3}. moles/g).

On peut remarquer que dans tous les cas l'évolution des structures est bien mise en évidence. Citons en exemple la diminution des concentrations théoriques et expérimentales du groupe lorsqu'on passe du mélange {1} au mélange {2}. Les erreurs sur les données expérimentales peuvent avoir deux origines :

1) en spectrométrie de masse: la spectrométrie de masse réalisée à haute température (chapitre III-paragraphe 3) sous-estime systématiquement les composés les plus volatils (de point d'éb.<240°C) et les composés dihydroxylés (d'un facteur 2,5 environ);

2) en RMN ^1H : les différences importantes et anormales relevées pour le groupe $(H)_\alpha$, hydrogènes en α d'un cycle aromatique, peuvent être attribuées à une imprécision fortuite des mesures qui a conduit à une surestimation des protons aliphatiques. Dans le cadre de l'interprétation des résultats expérimentaux comme dans le calcul de molécules moyennes ou comme dans l'AGS, il nous paraît utile de souligner l'intérêt d'une étude sur composés modèles afin de mesurer la transmission des erreurs expérimentales sur les résultats déduits des grandeurs spectroscopiques.

Les profils structuraux des sept fractions acides, estimés selon la méthode précédemment décrite, sont donnés dans le tableau 4. Nous avons souligné les concentrations maximales pour chaque GS.

<u>Evolution des structures avec la température de fractionnement au DISTACT :</u>

a) les groupes aromatiques (1 à 5) :

Ainsi qu'il était attendu, les structures aromatiques sont de plus en plus condensées en allant du distillat D1 au D7. Les fractions F2(D1) et F2(D2) sont caractérisées par une forte concentration en structure **phényle**, les fractions F2(D3) et F2(D4) sont constituées principalement de structures de type **naphtalène et fluorène**, enfin dans les fractions F2(D5) à F2(D7) les **structures tri- ou tétracycliques** (phénylnaphtalène, anthracène, pyrène,...) prédominent;

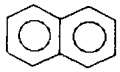
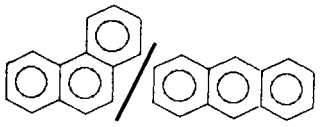
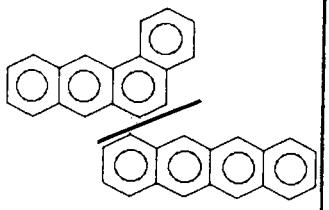
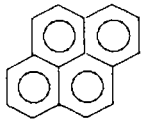
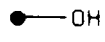
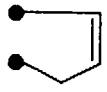
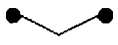
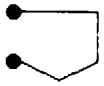
	F2(D1)	F2(D2)	F2(D3)	F2(D4)	F2(D5)	F2(D6)	F2(D7)
1.	**8,4**	6,1	3,9	4,5	4,6	3,5	3,3
2. 	0,0	1,0	**2,6**	1,9	1,3	1,1	1,2
3. 	0,0	0,0	0,0	0,4	0,8	**1,2**	0,9
4. 	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	**0,2**
5. 	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,2	**0,3**
6. 	**8,4**	7,6	6,4	5,5	5,3	4,7	4,7
7. 	0,0	0,7	**0,8**	0,5	0,3	0,3	0,3
8. 	0,0	0,0	0,2	0,8	**1,0**	0,7	0,8
9.	0,0	0,1	0,6	1,4	1,8	1,8	**1,9**
10.	0,0	0,1	0,3	0,6	0,7	**0,8**	0,6
11.	0,0	**0,6**	0,4	0,2	0,1	0,1	0,1
12. 	0,1	**1,0**	0,5	0,3	0,2	0,2	0,2
13. $(H)_{\bullet}$	27,8	**29,1**	23,0	22,1	22,6	22,1	24,8
14. $(H)_{\triangle}$	6,3	14,2	16,1	17,4	18,4	17,4	**18,6**
15. $(H)_{*}$	0,9	3,4	**6,1**	6,0	5,8	5,3	5,1

Tableau 4. Analyse structurale des sept fractions acides (concentrations données en 10^{-3}.moles/g).

b) les substituants (6 à 12) :

On observe une diminution de la concentration des fonctions OH, corrélée avec l'augmentation de la condensation aromatique et en accord avec les résultats des dosages enthalpimétriques. Les groupes hydroaromatiques - structures type tétraline et indane (groupes 11 et 12) - sont essentiellement présents dans les deuxième et troisième fractions. L'évolution des groupes 8, 9 et 10 est normalement corrélée à celle des groupes aromatiques;

c) les chaînes alkyle :

Les conclusions sont similaires à celles apportées par l'interprétation des résultats bruts des déterminations de RMN ^{1}H, le découpage des spectres étant le même dans les deux cas. Les fractions F2(D1) et F2(D2) montrent un degré de substitution important avec de fortes concentrations de protons en α de noyaux aromatiques. La première fraction est caractérisée par des chaînes aliphatiques courtes (un carbone), la deuxième fraction laisse apparaître principalement des substituants éthyle. Enfin, on constate de faibles variations de ces groupes pour les distillats D3 à D7 avec des chaînes alkyle plus longues.

4. CONCLUSION.

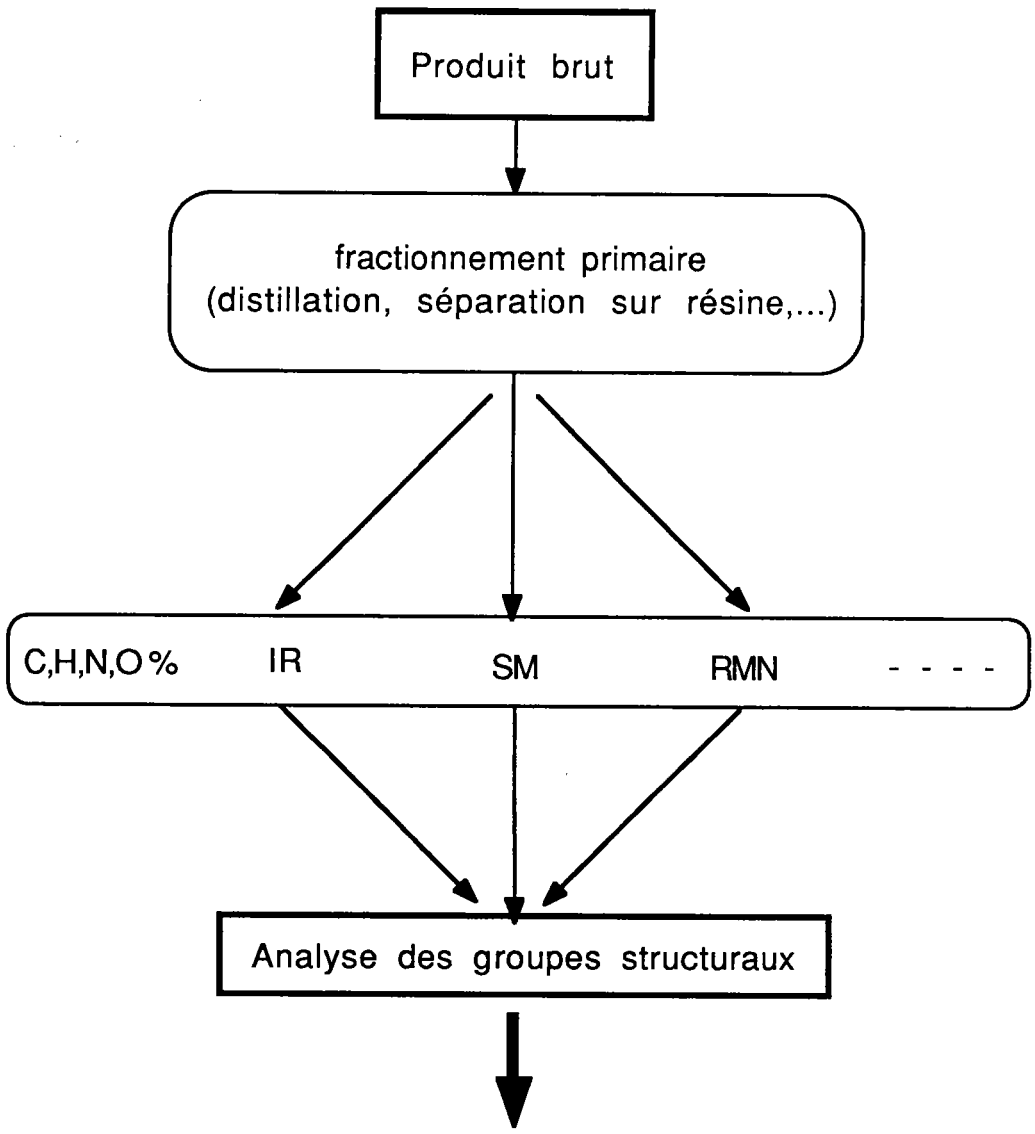
La prise en compte de données analytiques supplémentaires (analyse élémentaire et RMN ^{13}C) et l'optimisation à l'aide d'une fonction dite "économique" ($P(y_i,\ldots,y_n)$) permettra d'améliorer les profils structuraux (travaux en cours de réalisation au laboratoire).

La méthode de l'AGS nous paraît intéressante à plusieurs titres :

- elle utilise toutes les données analytiques ou spectroscopiques disponibles pour le calcul de la distribution des GS;
- dans le suivi des procédés de transformation, elle permet une évaluation des échantillons sur des critères comparables;

- pour la valorisation des dérivés, elle intervient dans l'estimation de leurs propriétés physico-chimiques et la prévision éventuelle de leurs réactivités.

Nous suggérons donc l'organigramme suivant pour l'analyse des liquides ex-charbon :



- Distribution des groupes structuraux

- propriétés physico-chimiques .

1. S. GILLET, P. RUBINI, J.J. DELPUECH
Fuel, 1981, 60, 221 et 226.

2. M.A. WILSON, A.M. VASSALO
Anal. Chem. 1984, 56, 433.

3. L. PETRAKIS, D.T. ALLEN, G.R. GAVALAS, B.C. GATES
Anal. Chem. 1983, 55, 1557.

4. T.T. LE, D.T. ALLEN
Fuel, 1985, 64, 1754.

5. F. KHORASHEH, M.R. GRAY, I.G. DALLA LANA
Fuel, 1987, 66, 505.

6. J.M. JACOBSON, M.R. GRAY
Fuel, 1987, 66, 749 et 753.

CONCLUSION

Cette étude a porté essentiellement sur la caractérisation des composés phénoliques d'un goudron de pyrolyse basse température du charbon. L'attention que nous avons portée à ces constituants est motivée par l'importance de leur rôle dans la chimie de conversion du charbon.

Nous résumons ici les principaux résultats auxquels cette étude nous a conduit, tout en relevant les points particuliers nécessitant des recherches ultérieures.

Nous rappelons tout d'abord l'ensemble des techniques et méthodes mises en oeuvre au cours de notre travail :

* la distillation avec l'appareil DISTACT;
* la chromatographie liquide (CLHP et FIA) sur silice;
* la chromatographie sur résine anionique;
* la spectroscopie IRTF;
* l'enthalpimétrie;
* la spectroscopie de RMN en solution à une dimension (^{1}H, ^{13}C, ^{19}F) et à deux dimensions;
* la spectrométrie de masse par impact électronique;
* l'analyse des groupes structuraux.

Dans un but de simplification de l'échantillon brut, le goudron est fractionné à l'aide de l'appareil DISTACT en sept distillats et un résidu. Spécialement conçu pour le fractionnement des produits à points d'ébullition élevés, cet appareil évite les phénomènes de craquage thermique en cours d'opération. L'extraction aux ultra-sons avec le cyclohexane nous a permis de confirmer l'absence de décomposition par la bonne concordance des résultats obtenus à partir du goudron brut et à partir des distillats.

Ayant constaté la forte teneur en composés paraffiniques et oléfiniques de nos échantillons, nous avons tenté de déterminer la concentration de ces constituants par fractionnement des distillats en chromatographie liquide sur silice. Ces essais ont montré l'inefficacité de la technique pour des mélanges très polaires.

En ce qui concerne plus particulièrement les composés phénoliques, leurs pourcentages ont été déterminés par bilan massique après séparation sur résine échangeuse d'anions. Cette méthode générale d'extraction des composés polaires a été modifiée, et le protocole proposé est simple, rapide et peu coûteux. Il évite l'utilisation de milieux aqueux et permet d'isoler facilement les fractions acides. De plus, les échantillons peuvent être isolés en

quantité suffisante pour permettre des analyses ultérieures. Afin de pouvoir élargir son domaine d'application, une optimisation sur composés modèles polyaromatiques hydroxylés condensés (tri- et tétracycliques) serait à envisager.

L'identification et l'analyse des composés hydroxylés isolés et des distillats bruts ont été menées par spectrométrie de masse, spectroscopies de RMN et IR, enthalpimétrie et dérivation.

Première approche dans l'analyse des structures hydroxylées = le dosage des fonctions OH :

La spectroscopie IR, excellente méthode d'identification des fonctions caractéristiques, est inadaptée au dosage des fonctions OH. Cette conclusion, en accord avec les travaux déjà publiés, est confortée par les résultats obtenus par *dosage enthalpimétrique* et *trifluoroacétylation - RMN du fluor*. Ces deux techniques ont permis une estimation quantitative et, en ce qui concerne la dernière méthode, une détermination des principales structures hydroxylées.

La potentialité de la technique de dérivation nous apparaît importante et mériterait d'être développée. Par exemple, en choisissant judicieusement le réactif de dérivation, la formation quantitative des dérivés pourrait être suivie d'un fractionnement chromatographique en évitant les inconvénients rencontrés avec les structures originales (pertes, adsorptions irréversibles,...) ou d'une analyse en spectrométrie de masse, le groupement introduit augmentant la volatilité et permettant de différencier aisément les dérivés des autres classes chimiques.

Caractérisation globale par spectrométrie de RMN (en solution) :

La RMN ^{1}H permet d'avoir une idée globale sur la distribution des hydrogènes: il ressort des résultats des analyses que les structures présentes dans le goudron sont peu condensées et fortement alkylées. *En RMN ^{13}C,* nous avons utilisé des conditions expérimentales optimales pour une analyse quantitative avec la séquence de "Découplage par créneaux inverses". La séquence DODDRELL s'est avérée adaptée à la détermination des différents carbones Cq, CH, CH_2 et CH_3. Si l'intérêt de *la RMN 2D* est limité dans le cas de notre étude, son utilisation se développe dans l'analyse des produits ex-charbon et ex-pétrole.

Identification des structures individuelles et analyse statistique par spectrométrie de masse:

En spectrométrie de masse par impact électronique bas voltage basse résolution, la décomposition des spectres en trois dimensions (intensité, nombre de carbone et nombre Z) par traitement mathématique permet un classement des différentes séries homologues. Cette technique conduit, malgré la compléxité des échantillons, à une caractérisation des structures selon les distributions des degrés de condensation et d'alkylation. En résolvant "l'isomérie des masses", *la spectrométrie de masse haute résolution* conduit à une caractérisation plus poussée. La méthode originale de traitement mathématique des données, mise au point par Glinzer, permet d'exploiter les informations potentielles apportées par les masses haute résolution; les échantillons sont caractérisés par la distribution des insaturations et l'hétérogénéïté atomique.

Ainsi l'application de méthodes statistiques nous semble être la démarche la plus appropriée à l'étude des mélanges complexes que sont les dérivés du charbon

En ce qui concerne l'aspect quantitatif des analyses de spectrométrie de masse, il faudrait envisager au préalable soit une séparation des structures selon le nombre de cycles aromatiques et/ou le nombre de substituants hydroxyle, soit un étalonnage en fonction des différentes familles de composés. Bien que ce dernier procédé représente un travail long et fastidieux, nous sommes plus favorables à un étalonnage qu'à une séparation chromatographique étant donné les difficultés rencontrées dans ce domaine avec les composés polaires.

Enfin avec **l'analyse des groupes structuraux**, il est possible de corréler les données analytiques disponibles tout en minimisant les erreurs expérimentales et de prévoir les propriétés physico-chimiques des mélanges. Dans notre étude, cette méthode nous a permis de valoriser les informations apportées par la spectrométrie de masse et la spectroscopie de RMN ^{1}H. Des travaux actuellement en cours permettront de la développer et d'intégrer d'autres résultats analytiques.

L'application de l'ensemble de ces techniques -chromatographiques et spectroscopiques - a permis de dégager leurs intérêts et leurs limites dans le cas particulier de l'étude d'un goudron de houille. Il a été notamment souligné la difficulté d'obtenir des données quantitatives: dans la plupart des cas, le terme de "semi-quantitatif" serait plus approprié.

Si nous n'avons pas la prétention d'avoir donné la réponse définitive aux nombreux problèmes posés par l'analyse des liquides ex-charbon, en particulier des structures phénoliques, nous espérons que ce travail suscitera des études futures et que nos remarques et conclusions seront le point de départ vers des améliorations ou adaptations ultérieures.

ANNEXES

ANNEXE 1

SEPARATION CHROMATOGRAPHIQUE DES COMPOSES SATURES

1. Chomatographie liquide haute pression.

Les conditions et l'appareillage utilisé sont les suivants:

- chromatographe = Spectra Physics SP 8000
- détecteur = Réfractomètre Différentiel Waters R 401
- colonnes = trois colonnes en série de 40 cm , ϕ 1/2", Lichrosorb Si60 - 10µm.
- débit = 4 ou 8 ml/mn
- quantité injectée = 300-500 mg dans 2 ml de solvant.

Les solvants de polarité croissante sont introduits dans l'ordre suivant:

1) cyclohexane,
2) dichlorométhane,
3) dichlorométhane:méthanol (70:30)

Les échantillons étudiés (Cyclohexane-Soluble), conservés dans le cyclohexane, sont filtrés sur filtre Millipore 0,45 µm avant injection. Pour chaque analyse, trois déterminations sont effectuées et les fractions sont regroupées. Les fractions recueillies sont évaporées, pesées puis conservées dans le dichlorométhane.

2. Chromatographie FIA.

Le distillat D1 est fractionné selon la norme ASTM D1319-66 T.

Les conditions opératoires sont :

- colonne (figure 1) = gel de silice 100-200 Mesh;
- indicateur fluorescent = gel de silice imprégné d'indicateur (Merck);
- quantité analysée = 1 ml d'échantillon pur;
- élution = désorption par l'isopropanol sous pression d'air comprimé.

Les zones de séparation sont observées sous lumière ultra-violette. La fraction saturée et monoinsaturée est récupérée puis pesée.

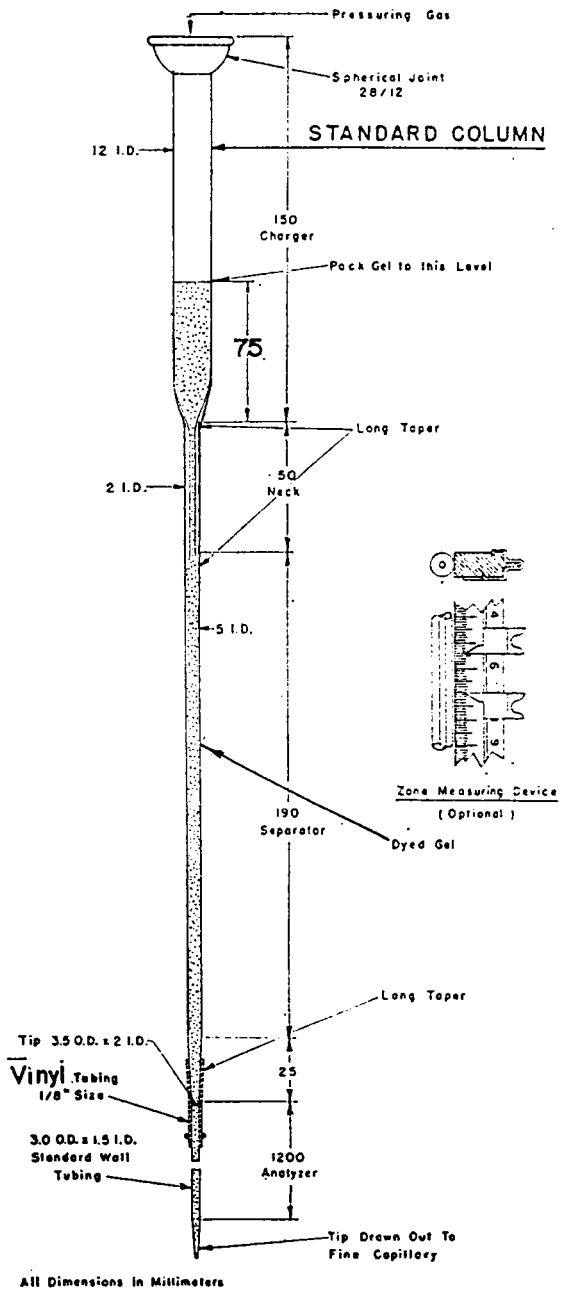


Figure 1. Colonne chromatographique pour la méthode FIA.

ANNEXE 2

SEPARATION DES COMPOSES HYDROXYLES SUR RESINE ECHANGEUSE D'ANIONS

1. Extraction des ArOH sur résine.

L'échantillon (1 g), dissous dans un mélange (60 ml) dichlorométhane:éther éthylique (5:1 en volume), est mis au contact de la résine (9 g pour 18.10^{-3} mole éq. OH^-) dans un erlenmeyer, pendant une demi-heure sous agitation. La fraction non fixée est recueillie après filtration de la résine et lavage par le dichlorométhane jusqu'à obtention d'un éluat incolore (≈ 200 ml de CH_2Cl_2). La résine est ensuite traitée dans l'éther éthylique (≈100 ml) soit par le triméthylchlorosilane (≈18.10^{-3} mole) soit par l'acide chlorhydrique gazeux (≈0,25 mole). La fraction acide est récupérée après filtration et lavage de la résine par le dichlorométhane (≈ 200 ml). Les fractions récupérées après évaporation des solvants sont conservées dans le dichlorométhane à l'abri de la lumière.

2. Contrôle du taux de composés neutres dans les fractions acides : chromatographie en phase vapeur.

La CPV est réalisée sur Intersmat IGC 121 C à détecteur d'ionisation de flamme et injecteur en mode split, sur colonne capillaire C88 SILAR (50 m*0,22 mm) et en programmation de température (t° injecteur et détecteur = 220°C; t° initiale = 70°C (5mn); t° finale = 200°C (20mn); gradient de t° = 5°C/mn).

ANNEXE 3

DOSAGE DES FONCTIONS PHENOLIQUES PAR SPECTROSCOPIE IRTF ET ENTHALPIMETRIE.

1. Spectroscopie IRTF.

Les dosages ont été réalisés à l'Institut für Erdölforschung au moyen d'un spectrophotomètre IRTF Nicolet 60SX :

-résolution = 2 cm^{-1};

-solutions dans le CD_2Cl_2;

-concentrations = de 3 à 12 mg/ml.

2. Dosages enthalpimétriques.

L'échantillon (≈ 0,2 g), dissous dans de l'acétone anhydre, est dosé par une solution de KOH ≈0,8N dans l'isopropanol (la normalité exacte de la solution de KOH est déterminée par dosage avec l'acide acétique). La température est enregistrée au cours du dosage jusqu'à la détection d'une augmentation très nette.

Remarque:

Rappelons que ce dosage nécessite des conditions parfaitement anhydres (échantillon et solvant).

ANNEXE 4

SPECTROSCOPIE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

Les appareils utilisés pour la RMN ^{1}H et ^{13}C sont des spectromètres Bruker WP80 SY (LCSO) et AC80 (laboratoire de l'Institut für Erdölforschung).

Les fréquences de résonance sont:

- proton = 80,13 Mhz,
- carbone 13 = 20,15 Mhz.

Toutes les séquences de pulses utilisées au cours de ce travail sont présentées dans le langage spécifique aux appareils Bruker.

L'appareil utilisé pour la RMN ^{19}F est un spectromètre Jeol GX 270. La fréquence de résonance du fluor est à 254,05 Mhz.

Les conditions opératoires générales à toutes les expériences sont :

* RMN du proton : concentration = 50% en poids; solvant = $CDCl_3$ ou $C_2D_2Cl_4$; référence = TMS (0 ppm); température de la tête d'analyse = 28°C; nombre d'accumulations ≈ 30; pulse 90° = 4,2 µs (LCSO) et 8,3 µs (IFE).

* RMN du carbone 13 : concentration = 30% en poids; solvant = $CDCl_3$ ou $C_2D_2Cl_4$; référence = $CDCl_3$ (77 ppm); température de la tête d'analyse = 28°C; nombre d'accumulations = 500 à 1000; pulse 90° = 9,7 µs (LCSO) et 11,3 µs (IFE); pulse 90° du découpleur = 23,1 µs (LCSO) et 25,7 µs (IFE); agent de relaxation paramagnétique = $Fe(AcAc)_3$ (0,5 M).

1. RMN à une dimension.

1.1. RMN ^{1}H:

1.1-1. acquisition normale:

Le pulse utilisé est de 30°, la fenêtre spectrale de 1200 Hz et le temps de relaxation de 3s.

1.1-2. Séquence de CARR-PURCELL-MEIBOOM-GILL : suppression des protons phénoliques.

1. ZE
2. D1
3. P1:A
4. D2
5. P2 PH2
6. D2
7. LOTO 4, TIMES :C
8. GO =2
9. EXIT

avec D1 (temps de relaxation)= 5s; P1 (pulse ^1H 90°) = 3,5 µs; D2 = 6 ms; P2 (pulse ^1H 180°); PH2 (programme de pulses 180°) = A1 A1 A1 A1 A2 A2 A2 A2; C (nombre de pulses 180°) = 50.

Les autres paramètres sont identiques à ceux d'une acquisition classique.

1.2. RMN ^{13}C.

1.2-1. Mesure des temps de relaxation T1 par la méthode d'"Inversion-Récupération" :

Afin de déterminer la nature et la concentration de l'agent de relaxation les plus efficaces à réduire les intervalles de temps de relaxation, nous avons mesuré les temps T1 des carbones CH et Cq du para-xylène en solution dans le $C_2D_2Cl_4$ en présence de trois relaxants : $Fe(AcAc)_3$, $Cr(AcAc)_3$ et $V(AcAc)_3$.

Les mesures de T1 sont faites par la méthode d'Inversion-Récupération :

```
;  INVREC.AU
; INVERSION-RECOVERY T1 WITH DELAY LIST CYCLING
;   D1 - 180 - VD - 90 - FID

1 ZE
2 WR #1          ;PREPARE A SET OF ZEROED DISK FILES
3 IF #1
4 LO TO 2 TIMES X        ;X = NO. OF FILES = NE
5 RF #1.001      ;RESET FILE EXTENSION, BEGIN CYCLE
6 RE #1          ;READ CURRENT FID
7 D1             ;RELAXATION DELAY FOR EQUILIBRIUM
8 P2             ;180 DEG PULSE
9 VD             ;VARIABLE DELAY (TAKEN FROM CURRENT 'VD' LIST)
10 GO=7          ;ACQUIRE DATA AFTER 90 DEG PULSE, LOOP TO 7
11 WR #1         ;STORE CURRENT FID
12 IF #1         ;INCREMENT FILE EXTENSION
13 IN=6          ;LOOP TO 6 AND INCREMENT VD LIST POINTER
14 LO TO 5 TIMES C       ;REPEAT CYCLE THROUGH DELAY LIST
                         ;C IS DEFINED IN VC LIST
15 EXIT

;PROGRAM REQUESTS FILENAME FOR FIDS
;NE DEFINES THE NUMBER OF TAU VALUES IN THE VD LIST, THE NUMBER
;OF FIDS STORED.
;THE CURRENT VD LIST MUST CONTAIN THE SET OF RECOVERY DELAYS
;TO BE USED (IN ANY ORDER).
;D1 = 5*T1
;P2 = 180 PULSE (CONSTANT PHASE)
;RD=0, PW= 90 PULSE (USE @P PHASE CONTROL)
;NS = MULTIPLE OF 8, DS=0
;CURRENT VC LIST MUST CONTAIN AN ENTRY WHICH DEFINES THE NUMBER
;OF CYCLES TO BE MADE THROUGH THE VD LIST FOR LONG-TERM AVERAGING.
```

Les temps sont calculés par régression logarithmique à trois paramètres à l'aide d'un logiciel Bruker :

$It = A3 + A2.\exp(-t/T1)$

avec It : intensité du signal pour un délai de temps t.

1.2-2. Séquence "Découplage par Créneaux Inverses" :

1. ZE
2. D1 BB DO S1
3. P1 :A
4. 60 *2 BB
5. DO
6. EXIT

avec D1 = 10s; S1 (puissance du découpleur) = 10H; P1 (pulse ^{13}C 30°) = 2,9µs; BB = découpleur large bande; DO = découpleur en attente.

1.2-3. Séquence DODDRELL :

```
1. RC PR            lecture des paramètres sur disque
2.I F PR            incrémentation du n° de fichier PR
3. ZE
4. D1 S1 DO
5. P1:A
6. D2
7. (P2 :A)(P3 PH3 ):D
8. D2 S2
9. GO=4 BB
10. WR DODDRELL     écriture du spectre sur disque
11. IF DODDRELL     incrémentation du n° du fichier DODDRELL
12. D2 DO
13. EXIT
```

avec D1 = 30s; P1 = pulse 90° ^{13}C; P3 = pulse 180° ^{1}H; D2 = 0,0039s; P2 = pulse 180° ^{13}C; S1 = 0H; S2 = 10H; PH3 (programme de phase ^{1}H) = B0.

Les paramètres, préalablement stockés sur disque sous les noms de fichier PR.001 et PR.002, permettent l'acquisition automatique des deux spectres (DODDRELL 1 et DODDRELL 2). Ces derniers, stockés sous les noms de DODDRELL.001 et DODDRELL.002, seront additionés puis soustraits manuellement sur l'ordinateur.

1.3. RMN ^{19}F - Trifluoroacétylation.

Trifluoroacétylation:

L'échantillon ($2,5.10^{-3}$ moles) et un mélange de pyridine (3.10^{-3} moles) et de diméthylaminopyridine (1.10^{-3} moles), dissous dans du tétrahydrofuranne (4 ml) sont portés à -40°C (à l'aide de méthanol refroidi). La réaction de trifluoroacétylation est obtenue par dégagement d'un excès de chlorure de trifluoroacétyle (formé à partir d'acide trifluoroacétique et de chlorure de benzoyle) dans la solution. Celle-ci est ensuite filtrée par prélèvement au moyen d'une pipette pasteur sur du coton et conservée sous azote.

RMN ^{19}F:

Les différents paramètres expérimentaux sont :

fenêtre spectrale = 10000 Hz; pulse 30° = 8µs; temps de relaxation = 2s; référence = $CFCl_2CFCl_2$ (0ppm); nombre d'accumulations ≈ 60.

2. RMN à deux dimensions.

2.1. Séquence COSY (Corrélation homonucléaire).

La séquence et le programme correspondant sont :

```
;  COSY.AU
; HOMONUCLEAR SHIFT-CORRELATED 2-D NMR (JEENER)
; W.P.AUE, E.BARTHOLDI, R.R.ERNST, J.CHEM.PHYS. 64, 2229 (1976)
; K.NAGAYAMA ET AL, J.MAGN.RES. 40, 321 (1980)

;  D1 - 90 - D0 - 90 OR 45 - FID

; SYMMETRIC MATRIX WITH SHIFTS AND COUPLINGS IN F1, F2
; OFF-DIAGONAL PEAKS CORRELATE SPINS WHICH SHARE A
; SCALAR COUPLING J.

1 ZE
2 D1              ;RELAXATION
3 P1 PH1          ;90 DEG EXCITATION PULSE
4 D0              ;EVOLUTION OF SHIFTS AND COUPLINGS
5 P2 PH2          ;MIXING PULSE, 90 OR 45 DEG
6 GO=2            ;ACQUIRE FID
7 WR #1           ;STORE FID
8 IF #1           ;INCREMENT FILE NUMBER
9 IN=1            ;INCREMENT D0 AND LOOP FOR NEXT EXPER.
10 EXIT

PH1=A0 A0 A0 A0 A1 A1 A1 A1      ;PHASE PROGRAMS CANCEL AXIAL
    A2 A2 A2 A2 A3 A3 A3 A3      ;PEAKS (SCANS 1-2), SELECT N-TYPE
                                 ;PEAKS (SCANS 3-4), SUPPRESS F2
PH2=A0 A2 A1 A3 A1 A3 A2 A0      ;QUAD IMAGES (SCANS 5-8), AND CANCEL
    A1 A3 A2 A0 A2 A0 A3 A1      ;ARTEFACTS FROM P1 (SCANS 9-16).

;PROGRAM REQUESTS FILENAME WITH .SER EXTENSION
;NE DEFINES NUMBER OF FIDS = TD1
;USE QP, NS = 4,8, OR 16 (COMPLETE PHASE CYCLE)
;DS = 2 OR 4
;RD=PW=0
;D1 = 1-5*T1
;P1 = 90 DEG
;P2 = 90 DEG FOR MAX. SENSITIVITY
;   = 45 DEG FOR MINIMAL DIAGONAL (GOOD FOR TIGHT AB SYSTEMS)
;        AND 'TILTED' CORREL. PEAKS (SIGNS OF COUPLINGS).
;D0 = 3E-6 INITIAL DELAY
;IN = 0.5/SW1 = 2*DW
;NDO = 1
;I2D = 1, SW1=SW/2

;CHOOSE SW AND SI SO THAT HZ/PT = CA. 2-6 HZ
;TYPICALLY USE TD = SI, NO ZERO-FILLING IN F2
;              NE = SI/4, ZERO-FILL IN F1
;MATRIX CAN BE SYMMETRIZED ABOUT DIAGONAL
```

avec D1 = 5s; NS (nombre d'accumulations par interférogramme) = 24;

Domaine f1 : TD1 (taille du domaine f1) = 128 points ; zéro filling à 512 points; fenêtre d'apodisation = sinus-bell squared; largeur spectrale = 1200 Hz; NE(nombre de FID) = 128;

Domaine f2 : TD2 = 1K; fenêtre d'apodisation = sinus-bell squared ; largeur spectrale = 1200 Hz.

2.2. Séquence XH Corr (Corrélation hétéronucléaire).

La séquence et le programme sont :

```
;  XHCORR.AU
; HETERONUC. SHIFT-CORRELATED 2-D NMR
; USING POLARIZATION TRANSFER FROM 1H TO X VIA J(XH).
; A.BAX & G.MORRIS, J.MAGN.RES. 42, 501 (81)

;  1H: D0 - 90 - D0 -    - D0 - D3 - 90         BB
;   X: D1           -180-           90 - D4 - FID

; F2 DOMAIN: BB DEC. X-NUCLEUS SPECTRUM
; F1 DOMAIN: X-NUCLEUS DECOUPLED 1H SPECTRUM WITH J(HH)
; J(XH) MUST BE > 1/T2

1 ZE
2 D1 D0 S1          ;1H RELAXATION, SET DEC. FOR PULSING
3 P1:D PH1          ;90 DEG 1H PULSE
4 D0                ;EVOLUTION OF 1H SHIFTS AND COUPLINGS
5 P4 PH4            ;180 DEG X PULSE TO DECOUPLE X FROM 1H
6 D0                ;FURTHER EVOLUTION
7 D3                ;WAIT FOR OPTIMUM POLARIZATION OF X-H
                    ;  1H DOUBLET
8 P1:D PH2  P3 PH3        ;90 DEG 1H PULSE COMPLETES POLAR.
                          ; TRANSFER, 90 DEG X PULSE CREATES
                    ;DETECTABLE X,Y-MAGN.
9 D4 S2             ;WAIT FOR ANTI-PHASE X-NUCLEUS MULTIPLETS
                    ;  TO REPHASE
10 GO=2 PH6 BB      ;ACQUIRE BB DEC. X-NUCLEUS FID, MODULATED BY
                    ;1H SHIFTS AND J(HH).
11 D4 D0            ;GATE DEC. OFF
12 WR #1            ;STORE FID
13 IF #1            ;INCREMENT FILE NUMBER
14 IN=1             ;INCREMENT D0, LOOP FOR NEXT EXPER.
15 EXIT

PH1=B0                              ;SCANS 1-2 SUPPRESS AXIAL PEAKS
PH2=B0 B2 B1 B3                     ;SCANS 3-4 FOR F1 QUAD
PH3=A0 A0 A0 A0 A0 A0 A0 A0         ;SCANS 5-8 REVERSE PHASE OF 180-X
    A1 A1 A1 A1 A1 A1 A1 A1         ;FURTHER QP CYCLING
    A2 A2 A2 A2 A2 A2 A2 A2
    A3 A3 A3 A3 A3 A3 A3 A3

PH4=A0 A0 A0 A0 A2 A2 A2 A2

PH6=R0 R2 R1 R3 R0 R2 R1 R3
    R1 R3 R2 R0 R1 R3 R2 R0
    R2 R0 R3 R1 R2 R0 R3 R1
    R3 R1 R0 R2 R3 R1 R0 R2

;NS=4*N

;PROGRAM REQUESTS FID FILENAME WITH .SER EXTENSION
;NE DEFINES THE NUMBER OF EXPERIMENTS =TD1 FOR 1H
;D1 = 1-5*T1 FOR 1H
;S1 = 0H, MAX. POWER FOR PULSING
;S2 = NORMAL POWER FOR GOOD DECOUPLING (MOD=0 OR 1 CAN BE USED)
;D0 = 3E-6 INITIAL DELAY
;P1 = 90 DEG 1H PULSE
;P3,P4 = 90,180 X PULSE
;D3 = 0.5/J(XH) FOR MAX. POLARIZATION TRANSFER
;D4 = 0.25/J(XH) TO OBSERVE ALL MULTIPLICITIES
;   = 0.5/J(XH) TO OBSERVE XH DOUBLET MULTIP. ONLY
;RD=PW=0
;NDO = 2
;IN = 0.25/SW1,   SW1=0.5*(1H SHIFT RANGE)
```

avec D1 = 5s; S1 = 0H; S2 = 10H; NS = 320;

Domaine f1 : TD1 = 256 points ; zéro filling 512 points; fenêtre d'apodisation trapézoïdale ; largeur spectrale = 1000 Hz; NE =256

Domaine f2 : TD2 =1K ;fenêtre d'apodisation trapézoïdale; largeur spectrale = 5000 Hz.

2.3. Séquence J-résolue hétéronucléaire.

La séquence et le programme sont :

```
; HETERONUC. J-RESOLVED 2-D NMR
; USING THE GATED DECOUPLING TECHNIQUE

;  1H: BB-------------DO---------BB
;   X: D1 - 90 - DO - 180 - DO - FID

; F2 DOMAIN: X-NUCLEUS CHEMICAL SHIFTS
; F1 DOMAIN: 1/2 THE X-H J-COUPLINGS

1 ZE
2 D1 BB S1        ;RELAXATION, LOW-POWER DEC. FOR NOE
3 D2 S2           ;SWITCH TO HIGHER POWER FOR GOOD DEC.
4 P1 PH1          ;90 DEG X PULSE
5 DO              ;FIRST HALF OF EVOLUTION FOR CHEM. SHIFTS
6 P2 PH2 DO       ;180 DEG X PULSE, GATE DEC. OFF
7 DO              ;REFOCUS SHIFTS AND LET J(XH) EVOLVE
8 GO=2 BB         ;ACQUIRE FID WITH BB DEC.
9 D2 BB S1        ;TURN DOWN DEC. POWER
10 WR #1          ;STORE FID
11 IF #1          ;INCREMENT FILE NUMBER
12 IN=1           ;INCREMENT DO AND LOOP FOR NEXT EXPER.
13 D2 DO


14 EXIT           ;EXIT WITH DEC. GATED OFF

PH1=A0 A0 A0 A0 A1 A1 A1 A1      ;EXORCYCLE AND QP
    A2 A2 A2 A2 A3 A3 A3 A3

PH2=A0 A2 A1 A3 A1 A3 A2 A0
    A1 A3 A2 A0 A2 A0 A3 A1

;PROGRAM REQUESTS FILENAME WITH .SER EXTENSION
;NE DEFINES THE NO. OF FIDS
;RD=PW=0
;USE QP, NS CAN BE 4, 8, OR 16 (COMPLETE PHASE CYCLE)
;DS = 2 OR 4
;D1 = 1-5*T1 FOR X-NUCLEUS, S1 SHOULD BE SUFFICIENT TO HOLD NOE
;D2 = 5 MSEC, S2 SHOULD BE FOR OPTIMAL DECOUPLING TO INSURE
; MINIMAL LOSS OF TRANSVERSE MAGNETIZATION DURING EVOLUTION.
;P1,P2 = 90,180 DEG X PULSE
;DO = 3E-6 INITIAL DELAY
;IN = 0.25/SW1
;SW1 = CA. 0.8*(LARGEST J) FOR NO FOLDING OF QUARTETS
;NDO = 2

;NO TILT NECESSARY
```

avec D1 = 30s; S2 = 10H; NS = 64;

Domaine f1 : TD1 =64 points; zéro filling à 512 points; fenêtre d'apodisation = gaussienne (LB= -1); largeur spectrale = 120 Hz; NE =64;

Domaine f2 : TD2 = 2K; fenêtre d'apodisation = sinus-bell shifted ($\pi/4$); largeur spectrale = 5000 Hz

ANNEXE 5

SPECTROMETRIE DE MASSE PAR IMPACT ELECTRONIQUE

Les spectres de masse ont été réalisés :

- au Service de Recherches Lorraine de CdF Chimie -Mariénau - par Monsieur Lauer au moyen d'un spectromètre de masse MAT CH4;

- à l'Institut für Erdölforschung -Clausthal-Zellerfeld (RFA)- dans le Service du Professeur Severin sur un spectromètre de masse KRATOS MS-50. L'acquisition et le traitement des données sont réalisés au moyen d'un ordinateur Data General Eclipse.

1. Couplage CPV-SM (IFE).

Les analyses par couplage CPV-SM sont réalisées au moyen:

- d'un chromatographe Carlo Erba :

*colonne capillaire= CHROMPACK CPSIL5 (méthylsilicone) [ϕ intérieur :0,32 mm, longueur :25 m];

*gradient de température= t° initiale:40°C(15 mn); t° finale:300°C(10 mn); gradient:4°/mn;

*gaz vecteur= Hélium (0,9 bar);

*injection = "on column";

- du spectromètre KRATOS MS-50 : potentiel d'ionisation = 70 ev; température de la source ionisante = 100°C; température d'admission = 200°C; pression dans la source = 7.10^{-6} torr; pression dans l'analyseur = 4.10^{-8} torr.

L'acquisition du chromatogramme est faite à 3 sec/decade à une résolution de 2500.

2. Spectrométrie bas voltage (IFE).

Les conditions opératoires sont :

potentiel d'ionisation ≈ 10 ev (1% de fragmentation du xylène); température de la source ionisante = 250°C; température d'admission = 300°C; pression dans la source = 5.10^{-6} torr; pression dans l'analyseur = 4.10^{-8} torr.

Les échantillons sont introduits soit par le système AGHIS (température du système = 300°C; pression dans le système =3.10^{-2} atm), soit par la canne d'introduction directe (programmation de température =40 à 250°C)

2.1. SM bas voltage - basse résolution :

Les paramètres expérimentaux sont :
-résolution = 3000;
-vitesse d'acquisition = 10 sec/decade;
-calibration en masse = avec un perfluorokérosène.

2.2. SM bas voltage - haute résolution :

Les paramètres expérimentaux sont :
-résolution = 40000;
-vitesse d'acquisition = 1000 sec/decade;
-calibration en masse = avec un mélange d'hydrocarbures halogénés (tableau 1).

Composés	*Formules*	*Masses nominales*
Pyrrole	C_4H_5N	67
Fluorobenzène	C_6H_5F	96
Chlorobenzène	C_6H_5Cl	112
Chlorofluorobenzène	C_6H_4ClF	130
Dichlorobenzène	$C_6H_4Cl_2$	146
Bromobenzène	C_6H_5Br	156
Chloronaphtalène	$C_{10}H_7Cl$	162
Bromophénol	C_6H_5OBr	172
Trichlorobenzène	$C_6H_3Cl_3$	180
Bromochlorobenzène	C_6H_4BrCl	190
Bromonaphtalène	$C_{10}H_7Br$	206
Iodotoluène	C_7H_7I	218
Bromodichlorobenzène	$C_6H_3BrCl_2$	224
Chloroiodobenzène	C_6H_4ClI	238
Dibromofluorobenzène	$C_6H_3Br_2F$	252
Octafluoronaphtalène	$C_{10}F_8$	272
Bromoiodobenzène	C_6H_4BrI	282
Dibromotétrafluoro-benzène	$C_6F_4Br_2$	306
Decafluorobiphényle	$C_{12}F_{10}$	334
Diiodotétrafluorobenzène	$C_6F_4I_2$	402
Dibromooctafluoro-biphényle	$C_{12}Br_2F_8$	454
Hexabromobenzène	C_6Br_6	546
Tétraiodothiophène	C_4I_4S	588

Tableau 1. Composés de calibration haute résolution.

RESUME :

Dans le cadre de l'étude d'un goudron de pyrolyse basse température du charbon, échantillon industriel riche en composés aromatiques hydroxylés, diverses techniques analytiques ont été mises en oeuvre et, notre attention a porté tout particulièrement sur la séparation des composés phénoliques :

* le fractionnement primaire au moyen d'un appareil de distillation, le DISTACT;
* la séparation sur résine échangeuse d'anions avec récupération quasi quantitative des fractions acides en milieu non aqueux;
* l'identification et la détermination des fonctions hydroxyle par spectroscopie IRTF, dosage enthalpimétrique et par trifluoroacétylation suivi de la RMN 19F;
* l'analyse par la spectroscopie de RMN 1D (1H et 13C) et 2D;
* l'analyse par spectrométrie de masse à impact électronique :
  - couplage CPV - SM;
  - bas voltage - basse résolution;
  - bas voltage - haute résolution.

Enfin, l'application de la méthode d'analyse des groupes structuraux a permis de faire le bilan des principaux résultats obtenus.

MOTS CLES :

Goudron de pyrolyse
Composés aromatiques hydroxylés
Séparation par échange anionique
Spectroscopies IRTF et RMN 1H, 13C et 19F
Spectrométrie de masse
Analyse des groupes structuraux