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

présentée à

L'UNIVERSITE DE METZ

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ

MENTION CHIMIE-MOLECULAIRE

PAR

ALULA Makita Kangato

Ingenieur Industriel I.S.I.B

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE METZ
N° INV 19880165
Cote S/M3 88/8
Loc Magasin

ETUDE ANALYTIQUE DES BRAIS DE PYROLYSE DU CHARBON ET DU PETROLE.

Caractérisation - Comportement thermique

Soutenue le 13 septembre 1988 devant la commission d'examen :

EXAMINATEURS:

Madame	D. CAGNIANT	:	Professeur à l'Université de Metz
MM.	R. CYPRES	:	Professeur à l'Université Libre de Bruxelles - BELGIQUE
	D. NICOLE	:	Professeur à l'Université de NANCY I
	J.N. ROUZAUD	:	Chargé de Recherches CRSOCI-CNRS ORLEANS

Membres invités rapporteurs:

MM.	J.V. WEBER	:	Maître de Conférence à l'Université de Metz
	E. YAX	:	Directeur du Centre de Pyrolyse de MARIENAU.

UNIVERSITE DE METZ

Administrateur Provisoire: P. FERRARI

U.E.R. "SCIENCES EXACTES ET NATURELLES"

Directeur : M. BONN Michel

PROFESSEURS :

Mathématiques

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

Physique-Electronique

M. BARO Raymond (IUT)
M. BRETONNET Jean-Louis (IUT)
M. CARABATOS-NEDELEC Constantin (IUT)
M. CERTIER Michel (IUT)
M. CHARLIER Alphonse
M. DURAND Dominique
M. ESLING Claude (IUT)
M. HEIZMAN Jean Julien (IUT)
M. HOCQUART Roger
M. KLEIM Roland (IUT)
M. KUGEL Godefroy
M. LEPLEY Bernard
M. LONCHAMP Jean-Pierre
M. MUTEL Bernard (IUT)
M. STEBE Bernard
M. TAVARD Claude
M. UZAN Edmond

Informatique

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

Mécanique

M. BERVEILLER Marcel (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

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Carbochimie et Synthèse organique de l'Université de Metz sous la direction de Madame le Professeur D. CAGNIANT. Qu'il me soit permis de lui exprimer toute ma reconnaissance pour son accueil, sa confiance, ses conseils et pour le temps qu'elle a consacré à l'élaboration et à la réalisation de ce travail.

Ce travail a été réalisé grâce à l'apport financier du Groupement Scientifique du GRECO-Hydroconversion et Pyrolyse du charbon (CNRS). Qu'il me soit permis de remercier ici son Directeur Monsieur H. CHARCOSSET pour sa confiance.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur R. CYPRES de l'Université Libre de Bruxelles de l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger ce travail.

Le traitement thermique des brais a été réalisé avec l'aide de Monsieur le Professeur D. NICOLE, qui a mis son appareil à notre disposition, je lui exprime toute ma gratitude pour sa sympathie et le remercie d'avoir accepté de juger ce travail.

L'analyse microtexturale de cokes de brais a été effectuée en collaboration avec Monsieur J.N. ROUZAUD, chargé de recherches au CNRS à Orléans (CRSOCI). Je lui suis très reconnaissant de m'avoir ouvert aux techniques microscopiques, sa disponibilité m'a beaucoup aidé, je le remercie de son apport et de sa présence dans ce jury.

Que Monsieur E. YAX, Directeur du Centre de Pyrolyse de Marienau (CPM), partenaire Industriel du GRECO au sein du GS-Pyrolyse et Hydroconversion du charbon, trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour ses encouragements, ses critiques et sa confiance. J'associe à mes remerciements, les ingénieurs du CPM, Messieurs BERTAU, SOUFFREY et LOREK, pour les fructueuses discussions que nous avons eus et l'attention qu'ils m'ont accordée tout au long de ce travail.

Qu'il me soit permis de remercier Monsieur J.V. WEBER, Maitre de conférences à l'université de Metz, pour ses conseils et l'attention qu'il m'a accordée au cours de ce travail. Je lui exprime toute ma gratitude pour son jugement et sa présence dans ce jury.

Je ne saurais oublier d'adresser mes sincères remerciements tout particulièrement à Monsieur J.C. LAUER, Chef du service analytique de la société NORSOLOR ainsi qu'à tout le personnel de son service notamment Messieurs DAUBENFELD, MALAISE, MULLER, VOGEL et madame DOBRAVC pour leur accueil et sympathie.

Mes remerciements s'adressent également à tous les membres du laboratoire, notamment à Mesdames M. WANIOWSKY, V. PODDIG et messieurs G. GUARATO et V. ADAM pour leur assistance technique, sans oublier la secrétaire Madame F. WUNSCH.

Que mes camarades chercheurs trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour leur sympathies et amitiés.

Ce travail n'aurait pu être achévé sans le soutien moral de ma famille et en particulier, de mon épouse. Je suis heureux de lui témoigner ici toute mon affection.
Que mes filles ROMY et JESSICA voient en cette thèse l'aboutissement des sacrifices que nous avons consenti ensemble.

" **Making the best of a bad situation** "

Millie Jackson, 1985.

A la mémoire de

Ma Mère Emilie Victorine Alula,

Mes grands parents Koloni Marie et Alula Isaloangi.

A mes filles Medi (Romy) et Mpemba (Jessica) Alula

et leur maman Nsingi Mayinga (Victorine)

A ma famile et à mes amis.

Présentation du sujet.

Si on entend par "Pyrolyse" toute réaction où intervient une décomposition thermique du charbon, on conçoit que la pyrolyse joue un rôle fondamental dans tous les procédés de conversion du charbon. D'autre part si on restreint le terme pyrolyse à son usage le plus courant de procédé de carbonisation, la valorisation des produits issus de la pyrolyse, en particulier des brais, qu'ils soient de haute ou basse température, présente un enjeu économique important et peut-être le point de départ de développement de nouveaux matériaux carbonés.

La connaissance approfondie de la structure chimique et physicochimique des brais d'une part, l'influence de cette structure sur leur comportement au cours des divers traitements destinés à en améliorer la valeur d'usage d'autre part, constituent les objectifs de notre étude.

Les résultats obtenus nous permettent de présenter une méthode d'analyse adaptée à la caractérisation rapide des brais de pyrolyse du charbon et du pétrole.

Quatre familles chimiques ont pu être distinguées. Nous avons montré leur interaction, au cours des divers traitements thermiques à 300-400 et 450°C d'une part, à 1000°C d'autre part, leur influence sur la microtexture des cokes obtenus et le rôle solvolysant ou réticulant de certaines d'entre-elles.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

1. EVOLUTION DES PROCEDES DE VALORISATION DU CHARBON..... 1

2. LA PYROLYSE DU CHARBON..... 1

3. PRINCIPALES UTILISATIONS DES BRAIS..... 4

3.1. Obtention des brais 4

3.2. Principales utilisations des brais..... 5

BIBLIOGRAPHIE..... 7

A. MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA CARACTERISATION DES BRAIS

INTRODUCTION

1. CARACTERISATION DES BRAIS SUR LE PLAN INDUSTRIEL..... 8

2. LES QUINOLEINES INSOLUBLES (QI)..... 10

2.1. Origine..... 10

2.2. Rôle du QI primaire dans la qualification des brais..... 11

2.3. Rôle du QI primaire lors de la carbonisaation des brais..... 12

3. LA MESOPHASE..... 12

3.1. Paramétres influençant la formation de la mésophase..... 16

3.2. Influence du QI primaire sur la formation de la mésophase..... 17

3.3. Méthodes de modification des propriétés des QI: -Alkylation et Hydrogénation 19

4. CONSTITUTION CHIMIQUE DES BRAIS: METHODES D'ETUDES AU STADE LABORATOIRE..... 21

1°. Fractionnement primaire..... 22

2°. Fractionnement secondaire..... 24

3°. Caractérisation structurale: méthodes spectroscopiques et autres 25

BIBLIOGRAPHIE..... 26

B. CARACTERISATION DE BRAIS DE PYROLYSE HAUTE ET BASSE TEMPERATURE.

PARTIE I

MISE AU POINT DE LA CHROMATOGRAPHIE PAR ELUTION SEQUENTIELLE PAR EXTROGRAPHIE.

INTRODUCTION.

1. ORIGINES DES ECHANTILLONS ETUDIES..... 32

2. FRACTIONNEMENT PRIMAIRE..... 34

2.1. Extraction aux solvants sélectifs..... 34

2.2. Essai de fractionnement d'un échantillon de brai adsorbé sur alumine par extraction au Soxhlet..... 37

2.3. Mise au point de la chromatographie par élution séquentielle par extrographie en mode HPLC 39
2.4. Mode opératoire de l'extrographie 40
2.5. Optimisation de la méthode 41
3. APPLICATION DE L'EXTROGRAPHIE A LA CARACTERISATION DES BRAIS 45
4. CARACTERISATION DES STRUCTURES 46
4.1. Apport de la chromatographie gazeuse sur colonne capillaire 48
4.2. Fractionnement secondaire par HPLC sur silice et sur aminosilane 51
4.3. Apport de la chromatographie de perméation de gel 58
4.4. Apport de la spectrométrie de masse 62
4.5. Analyses centésimales et masse molaires moyennes 66
5. CONCLUSION 69
BIBLIOGRAPHIE 71

PARTIE II

CHAPITRE I:

INTRODUCTION A L'ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE ET A L'ANALYSE CALORIMETRIQUE DIFFERENTIELLE (Differential Scanning Calorimetry)

INTRODUCTION A LA THERMOANALYSE 72
1. APPORT DE L'ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE 73
2. APPLICATION DE L'ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE A L'ETUDE DES CHARBONS ET DES BRAIS 75
3. APPLICATION DE LA DSC A L'ETUDE DES CHARBONS ET DES BRAIS 76
4. REALISATION EXPERIMENTALE 77
5. RESULTATS EXPERIMENTAUX 78
5.1. Résultats de l'ATG 78
5.2. Analyse des résultats 81
5.3. Résultats de la DSC 85
6. CONCLUSION 89

Chapitre II

ETUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE DES BRAIS ET DE LEURS FRACTIONS OBTENUES PAR EXTROGRAPHIE.

INTRODUCTION 90
1. TRAITEMENT THERMIQUE 91
1.1. Réalisation expérimentale 91

1.2. Expérience 92
1.3. Le contrôle de la réaction 92
2. RESULTATS EXPERIMENTAUX 93
2.1. Détermination de la teneur en huiles, asphaltènes , carbènes et carboïdes dans les brais initiaux en fonction de la température 93
2.2. Variation du % de conversion dans le toluène lors du traitement thermique 95
2.3. Discussion des spectres IR 97
2.4. Etude du comportement thermique des mélanges des fractions 102
2.5. Influence de l'addition de F1 au brai BT initial 104
2.6. Interprétation des résultats 106
3. CONCLUSION 110
BIBLIOGRAPHIE 111

PARTIE III

ANALYSES MICROTEXTURALES DES COKES DE PYROLYSE DES BRAIS ET DE LEURS FRACTIONS OBTENUES PAR EXTROGRAPHIE

INTRODUCTION 114
1. LES TECHNIQUES UTILISEES DANS L'ANALYSE MICROTEXTURALE 115
2. HISTOGRAMME DE CLASSES DE TAILLE D'ORIENTATION MOLECULAIRE 118
3. INTERPRETATION DES MODIFICATIONS MICROTEXTURALES OBSERVEES AU COURS DE LA PYROLYSE DES CHARBONS 120
4. ANALYSE MICROTEXTURALE DES COKES OBTENUS A PARTIR DES BRAIS ET DE LEURS FRACTIONS D'EXTROGRAPHIE 121
4.1. Echantillons étudiés 121
4.2. Résultats 123
4.2.1. Analyse microtexturale des cokes de brais globaux 123
1) Examen en MET 126
2) Examen en microscopie optique (M.O.) 129
4.2.2. Analyses des cokes issus des fractions d'extrographie 132
4.2.3. Cas des mélanges des fractions d'extrographie 133
A) Cas du mélange des fractions F1et F2 133
B) Cas du mélange des fractions F1 et F3 133
4.2.4. Estimation de la classe moyenne des fractions F1 et F4 133
5. CONCLUSION 135

BIBLIOGRAPHIE 136
CONCLUSION GENERALE 138
ANNEXES 142
Liste des figures 154
Liste des tableaux 157

INTRODUCTION

Références bibliographique page 7

1. EVOLUTION DES PROCEDES DE VALORISATION DU CHARBON.

Le charbon, la plus importante source d'énergie et de matière première pour l'industrie chimique au début du siècle, fut remplacé progressivement par le pétrole et le gaz naturel à partir des années 50. Depuis 1973, l'augmentation du prix du pétrole et l'incertitude dans son approvisionnement ont provoqué un regain d'intérêt sur le charbon qui a l'avantage d'être plus abondant et mieux réparti mondialement que les autres sources d'énergies.

Ainsi d'après les estimations actuelles, les ressources connues du charbon et des lignites représentent environ 240 années de consommation contre 50 à 40 pour le pétrole et les gaz naturels respectivement. (1-2)

La combustion, principale utilisation du charbon, permet de couvrir près de 40 % de la demande énergétique .(3)

A part la **carbonisation** (cokéfaction), les autres voies d'utilisation du charbon, **hydroliquéfaction et gazéification**, n'ont pas dépassé, à l'heure actuelle, le stade pilote, exception faite de la transformation en carburants par le procédé Fischer-Tropsch, seul pratiqué à l'échelle industrielle en Afrique du Sud.

Compte tenu de l'évolution de la sidérurgie au cours de la dernière décennie, l'orientation de la pyrolyse du charbon est actuellement envisagée vers une production accrue de matières volatiles au détriment de la production de coke sidérurgique.

On voit se dessiner une double évolution des procédés de carbonisation, d'une part diversification de la pâte à coke (PAC) (copyrolyse, mélange de charbons, possibilité d'utilisation de charbons de pauvres qualités cokéfiantes), d'autre part diversification des conditions de la pyrolyse, tendant à la fabrication de cokes à valeur d'usage définie et à l'accroissement des rendements en matières volatiles (coproduits), ce qui pose le problème de leur valorisation.

2. LA PYROLYSE DU CHARBON.

Tous les procédés de conversion du charbon, que ce soit la combustion , (l'hydro)pyrolyse, (l'hydro)gazéification, la carbonisation ou la liquéfaction, sont réalisés à des températures élevées et passent par une étape de "pyrolyse".

Le terme "pyrolyse" vient du grec: π υ ρ (gen: π υ ρ ο σ): feu et λ υ ε ι υ (nom: λ υ σ ι σ): perte. *Ainsi, "pyrolyse" veut dire décomposition dûe à une exposition à haute température.*

Cette décompositon entraine la "dismutation" du charbon en une fraction riche en hydrogène, composée des matières volatiles (gaz et goudrons), et un résidu solide riche en

carbone, le coke ou le semi-coke. Selon le procédé de conversion utilisé, et/ou le type de réacteur, une distinction doit être faite entre la pyrolyse lente (1°K/sec) ou rapide (1000°K/sec)(flash pyrolyse), la pyrolyse haute température(HT)(900-1300°C) ou basse température (BT) (400-700°C) et, selon l'atmosphère, la pyrolyse et l'hydropyrolyse.

Les conditions de la pyrolyse d'une part, les facteurs liés à la constitution du charbon(rang, composition macérale, granulométrie) d'autre part, influent sur la quantité et la qualité des goudrons et brais, de même que sur celles des cokes.

La figure 1 donne un exemple de bilans matières de cokéfaction haute (900-1300 °C) et basse température(600-700 °C) exprimés en pourcentage de charbon sec. (4)

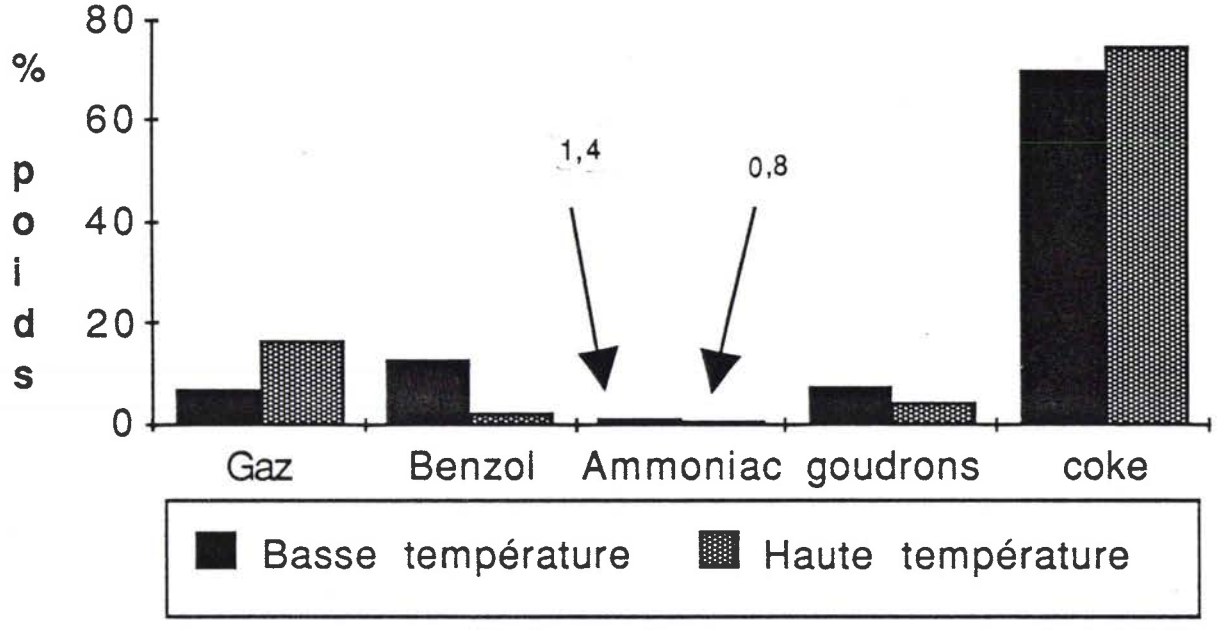


Figure 1: Pourcentage de produits de carbonisation haute et basse (% en poids)

Note: La production industrielle des goudrons HT s'élève à 17-18MT au plan mondial et 0,6 MT pour la France. Quant aux goudrons BT ils n'en sont qu'au stade de développement (~ 3,2 MT au niveau mondial).

La pyrolyse du charbon représente une succession de phénomènes très complexes au cours desquels il se produit des changements tant physiques que chimiques dont les mécanismes sont loin d'être connus et qui ont fait l'objet de nombreuses publications dont nous citons les principales parmi les plus récentes. (5-10).

Les réactions ayant lieu lors de la pyrolyse du charbon sont illustrées sur la figure 2.(11)

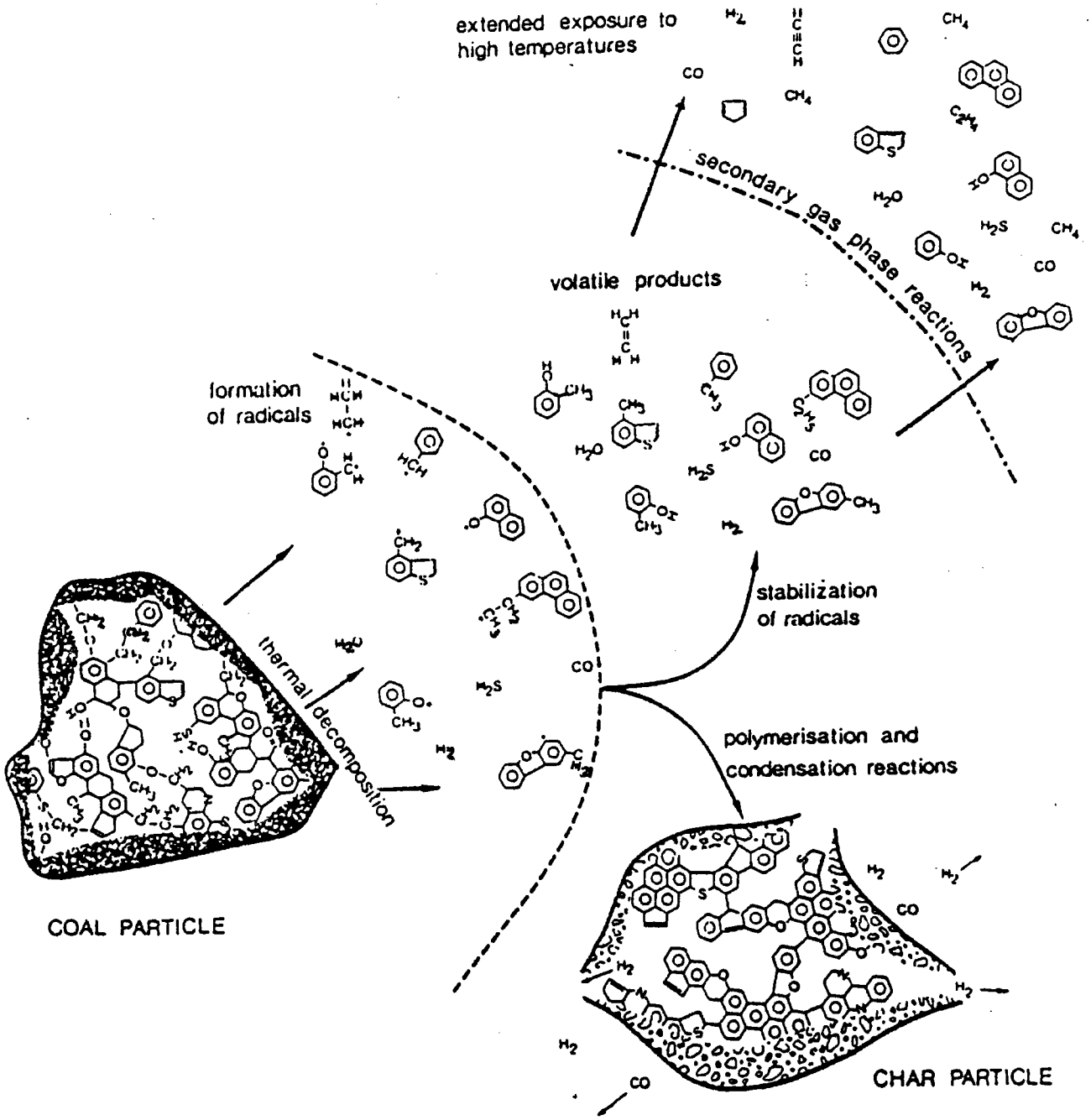


Figure 2: Modélisation des réactions ayant lieu lors de la pyrolyse. (11)

Le charbon subit une décomposition thermique par rupture de ses liaisons les moins stables (liaisons benzyliques et ponts oxygénés ou soufrés entre les noyaux aromatiques), avec formation de radicaux (très réactifs), dont une partie, après stabilisation, reste volatile dans les conditions expérimentales.

Les composés volatils ainsi formés peuvent subir des réactions secondaires en phase gazeuse (par craquage et par recondensation) dues à une exposition prolongée à haute température.

Les réactions de polymérisation et de condensation se font par recombinaison des radicaux non volatilisés avec formation des carbonisats ("chars") plus aromatiques que le charbon initial. La quantité et la composition chimique des goudrons formés au cours de la pyrolyse sont dépendantes de la stabilité thermique des groupements fonctionnels ainsi que des noyaux aromatiques présents dans le charbon initial (11,12)

Juntgen et Van Heek (8,13-15) ont développé un modèle de cinétique des réactions ayant lieu lors de la pyrolyse (lente) du charbon (figure 3), en accord avec la modélisation précédente (figure 2).

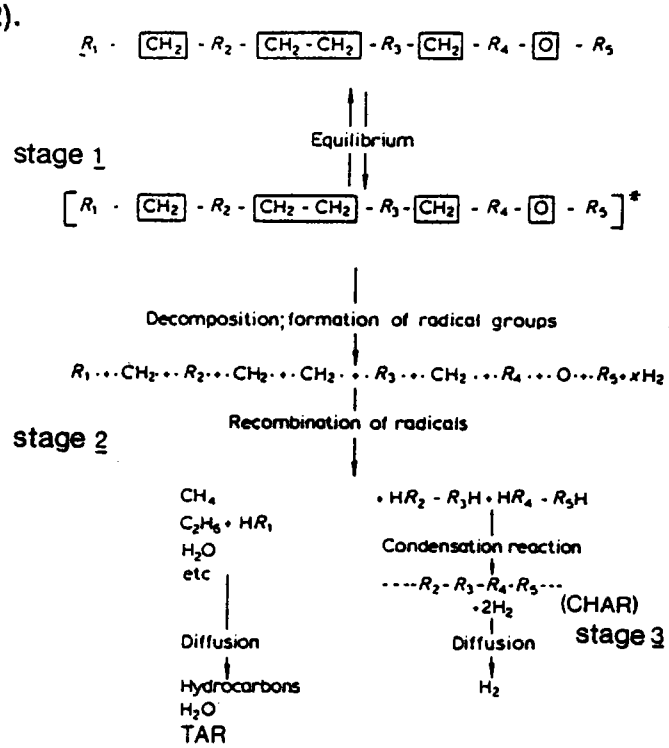


Figure 3: Mécanisme de pyrolyse du charbon selon Juntgen. (14)

légende: □ , liaison-C, liaison-O; R_i, composés aromatiques ou hydroxyaromatiques à i cycles (i: 2 à 5).

3. PRINCIPALES UTILISATIONS DES BRAIS.

3.1. OBTENTION DES BRAIS

Une distinction doit-être faite entre un brai de "condensation" provenant directement de la condensation des matières volatiles et un brai de "distillation", résidu de la distillation du goudron.

Bien que provenant de la condensation d'une phase vapeur, les goudrons ne sont jamais entièrement redistillables, vraisemblablement en raison des phénomènes de pyrolyse et de recondensation apparaissant au cours de la redistillation. Ainsi on a remarqué que le rendement en coupes distillables est à peu près indépendant du rendement en goudron(~50%)(16).

Pour les goudrons BT les composés hydroxylés sont répartis dans toutes les coupes de distillation .(4,17)

3.2. PRINCIPALES UTILISATIONS DES BRAIS.

De nombreux axes de valorisation des brais existent et d'autres sont en cours de developpement. On pourra citer par exemple leur utilisation comme:

- liants pour produits abrasifs ou réfractaires et dans l'agglomération du charbon.- agent imprégnant ou dispersant.- additifs dans les huiles, les bitûmes, les revêtements plastiques ou les combustibles.- adhésifs ou résine renforçante dans la formulation du caoutchouc.

Le tableau 1 illustre différentes utilisations des brais.(18)

BRAI	KS*	TRAITEMENT	UTILISATIONS
Brai d'agloméres	70°C		- Fabrication d'agglomérés ou boulets de de charbon (fines de charbon+brai) - Fabrication d'assiettes pour le tir aux pigeons d'argile (brai+chaux)
Brai d'électrode • liant • d'imprégnation	80-90°C 70°C	Condensation thermique (380-400°C pendant 10-15 heure)	Fabrications d'électrodes de carbones (Industrie de l'aluminium) brai liant +brai d'imprégnation+coke de brai de pétrole=électrode
Brai "dur"	150°C	Oxydation du brai encore chaud par l'oxygène de l'air	Intermédiaire de la fabrication du coke de brai et du brai plastifié
Coke de brai		Cokéfaction de brai "dur"	Fabrication d'électrodes de carbone et de graphite
Brai plastifié	100-120°C	Mélange de brai "dur" et d'huiles de goudron ou de produits synthétiques (ex.: résine époxyde)	Revêtement anticorrosion (conduites métalliques) - cartons goudronnés
Brai de moulage	150°C	Même traitement que celui du brai "dur"+ broyage->petites billes	Liant pour sable de moulage
Brai pour tuyaux en fibres	55-60°C	Sans traitement. Brai issu de la distillation d'un goudron contenant peu de matières quinoléine insoluble	Fabrication de tuyaux en fibres de cellulose par imprégnation du brai à 165°C
Emulsion de brai	40°C	Emulsion d'un brai à KS faible dans l'eau + émulsiant organique	Revêtement anticorrosion utilisé en seconde couche

* Point de ramollissement

Tableau 1 : Différentes utilisations des brais.(18)

La composition chimique d'un brai conditionne ses propriétés physicochimiques et par voie de conséquence sa valeur d'usage.

Ainsi, il est possible, à partir de mélanges de brais HT et BT, d'obtenir des cokes de graphitabilité variant continûment depuis le coke à texture fibreuse (très anisotrope et convertible en graphite par chauffage au dessus de 2500 °C) jusqu'au coke poreux et réactif demeurant isotrope à toute température. (16)

De même les propriétés physicochimiques d'un brai jouent un rôle essentiel dans la qualité de la "liaison brai-coke" et par là même dans la fabrication des electrodes et leurs propriétés finales.

Devant l'importance du problème industriel ainsi posé, il est apparu judicieux d'entreprendre une étude des relations entre la constitution chimique des brais et leurs valeurs d'usages. Tel est l'axe dans lequel se fixe l'objectif poursuivi dans ce travail dont le plan est donné ci-après.

A. Etude bibliographique

- **Caractérisation des brais**

B. Travail expérimental

- **Partie I:**
  - Chapitre 1: **Mise au point** de la chromatographie par élution séquentielle par **extrographie.**
  - Chapitre 2: **Caractérisation** des brais par les diverses techniques analytiques (chromatographiques, spectroscopiques, ...).
- **Partie II:**
  - Chapitre 1: Apport des **techniques d'analyses thermiques**
    - Analyse Thermogravimétrique (**ATG**)
    - Analyse Calorimétrique Différentielle (ou Differential Scanning Calorimetry -**DSC**)
  - Chapitre 2: **Etude du comportement thermique** des brais et de leurs fractions obtenues par extrographie
- **Partie III:**
  - **Analyse microtexturale des cokes** obtenus par pyrolyse des brais et leurs fractions d'extrographie.

1. F. Bender, Erdöl und Kohle 34, (4), 155 (1981).
2. P. Chiche, Entropie 113-114, 5, (1983).
3. Document Shell, L'Energie en quelques chiffres, 1986.
4. I. Zanella, Thèse Université de Metz, 1987.
5. J.B. Howard, in "Chemistry of Coal Utilization" second suppl. Vol. (Ed. M. A. Elliot), J. Wiley-Interscience, 665, 1981.
6. G.R. Gavals, in "Coal Pyrolysis", Elsevier Publ. Co., Amsterdam 1982.
7. N. Berkowitz, in "the Chemistry of Coal", Elsevier Publ. Co., Amsterdam 1985.
8. H. Jüntgen et K.H. Van Heek, Fuel Proc. Techn. 2, 261, (1979).
9. E.M. Suuberg, in " Chemistry of Coal Conversion" (ED. R.H. Schosberg), Plenum Press, New-York, 67, 1985.
10. P.R. Solomon et D.G. Hamblen, in " Chemistry of Coal Conversion" (ED. R.H. Schosberg), Plenum Press, New-York, 121,(1985)
11. P.J.J. Tromp, Thèse Université d'Amsterdam,1987.
    - O.S.L. Bruinsma, P.J.J. Tromp, H.J.J. De Sauvage Noltin et J.A. Moulijn. Fuel 67, 334 (1988).
    - O.S.L. Bruinsma, R.S. Geertsma, P. Bank et J.A. Moulijn Fuel67, 327(1988).
12. R. Cyprès, Fuel Proc. Techn. 15, 1, (1987).
    R. Cyprès et B. Bettens, Tetrahedron 30, 1253, (1974).
    R. Cyprès et B. Bettens, Tetrahedron 31, 353, (1975).
13. K.H. Van Heek, "Druckpurolyse von Steinkohlen", Habilitationsschrift, Universtät Münster, VDI, Forschungheft 612, 1982.
14. H. Jüntgen, Fuel 63, 731, (1984).
15. K.H. Van Heek, Ger. Chem.Eng. 7, 319, (1984)
16. P. Chiche, Colloque Int. sur la Pyolyse, Metz, 1985.
17. D.H. Vallès Hernandez, Diplôme d'Etudes Supérieures Universitaires, Université de Metz,1985.
18. C. Richner, Mémoire CNAM, Université de Metz, 1986.

-A-

MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA CARACTERISATION DES BRAIS.

Références bibliographiques page 26-30

INTRODUCTION

Le concept même de la caractérisation des brais depend essentiellement du point de vue auquel on se place.

D'une part, la valeur d'usage des brais et les spécifications requises selon leur utilisation varient en fonction des divers paramètres intervenant dans leur fabrication :- rang du charbon initial,- composition de la pâte à coke, - méthode de carbonisation [carbonisation à haute ou basse température , pyrolyse lente ou pyrolyse rapide(flash-pyrolysis)], - méthode d'obtention (brai de condensation ou de distillation), - durée de la "maturation".

Il est donc nécessaire de disposer de tests permettant une caractérisation des brais du point de vue industriel.

D'autre part, les brais sont des mélanges hétérogènes et complexes de composés de classes variées (hydrocarbures saturés(S), hydrocarbures polycycliques aromatiques (HPA); composés hydroxylés (H-HPA) et azotés, basiques ou neutres, (N-HPA), composés hétérocycliques et autres structures plus complexes encore mal définies). D'ou la nécessité d'une connaissance fondamentale de leur structure chimique impliquant le developpement de méthodes analytiques appropriées.

Notre propos est de faire le point sur les méthodes de caractérisation actuelles de brais sur le plan industriel en essayant de les mettre en relation avec les résultats de l'analyse structurale obtenue sur le plan fondamental.

1. CARACTERISATION DES BRAIS SUR LE PLAN INDUSTRIEL.

Le tableau 2, résume les principaux tests réalisés dans l'industrie (en contrôle de production) pour l'estimation de la qualité commerciale des brais en fonction de leurs valeurs d'usage. Dans la majorité des cas ces tests sont normalisés.

Les résines α, β, γ sont définies selon le critère de solubilité dans la Quinoléine(Q) (ou l'huile anthracènique à chaud (HA)), le toluène (T) et l'hexane (H) respectivement.

La teneur en composés Quinoléine Insoluble (QI) d'un brai est un facteur important qui permet de déterminer son aptitude en vue d'une utilisation industrielle donnée (cf. tableau 2).(1)

Le point de ramollissement (déterminé selon les méthodes de Kraemer Sarnov (KS) ou celle du Ring and Ball) est l'une des propriétés de spécification la plus employée avec le QI défini ci-après.

TEST	Définition - objectif
Distillation	Détermination du % de produits volatils par maintien à 360 °C pendant une certaine durée sous azote, la perte de poids est mesurée après 30 minutes
Point de ramollissement	Détermination de la température de ramollissement du brai (Méthodes de Kraemer Sarnov (KS)- Ring and Ball etc...)
Carbone fixe	Détermination du résidu de carbonisation en absence d'oxygène
Analyse élémentaire	Détermination du % C,H,O,N,S
Taux de cendres	Détermination de la teneur en éléments minéraux
Pouvoir mouillant	Mesure de la température à laquelle un brais s'infiltre dans un lit de pousssière de coke
Teneur en eau	Mesure du % d'eau, soit par pesée avant et après séchage, soit par distillation azéotrope
Divers : Teneurs en diverses résines - viscosité, densité, température de resolidification etc...	

Tableau 2: Principaux tests de caractérisation des brais dans l'industrie (1).

L'une des propriétés fondamentales des brais concerne leur thermoplasticité. Viscosité et fluidité sont deux paramètres importants qui peuvent être reliés à la détermination du KS. Il a été montré en effet, l'existence d'une corrélation linéaire entre le logarithme de la viscosité et le KS (2-3). De plus la viscosité peut-être déterminée par la mesure de la conductivité électrique (4).

Des travaux récents ont montré qu'à basse température, les brais se comportaient comme des verres organiques et possèdaient de ce fait un point de transition vitreuse (Tg). (5,6,7) déterminé par analyse calorimétrique différentielle ou "differential scanning calorimetry" (DSC). Hein et coll. ont montré que le point de transition vitreuse Tg depend du traitement thermique subit par l'échantillon examiné et permet donc de remonter à l'historique de sa préparation (7). Les détails relatifs à la transition vitreuse et à sa détermination sont données en annexe 1.

Dans le même ordre d'idée, plusieurs articles sont parus sur le comportement du flux d'un brai fondu sur un lit de particules de coke de pétrole (8-11), comportement lié au pouvoir mouillant du brai , à sa viscosité, elle même reliée aux caractéristiques de la transition vitreuse (12-13).

Dans une récente publication G.R. Romovacek (3) fait le point sur "les nouvelles méthodes analytiques pour la caractérisation des brais et leur utilisation en contrôle de production". Il ne s'agit pas en fait de nouvelles techniques mais plutôt d'une mise au point sur l'amélioration des tests de routines à usage industriel.

L'auteur montre en particulier la dépendance ou non des propriétés caractéristiques des brais entre elles, et comment une même information peut être obtenue à partir de deux techniques différentes tel l'exemple précité entre le KS et la viscosité. Il souligne les modifications à apporter pour éviter les inconvénients qui étaient liés à certaines techniques (p.ex. pour la détermination du QI secondaire voir ci-après).

En conclusion, les méthodes industrielles reportées tableau 2, parfois empiriques, permettent de caractériser les brais en fonction de leurs valeurs d'usage. Pour classiques qu'elles soient ces méthodes ne sont guère adaptées pour ce qui est de la caractérisation de la structure chimique d'un brai. Le seul critère utilisé en relation avec cette structure est celui du QI auquel nous consacrons les pages suivantes.

2. LES QUINOLEINES INSOLUBLES (QI).

2.1. ORIGINE.

Les **QI dits "primaires ou naturels"** correspondent à la quantité de particules solides formées par craquage thermique des matières volatiles lors de la cokéfaction du charbon (15) (cf. figure2).Ils sont parfois décrits comme ressemblant au "noir de carbone" (16) auquel correspond la notion de "bon QI". Néanmoins les QI primaires peuvent contenir des impuretés minérales du charbon, des poussières de coke, qui constitueraient le "mauvais QI".

Lors du traitement thermique des brais entre 350 - 500 °C, il se produit des réactions de polymérisation deshydrogénante des molécules aromatiques et de polycondensation de composés instables (17) qui conduisent à la formation des **"QI secondaires"** appelés **"mesophase"** (15-18) (résultats schématisés figure 4 (2)).

Au cours de ces réactions il y a augmentation des masses moléculaires d'environ 150 à 600-900 unités (19).

*Pour la suite nous désignerons le QI primaire par QI_1 et le QI secondaire par QI_2

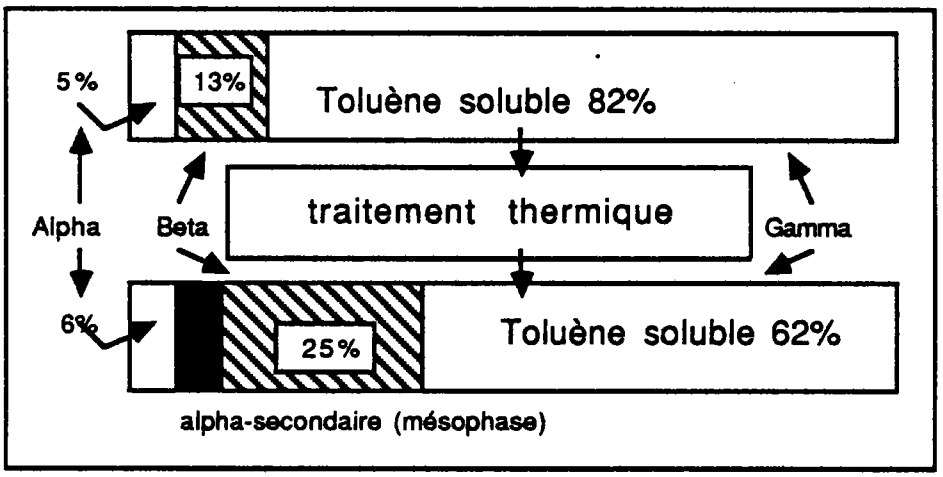


Figure 4: Formation de la mésophase au cours du traitement thermique. (2)

L'estimation quantitative de la mésophase a été réalisée par différentes techniques : a) par détermination de QI_2: L'évaluation de la mésophase en l'assimilant au QI_2 peut conduire à une sous estimation de sa teneur. En effet, certains auteurs pensent que la mésophase est partiellement soluble dans la quinoléine (20-22d).

b) par centrifugation thermique (23-24) : cette technique permet de pallier cet inconvénient aux depens d'une mise en oeuvre délicate.

c) par microscopie de comptage de points: une récente technique d'estimation de la mésophase par une méthode de comptage par microscopie optique a été mise au point par Ball (20).

2.2. ROLE DES QI1 DANS LA QUALIFICATION DES BRAIS.

Autrefois la notion de brai de "bonne qualité" était liée à la teneur en QI_1, la valeur admise pour un bon brai était de 10 à 15 % . Cette notion a évolué avec l'amélioration des techniques de maturation qui permet maintenant d'obtenir des matrices carbonées à haute teneur en carbone fixe (liée à l'aromaticité) et un faible QI_1 (~5 %). Ainsi la fabrication du coke "en aiguille" (needle coke) requiert un brai à faible teneur en QI_1 (~2 %) et une grande aromaticité.

Cette notion de bon et mauvais QI peut paraître subjective d'autant qu'il est courant de qualifier de brai à bon QI_1, un brai de bonne valeur commerciale. L'exemple précité montre combien cette notion est fluctuante selon l'évolution des techniques et l'usage du matériau recherché.

2.3. ROLE DES QI PRIMAIRES LORS DE LA CARBONISATION DES BRAIS.

Plusieurs études ont montré le rôle important joué par les composés constituants le QI_1 lors de la formation du coke à partir des brais (25a-b,26). Ces composés aident à réaliser une très forte liaison entre les particules du coke en raison de leurs propriétes rhéologiques** et du pouvoir mouillant. Leur présence renforce la résistance à l'oxydation de l'électrode et diminue sa résistivité électrique.

En absence de QI_1, le brai pénêtre trop rapidement dans le coke ce qui entraine une diminution de l'effet d'épaisseur du bain, un affaiblissement de l'électrode et la formation d'un matériau plus poreux.

La teneur en QI_1 influence également la texture des cokes de brai (27-30). Ainsi, un brai contenant ~15 à 16 % de QI_1 conduit à un coke dur, isotrope, de coefficient d'expansion thermique et de résistance électrique élevés et de faible conductivité thermique.(11)

3. LA MESOPHASE.

La Mésophase est définie comme étant une phase liquide cristalline carbonée, anisotrope formée à partir de la liqueur mère dès que la taille moléculaire, la forme et la distribution deviennent favorables. Au dernier stade de son developpement la mésophase apparait comme des sphérules.

D'après H. Marsh, la mésophase est une nouvelle phase, formée durant la pyrolyse des brais et du charbon, précèdant la formation du coke(15). Cette phase a une structure de cristaux liquides, sa découverte est due à Taylor (31).

Avant d'aborder les différents aspects de la mésophase, il est utile de rappeler quelques définitions basées sur la classification de Rosalind Franklin (32) et précisées par d'autres auteurs (19,33-35)(tableau 3).

** L'aspect et les caractéristiques rhéologiques de brais font l'objet de deux articles parus récemment (26a,26b).

Carbone non graphitique: toutes variétés de substances constituées de l'élément carbone, avec deux ordres cristallographiques mesurables dans le plan hexagonal du réseau, mais sans aucun ordre cristallographique mesurable dans la troisième direction.
Carbone graphitique: toutes variétés de substances constituées de l'élément carbone sous la forme graphite, sans tenir compte de la présence de défauts.
Carbone non graphitisable: carbone non graphitique non transformable en carbone graphitique par simple traitement thermique au délà de 3000°K (sous pression atmosphèrique). Ce matériau est isotrope, sans activité en microscopie optique (molécules lamellaires (<5nm) orientées au hasard dans l'espace).
Carbone graphitisable: carbone non graphitique converti en graphite après un traitement thermique. Matériaux anisotropes ayant une une activité en microscopie optique.
Le Carbonisat ou "Char": produit de carbonisation des matières organiques naturelles ou synthétiques ne passant pas par un stade fluide au cours de la carbonisation. Les chars sont isotropes, la surface polie présente la couleur pourpre en microscopie optique.
Le coke: produit hautement carboné issu de la pyrolyse des matériaux organiques dont une partie est passée au stade liquide durant la carbonisation et qui consiste en un carbone non graphitique. Le coke est anisotrope (graphitisable), il présente une large variété de formes, de tailles et d'orientations des régions cristallines.

Tableau 3: Définitions des matériaux carbonés.(19,33-35)

Suivant l'échelle d'observation à laquelle on se place, deux aspects peuvent être considérés dans la formation de la mésophase.

a) Aspect moléculaire

Du point de vue structure chimique plusieurs modèles ont été proposés pour les fractions QI_2. Ainsi S.-A. Qian et al. retiennent une structure de type ovalene (figure 5) pour la fraction QI_2 d'un brai liant.(36)

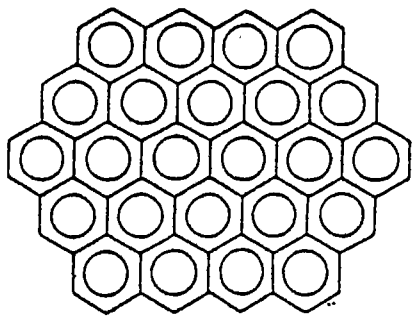
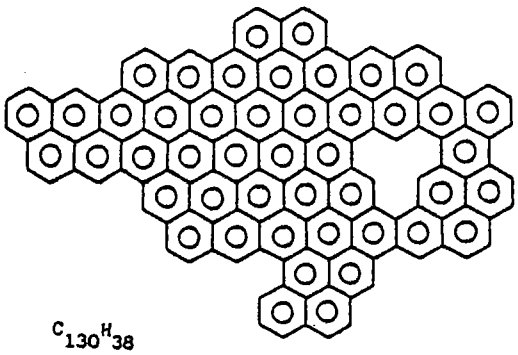


Figure 5: Structure des QI_2 selon S. A. Qian - type Ovalene (36).

A partir des fractions QI_1 isolées d'un brai liant maturé et d'un brai d'imprégnation (figures6-7), soumises à l'alkylation réductrice et rendues solubles à 90-95 % dans le toluène. Richner a proposé les structures suivantes, basées sur les méthodes de paramètrisation.(1)



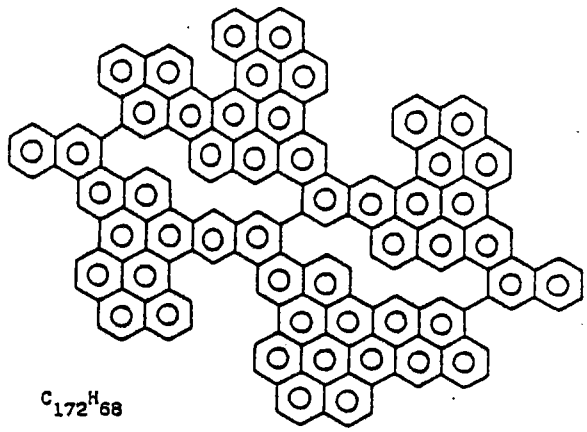


Figure 6 Figure 7

Figure 6: Structures de QI d'un brai maturé (1)

Figure 7: Structures de QI d'un brai non maturé. (1)

Signalons enfin que la modélisation de la formation de mésophase à partir des hydrocarbures polycycliques aromatiques (HPA) de 2 à 4 cycles a été réalisée par Lewis (37) (Δ 150 - 200 °C - AlCl3, puis Δ 400-420 °C).La distribution des masses molaires est compatible avec celle observée pour les mésophases classiques. D'après l'auteur (37) le transfert d'hydrogène qui accompagne la polymérisation faciliterait le

réarrangement moléculaire et la formation de mésophase.

b) Aspect textural.

L'observation au microscope optique de la croissance et de la coalescence de la mésophase a été réalisée par de nombreux auteurs. La texture optique des sphères de mésophase a été particulièrement décrite par Bonamy (38) et une récente mise au point a été présentée par R. Menendez et H. Marsh (19).

Le résultat principal de ces études permet de considérer que la mésophase apparait comme formée initialement de sphérules anisotropes dans une phase isotrope de brai. La coalescence progressive de ces sphérules forme de larges régions anisotropes.

c) Distribution des masses moléculaires au sein de la mésophase au cours de sa formation.

R.A. Greinke (39) a tenté de quantifier la distribution des masses moléculaires des phases coéxistantes lors de la formation de la mésophase, en fonction de la durée du traitement thermique, dans le but d'obtenir des informations sur les interactions des phases et les cinétiques de la carbonisation. Les phases isotropes et anisotropes sont évaluées par centrifugation à haute température (24,40). Les résultats obtenus illustrés sur la figure 8 montrent qu'au cours d'une croissance isotherme (400 °C), la masse moléculaire moyenne du brai augmente alors que celle de la mésophase reste contante aux environs de 900.

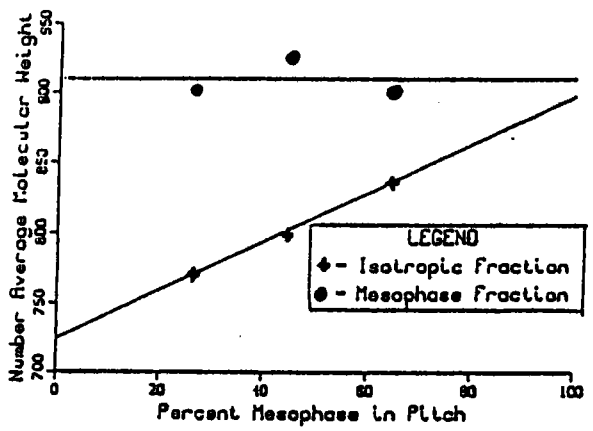


Figure 8: Masse molaire en nombre des fractions isotropes (brais) et anisotropes (mésophases) au cours du processus de croissance à 400 °C (39).

- La constance du % d'insolubles dans la pyridine (PyI) (assimilée au QI) et de la masse moléculaire moyenne (Mn) montre que la *constitution moléculaire de la mésophase reste constante en fonction du temps.*

- De même on a observé que le domaine anisotrope demeure constant après chauffage d'un brai pour des teneurs en mésophase comprises entre 30 et 70 %.

Conclusion

La croissance de la mésophase se fait par association des molécules de cette taille (Mn 900) générées à l'intérieur du brai mais la croissance moléculaire ne se produit pas à l'intérieur de la mésophase dans le laps de temps de cette expérience.

Les Mn des mésophases, en équilibre avec les phases isotropes coéxistantes, dépendent de la constitution chimique du brai précurseur, et varient d'un brai à l'autre.(53)

3.1. PARAMETRES INFLUENCANT LA FORMATION DE LA MESOPHASE

Rôle de la pression et de l'hydrogène.

Si le rôle de la pression semble restreint sur la forme des sphérules, celui des réactions de transfert d'hydrogène semble particulièrement important.

Il est bien connu que ces réactions, de même que la disponibilité d'hydrogène transférable, sont essentielles dans la chimie de la conversion du charbon dès qu'un procédé thermique est en cause, que ce soit en hydroliquéfaction ou en pyrolyse. (cf. figure 9)(41,42)

Le schéma désormais classique proposé dès 1966 par Whitehurst (41) résume l'essentiel dans ce domaine et celui présenté figure 9, n'en est qu'une version plus élaborée (42).

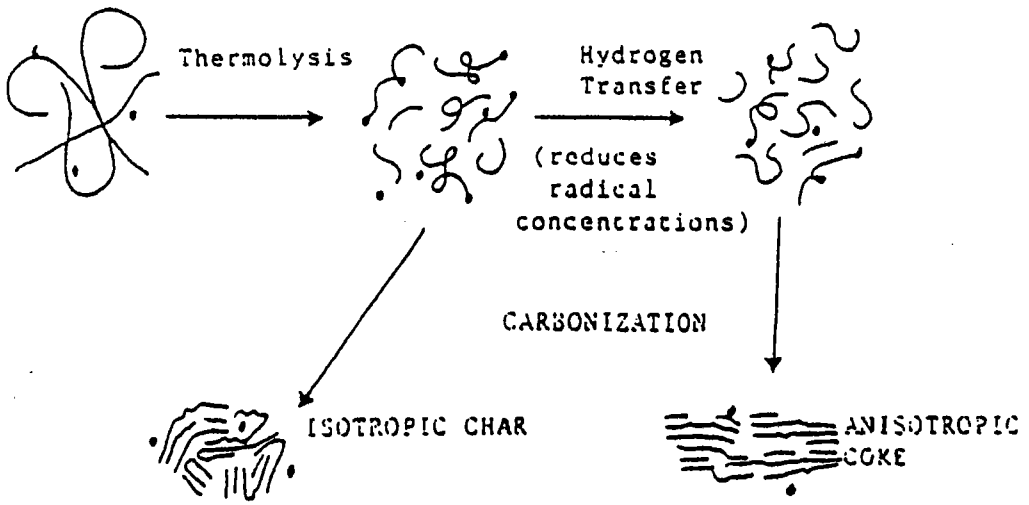


Figure 9: Influence du transfert d'hydrogène sur la formation des produits carbonés durant la pyrolyse.(41,42)

Si on considère que la croissance de la mésophase est essentiellement un processus lent qui nécessite la formation de systèmes aromatiques (Mn ~900) dans un milieu de faible viscosité (lors du traitement thermique à 400-450 °C), on conçoit l'importance des réactions de transfert d'hydrogène (diminuant la concentration radicalaire) qui retardent la croissance moléculaire et favorisent la formation de la mésophase.

La mésophase a été étudiée en terme de solubilité dans le brai initial et dans "d'autres solvants" de ce type (43-45). La solubilité s'accroit avec l'augmentation de capacité donneur d'hydrogène du solvant et l'aptitude H accepteur de la mesophase, résultats en accord avec la théorie de la solvolyse de Marzek basée sur le pouvoir donneur du solvant et accepteur de la mésophase (46-48).

3.2. INFLUENCE DU QI PRIMAIRE SUR LA FORMATION DE LA MESOPHASE.

L'influence de la teneur en QI_1 sur le développement de la mésophase, en se réferant aux phénomènes de nucléation, de croissance et de coalescence a été particulièrement étudiée(16,49). Si pour certains le QI exercait une action physique pour d'autres, il s'agit plutôt d'une action chimique et les interprétations sont souvent contradictoires.

Il a été ainsi suggéré que le QI1 avait une action physique sur le développement de la mésophase de deux manières:

1) dans la première étape du développement, le QI1 agit comme site de nucléation, et augmente le taux de formation de mésophase.

2) dès que les sphérules de mésophase sont formées, le QI1, agit alors pour restreindre leur croissance ainsi que leur aptitude à la coalescence.

A l'appui de cette hypothèse on trouve les travaux de Yamada et coll. (50) et Tillmans et coll. (28) montrant que l'addition à un échantillon de brai, du QI primaire extrait de ce même brai, accélerait la formation de la mésophase.

Cette affirmation a été démentie par Stadelhofer (51) qui a démontré qu'une telle addition, jusqu'à 10 % de QI, n'avait aucune influence sur le taux de formation de la mésophase. Il a conclu que ce taux était contrôlé plutôt par la structure chimique du système que par une action physique de QI1. Ceci est en accord avec Marsh (24) qui a suggeré que la détermination du taux de formation de mésophase était un processus chimique de polymérisation deshydrogènante.

L'effet physique ne devient prédominant que dans le cas des brais présentant des teneurs en QI1 et QI2 supèrieures aux valeurs normalement admises pour les brais liants d'électrodes.

Dans des récentes publications A. Twigg et al.(52,53) rejoignent le point de vue de Stadelhofer (51) en étudiant deux brais obtenus à partir d'un même goudron.

Dans un cas, le brai (A) a été obtenu par distillation du goudron initial non débarrassé de son QI1. Et dans l'autre, le brai (B) a été obtenu par distillation du même goudron appauvri en QI_1, lequel a été préalablement éliminé par filtration.

On réalise ainsi une étude sur deux brais de même origine (même composition chimique) dont l'un (A) est plus riche que l'autre (B) en QI_1. Le rôle du QI_1 sur la formation de la mésophase obtenue par un traitement thermique (400 °C, pendant 10 heures) devrait ainsi être mis en évidence.

Les échantillons sont prélevés après 2, 4, 6 , 8 heures pour l'évaluation de QI formés et du KS. Les QI sont analysés selon les normes standards (54). Les résultats obtenus sont réportés dans le tableau 4.

ECHANTILLON		QI (%)		KS (°C)	
BRAI	Durée (h)	A	B	A	B
Goudrons	-	8,6	0,5	-	-
Brai	-	14,5	1,7	90,5	90,6
	2 (400°C)	16,0	3,1	96,1	95,0
	4 "	16,7	3,3	99,5	96,1
	6 "	17,2	3,6	102,8	97,6
	8 "	17,7	4,5	105,8	102,5
	10 "	17,9	5,1	108,0	107,5

Tableau 4: Teneur en QI et KS des goudrons et brais (52).

On constate que le QI et le KS, augmentent avec la durée du traitement thermique mais l'observation de la courbe de variation de la teneur en QI ($\Delta QI = QI_2 - QI1$) en fonction du KS (figure 10) montre qu'on n'observe pas de différence significative entre les deux brais en terme de taux de QI_2 formé ou d'augmentation du KS.

La relation entre le QI/KS n'étant pas affectée [pour les deux brais (figure10), quelle que soit la quantité de QI_1 initial on observe la même quantité de QI_2], on ne peut donc en conclure que le QI_1 joue le rôle de site de nucléation. La faible augmentation de QI_2 observée pour ces brais dépendrait donc uniquement de la nature chimique du brai. Ce qui rejoint l'hypothèse de Marsh (24) et Stadelhofer (51).

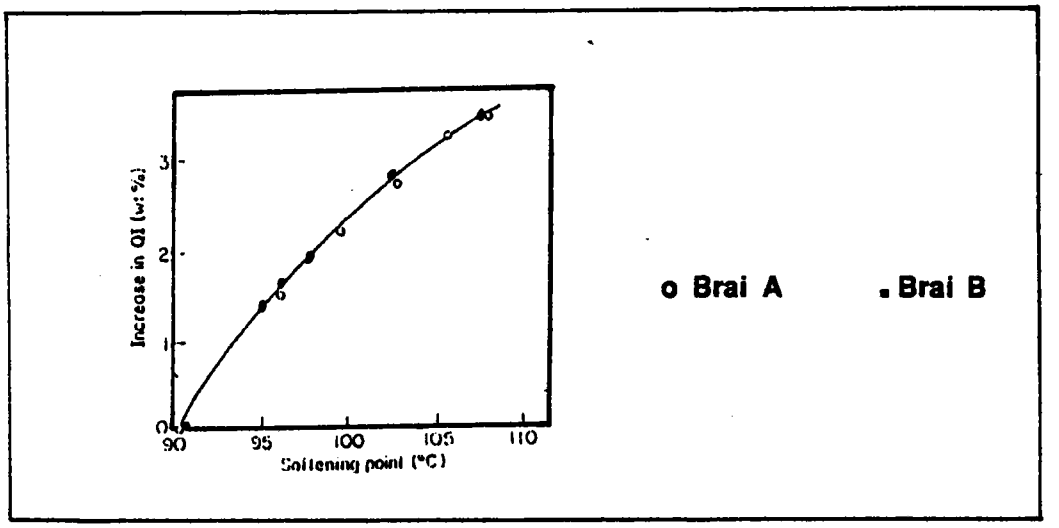


Figure 10: Variation de ΔQI en fonction du KS (52)

3.3. METHODES DE MODIFICATION DES PROPRIETES DES QI : ALKYLATION ET HYDROGENATION.

Nous avons vu l'importance de la teneur en QI1 en relation avec la valeur d'usage d'un brai.En particulier il peut être utile d'abaisser la teneur en QI1 au dessous d'une certaine valeur limite: exemple donné de la fabrication du "neeedle coke "par élimination de QI1 par centrifugation thermique (23,40).

Dès 1974, Mochida et coll.(55) ont discuté l'influence respective des extraits benzène- solubles (BS), benzène insoluble (BI-QS) et quinoléine insolubles (QI) sur l'obtention d'une phase plastique dès les prémiers stades de la carbonisation. Le comportement de ces fractions peut-être résumé comme suit:

QI: fraction infusible même à plus de 600°C, ne peut conduire à un coke graphitisable.

QS-BI: mêmes propriétés mais en présence de BS, la fraction QS-BI est solubilisée et conduit à un coke graphitisable.

Ces considérations ont conduit à envisager une modification structurale des QI susceptible d'augmenter leur solubilité et de diminuer leur point de fusion.

Les méthodes étudiées consistent à augmenter la solubilité par diminution des force de Van der Waals soit par alkylation des cycles aromatiques (55-56)[cf. alkylation réductrice selon Sternberg(57) soit par hydrogénation partielles de ces cycles en structures naphténiques (58).

Signalons que ces mêmes méthodes de solubilisation trouvent leur application dans l'étude structurale des brais et de leur fractions (TI-QI) par R.M.N. (1,59).

A titre d'exemple, le schéma (figure 11) rassemble les résultats obtenus par Moshida par application de ces deux méthodes (55,56,59) aux fractions BI-QI et BI-QS préparées par extraction au soxhlet de brais ex-charbon..

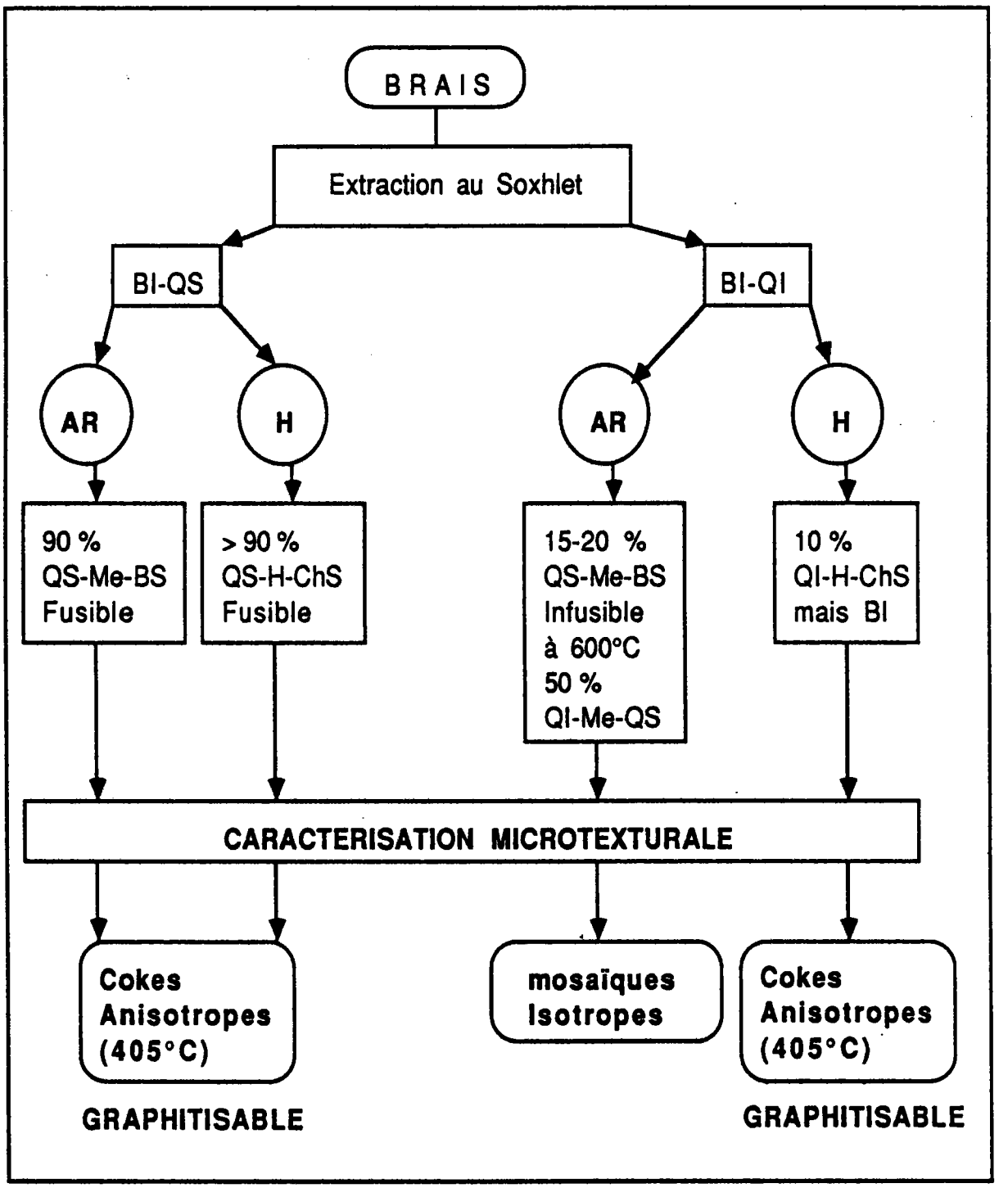


Figure 11: Schéma alkylation et hydrogénation des QI.(55,56,59)

légende : QI ou QS -Me-BS = QI ou QS methylé rendu soluble dans le benzène

QI ou QS -H-ChS = QI ou QS hydrogéné rendu soluble dans le chloroforme

B = benzene S = soluble I = insoluble Me = methyle Q = quinoléine

AR = Alkylation réductrice H = Hydrogénation

Le comportement des différents échantillons à la carbonisation est interprété selon Mochida de la façon suivante (59):

QI-H-ChS $\xrightarrow{\Delta < 400\ °C\ (-nH)}$ Composés partiellement deshydrogénés [fusibles] $\xrightarrow{\text{aromatisation}}$ graphitisation

et QI-Me-BS $\xrightarrow{\Delta < 300\ °C}$ desalkylation sans fusion $\xrightarrow{\text{regénération}}$ de QI infusible ---->pas de graphitisation.

Moschida et coll. (60) ont montré récemment la possibilité de préparer une mésophase à partir de brai de pétrole (résidu sous vide de steam cracking) en un procédé à deux étapes : le brai "Eureka" étudié contient 18 % de QI infusible et est inapte à former une mésophase anisotrope (le coke resultant étant une mosaïque fine). Ce QI infusible peut être transformé en QS par hydrogénation catalytique ou par transfert d'hydrogène (61) à partir d'un donneur tel le tetrahydrofluoranthène (THfl). Une deuxième étape consiste en la transformation du QS en mésophase anisotrope. Dans ce cas le brai modifié à haute teneur en mésophase présente une faible température de ramollissement et une grande solubilité dans les solvants usuels (chloroforme, toluène).

4. CONSTITUTION CHIMIQUE DES BRAIS: METHODES D'ETUDES AU STADE LABORATOIRE.

L'étude analytique des brais, sur le plan de la détermination des strucrures chimiques qui les composent, se heurte à plusieurs difficultés (14,62,63). Les principales étant liées à l'insolubilité, au manque de volatilité et à la complexité de ces mélanges (14).

L'insolubilité dans les solvants usuels et le manque de volatilité nécessitent la mise au point de protocoles particuliers mettant en jeu des méthodes complémentaires, une seule technique ne pouvant résoudre la complexité des mélanges étudiés. C'est pourquoi, il est nécessaire de définir des procédures appropriées à chaque objectif, prenant en compte des contraintes de temps et de coûts.

L'étude globale d'un échantillon peut-être appréhendée sans fractionnement préalable par toute technique applicable à l'état solide (RMN du solide, spectroscopie IR, analyse centésimale). Toutefois, vu la complexité de ces échantillons, les analyses sont le plus souvent réalisées après simplification du mélange initial par un fractionnement plus ou moins laborieux. Une première étape permet de séparer le mélange, résolu en plusieurs fractions, et une seconde étape conduit à l'identification structurale de ces dernières par les méthodes physicochimiques dont l'application est parfois limitée par leur peu de solubilité, leur faible volatilité et leur grande polarité (particulièrement dans le cas des brais BT).

Nous présentons les méthodes analytiques couramment utilisées pour la caractérisation de tels produits en nous attachant aux limites d'étude de chacune d'entre elles. Une récente étude bibliographique exhaustive des méthodes d'analyses applicables aux produits ex-charbon ou ex-pétrole pourrait utilement être consultée (64).

La caractérisation d'un échantillon comprend **trois stades :**

1°) - **fractionnement primaire** par les méthodes d'extraction aux solvants selectifs et les méthodes chromatographiques (échelle préparative)(cf. tableau5).

METHODES	RESULTATS	OBSERVATIONS
Extraction aux solvants selectifs* - SOXHLET (66-71) - SONICATION (72-73)	Bilans massiques exprimés en huiles (HS), asphaltènes (HI-TS), carbènes (TI-THFS), carboïdes (TI-THFI). Résines α,β,γ	1 à 10g d'échantillon 1 à 2g d'échantillon
Extraction sur RESINES ECHANGEUSES D'IONS (74-75)	Séparation en fonction du caractère acido-basique Ex. extraction des composés acides hydroxylés	Desorbtion quantitative des acides ou bases
Méthodes CHROMATOGRAPHIQUES envisagées au stade préparatif ≥1g - C. d'adsorption-SESC (76-80) - Extrographie (SESC-EX) (81-83) - C. de perméation de GEL (CPG) (64,73)	Bilan massique des différentes classes de composés séparées en fonction de leur polarité Séparation par polarité croissante Allient les avantages de l'extraction (EX) et de la chromatographie (SESC classique) Séparation des composés en fonction de leur taille Donne l'allure de la distribution moléculaire des échantillons	1 à 3g d'échantillon ≥30g d'échantillon Résidu/Al2O3 non étudié.

Tableau 5: Méthodes de fractionnement primaire des brais.

* La notion de sélectivité est ici liée uniquement à la quantité extraite par un solvant comparativement à d'autres et non une aptitude à extraire un composé particulier (65).

Le protocole d'extraction aux solvants sélectifs constitue le fractionnement primaire le plus classique. Les techniques décrites (66-71) varient essentiellement dans le choix des solvants, l'ordre de leur utilisation et les conditions expérimentales. un exemple est donné figure 12.

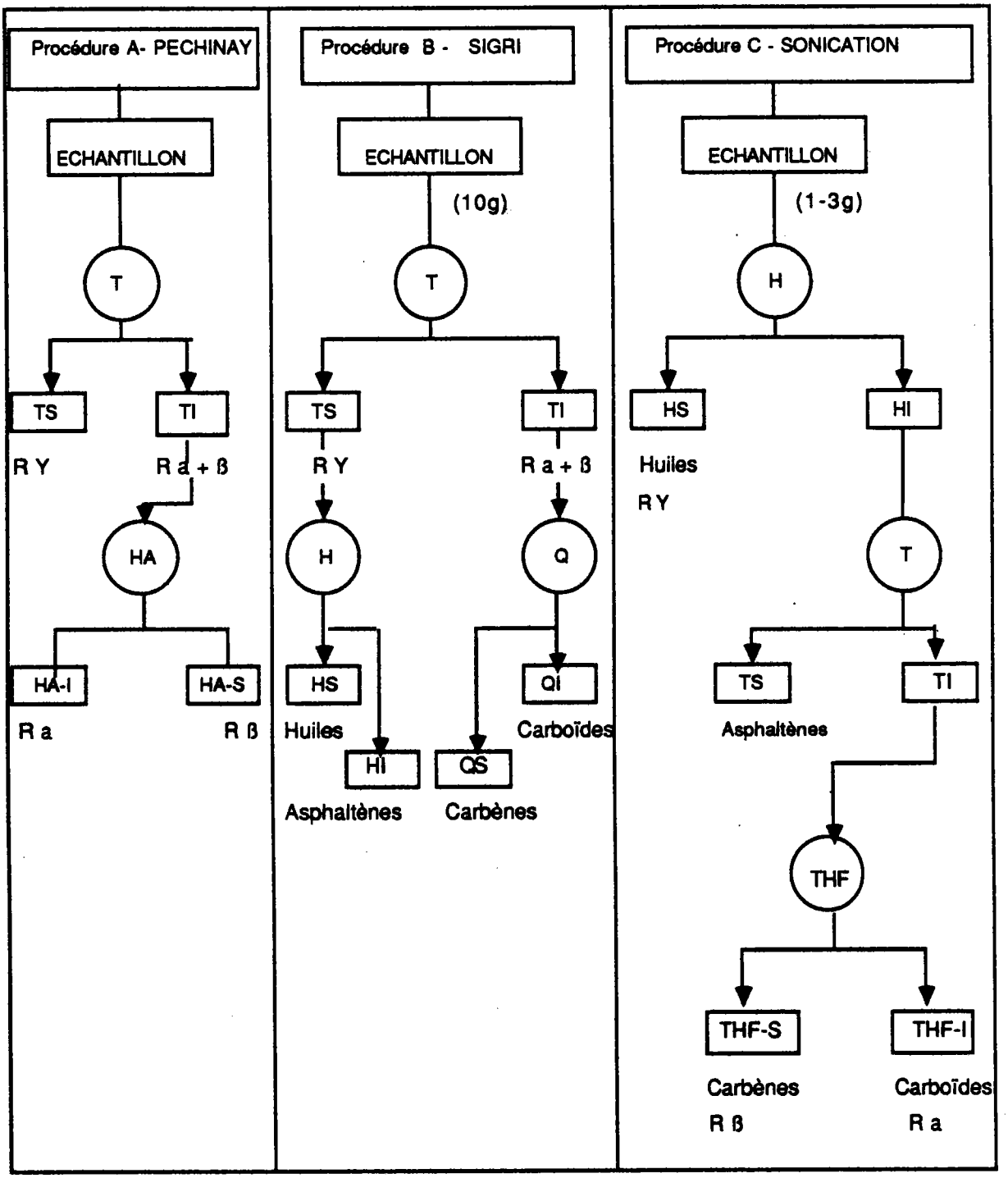


Figure 12: Procédures d'extraction au solvant sélectifs.

H: Hexane T: toluène THF: tetrahydrofurane HA: huile anthracènique

I: insoluble S: soluble R a: résine α R Y: résine γ

Note: - dans la procédure d'extraction par sonication (figure 12C), la Quinoléine est remplacée par le THF.- l'utilisation de l'huile anthracènique à 320°C (figure12A) entraine des modifications dans la composition chimique des extraits mettant en cause la signification des "résines ß" dans ce cas: à titre d'exemple, le taux de résines ß extraites par le protocole C est de l'ordre de 2-4%, contre 40% extraites par le protocole A, ceci pour un même charbon.

Enfin, il est à noter que la plupart des travaux effectués sur les brais, cités dans la littérature, portent surtout sur les fractions huiles et (ou) asphaltènes(HS ou TS).

2°)- **fractionnement secondaire**: méthodes chromatographiques analytiques. L'identification des structures nécessite une séparation des familles de composés obtenues dans l'étape précédente.

METHODES	RESULTATS
Chromatographie de Perméation de Gel (CPG) en mode HPLC	Allure de la distribution moléculaire de l'échantillon (1,73) Quantification des familles chimiques (73)
HPLC en phase inverse (non-polaire) sur Silice HPLC en phase polaire sur Aminosilane	Séparation des paraffines, oléfines et HPA (84,85) Séparation des HPA et H-HPA (94,95)
Chromatographie par complexe de Transfert de charge sur silice greffée (tetrachloropropylphtalimide ou TCI)	Séparation des composés en fonction du nombre de cycles aromatiques. (79,86,87) Technique complémentaire avec la chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire (CC) (88).
Chromatographie gazeuse (CC)	Analyse des fractions légères (88,89-93) Identification des composés par leur indices de rétention (74,79) Séparation des hydrocarbures aromatiques et saturés. (94-95)

Tableau 6: Méthodes de fractionnement secondaire des brais.

3°) - **caractérisation structurale: méthodes spectroscopiques.**

Cette caractérisation est une étape préliminaire à toute étude que ce soit sur le plan fondamental ou dans une perspective de valorisation.

La littérature relative à l'utilisation des méthodes spectroscopiques (spectroscopies IR., IR-TF, RMN-^{1}H et ^{13}C , spectrométrie de masse) pour l'étude des produits ex-charbon est excessivement riche en exemples d'applications. Ces techniques sont parfois utilisées pour la détection, en couplage avec les techniques chromatographiques.

Méthodes SPECTROSCOPIQUES	RESULTATS	OBSERVATIONS
Ultraviolet (UV) Fluorescence UV-Synchrone**	Identification des structures polyaromatiques Utilisation en couplage avec l'HPLC sur le plan qualitatif et quantitatif. (64,96,97) (annexe 2)	nécessite un fractionnement préalable très poussé
Resonance Paramagnétique Electronique (RPE)	Etude des centres paramagnétiques, principalement des radicaux libres. (98,99)	Bonne méthode d'approche des mécanismes de la pyrolyse
Infrarouge (IR) FT-IR	Technique performante et particulièrement adaptée au suivi des séparations chromatographiques. (64,75,100,101) Etude des groupements fonctionnels NH- OH ... (fréquences caractéristiques- en annexe 3) (100) Meilleure résolution que l'IR classique (64)	ne convient pas à l'étude quantitative des structures polyaromatiques
RMN -Solide - en solution RMN 1H et C13	Caractérisation globale de l'échantillon (64,75,79,102)) Détermination du facteur d'aromaticité Elaboration des structures modèles par les techniques de paramétrisation (103-105)(annexe 4) Possibilité de selectionner les différents types de carbone par les techniques modernes de pulse	
Spectrométrie de Masse (SM) Couplage CC-SM	Caractérisation des composés aromatiques, azotés, soufrés et oxygénés. (64,75) Les différentes techniques d'ionisation sont données (annexe 5) Séparation et identification des composés volatils (106-108,110,111)	Application limitée aux produits volatils
AUTRES METHODES		
OSMOMETRIE DE TENSION DE VAPEUR	Détermination des masses molaires moyennes en nombre ≤ 10000.	Résultats dependant de la solubilité de dans le solvant utilisé (toluène, pyridine)
Analyse Elémentaire	Teneur en C,H,O,N,S,Cl	Résultats dependant de l'homogenéité de l'échantillon et de sa combustion complète (109)

Tableau 7: Diverses méthodes de caractérisation structurale des brais.

** Détail de la technique annexe 3, page 145.

1. C. Richner, Mémoire CNAM, Université de Metz, 1986.
2. C. Dimitrescu, N. Vlasie, P. Albastroiu, V. Firescu, D. Grecu et A. Apostol,1er Congrès International sur la Cokerie, Essen, 1987.
3. G.R. Romovacek, Ext. Abs. of 18th Biennal conf. on Carbon, American Carbon Society, worcester, M.A. U.S.A,163, (1987).
4. M. Jäger, M.H. Wagner et G. Whilelmi, Ext. Abs. of 18th Biennal conf. on Carbon, American Carbon Society, worcester, M.A. USA,167, (1987).
5. P. Ehrburger, C. Martin, J. Lahaye, J.L. Saint Romain et P. Couderc, Fuel Proc. Techn. sous presse
6. J.L. Saint Romain, Thèse de l'Université de Haute Alsace, (1984).
7. M. Hein et H. Weber, Proc. of Int. Conf. on Coal Science (Ed. by J.A. Moulijn et al) Elsevier Science Publ. Amsterdam, 77 (1987).
8. J. Pinoir et P. Hyvernat, Light metals , 497 (1981).
9. P. Ehrburger, J.L. Saint Romain et P. Couderc, Ext. Abs. of 17th Biennal conf. on Carbon, Lexington, Kentucky, 168 (1985).- Fuel 66, 1467 (1987).
10. E.A. Heintz, Ext. Abs. of 17th Biennal conf. on Carbon, Lexington, Kentucky, 320 (1985).
11. R.T. Lewis, I.C. Lewis, R.A. Greinke et S.L. Strong, Ext. Abs. of 17th Biennal conf. on Carbon, Lexington, Kentucky, 340 (1985).
12. P. Ehrburger et J. Lahaye, Fuel 63, 1677 (1984).
13. J.L. Saint Romain, J. Lahaye, P. Ehrburger et P. Couderc, Fuel 65, 965(1986).
14. M. Zander, Fuel 66, 1459 (1987)
15. H. Marsh et M. Forrest, Ext. Abs. of 15th Biennal conf. on Carbon, American Carbon Society, Philadelphia, USA, 150,1981.
16. J.D. Brooks et G.H. Taylor, "Chemistry and Physics of carbon" (Ed. by P.L. Walkers Jr.) Marcel Dekker London ,4,243(1968).
17. H. Marsh et P.L. Walker Jr.,"Chemistry and Physics of carbon" (Ed. by P.L. Walkers Jr. and P.A. Thrower,) Marcel Dekker London ,4,243(1968).
18. J.D. Brooks et G.H. Taylor, Carbon 13, 185 (1965).
19. H. Marsh et R. Menendez, Fuel Proc. Techn.,sous presse.
20. D.R. Ball, paper presented at the 3rd Int. Conf. on Carbon, Baden-Baden, West Germany,1980.
21. S. Chwastiak et I.C. Lewis, Carbon 16,156 (1978).
22. D.R. Ball, Ext. Abs. of 18th Biennal conf. on Carbon, American Carbon Society, worcester, M.A. U.S.A,173, (1987).

22a. M. Akezuma, K. Okuzawa, K. Esumi, K. Meguro et H. Honda. Carbon 25, 4, 517 (1987).

22b. H. Honda., Y. Yamada, S. Ohi, et H. Fukuda, Tamso, 72, 3 (1973)

22c. Y. Yamada, H. Honda, et S. Ohi, Tamso, 77,39 (1974)

22d. Y. Korai et I. Mochida, Carbon 23, 97 (1985).

23. M. Benn, B. Rand et S. Whitehouse, Ext. Abs. of 17th Biennal conf. on Carbon, Lexington, Kentucky, 159 (1985).

24. J. Clarke, et T.D. Randell, Fuel 64, 358, (1985).

25a. H. Marsh, Proc. 4thLondon Int. Carbon Graphite Conf.,S.C.I. London,2,1976.

25b. H. Marsh et P.L. Walker Jr, "Chemistry and Physics of carbon" (Ed. by P.L. Walkers Jr. and P.A. Thrower),Marcel Dekker London ,15,167(1978).

26. I.C. Lewis, Carbon 20,519 (1982).

26a. B. Rand, Fuel 66, 1491 (1987).

26b. E. Fitzer, D. Kompalik et K. Yudate, Fuel 66, 1504 (1987).

27. H. Marsh, F. Dachille, M. Iley, P.L. Walker,Jr. et P.W. Whang, Fuel 52, 253(1973).

28. H. Tillmanns, G. Pietzka et H. Pauls, Fuel 57, 171(1978).

29. M. Forrest et H. Marsh, Fuel 62, 612(1983).

30. D.B. Bradford, E. Greenhalgh, R. Kingshott, A. Senior et P.A. Bailey, Proc. 3rdLondon Int. Carbon Graphite Conf.,S.C.I. London,520,1971.

31. G.H. Taylor, Fuel 40, 465(1961).

32. R.E. Franklin, "The structure of Graphitic Carbons", Acta Cryst. 4 ,253 (19851).

33. R.A. Forest et H. Marsh,"Reflection Interference coulours in optical microscopy of carbon, Carbon 15, 348 (1977).

34 R.A. Forest, H. Marsh, C. Cornford et B.T. Kelly, optical properties of anisotropic carbon,"Chemistry and Physics of carbon" (Ed. by P.A. Thrower),Marcel Dekker, New-York, 19,211 (1984).

35. H. Marsh et J. Smith, "the formation and properties of anisotropic cokes from coals and coal derivatives studied by optical and scanning electron microscopy. Analytical Method for coal and coal products", Ed. Clarence Karr, Jr., Academic Press, New-York, vol II, 371 (1978).

36. Shu-An Qian, Peng Zhou Zhang et Bai-Ling Li, Fuel 64, 1085(1985).

37. I.C. Lewis, Ext. Abs. of 18th Biennal conf. on Carbon, American Carbon Society, worcester, M.A. U.S.A,183, (1987).

38. S. Bonamy, Thèse d'Etat Université d'Orléans, (1987).

39. R.A. Greinke et L.S. Singer, Ext. Abs. of 18th Biennal conf. on Carbon, American Carbon Society, worcester, M.A. U.S.A,179, (1987).

40. L.S. Singer, I.C. Lewis et R.A. Greinke, "Molecular cristals and liquid cristals",132,65 (1986).

41. D.D. Whitehurst,"Organic chemistry of coal", A.C.S. symposium series 71, 1 (1977).

42. T. Yokono, T. Obara, Y. Sanada, S. Shimomura et T. Imamura,"Characterization of carbonization reaction of petroleum residues by means of high temperature ESR and transferable hydrogen", Carbon 24, 29 (1986).

43. Y.D. Park, A. Oya et S. Otani, Fuel 62, 700 (1983)-Fuel 62, 1499 (1983).
44. C.S. Latham et H. Marsh, Carbon 23, 22 (1985).
45. H. Marsh et D. Crawford, Carbon 22,413 (1984).
46. A. Marzec, M. Juzwa, K. Betlej et M. Sobkowiak, Fuel Proc. Techn. 1,35 (1979).
47. A. Marzec, M. Juzwa, et M. Sobkowiak, Gasified liquid-coal conf. , Katowice, Poland, 1979, 23-27 avril, Coal/ sem 6/R 62 United nations Economic Commission for Europe.
48. A. Marzec, Proc. Int. Conf. on Coal Science, Dusseldorf , 98 (1981).
49. H. Marsh et D. Cornford, Ext. Abs. of 12th Biennal conf. on Carbon, American Carbon Society, Pittsburg, U.S.A,235, (1975).
50. Y. Yamada, H. Oi, H. Tsutsuri, H. Kitajima, M. Tsuchitani, H. Kakijima et H. Honda, Ext. Abs. of 12th Biennal conf. on Carbon, American Carbon Society, Pittsburg, U.S.A,271, (1975).
51. T.W. Stadelhofer, Fuel 59, 360 (1980)
52. A.N. Twigg,George Marr et Rodney Taylor, Fuel 66, 1162 (1987).
53. A.N. Twigg,George Marr et Rodney Taylor, Fuel 66, 1540 (1987).
54. Standards methods for testing tar and its products (Ed. W.M. Barnish) 7thEd. standardization of tar test commitee, Chesterfield U.K. 1979.
55. I. Mochida , Keiko Kudo, Kenjiro Takeshita, Ryohei Takahashi, Yoshio Sueisugu, et Jyuji Furumi, Fuel 53, 253 (1974).
56. I. Mochida , Yasunori Tomari, Keiko Maeda, et Kenjiro Takeshita, Fuel 54, 265 (1975).
57. H.W. Sternberg, C.L. Delle Donne, P. Pantages, E.C. Moroni et R.E. Markby, Fuel 50,452 (1971)
58. L. Reggel, R. Raymond, S. Friedman, R.A. Freidel et J. Wender, Fuel 37,126 (1958)
59. I. Mochida , Keiko Maeda, Kenjiro Takeshita, Fuel 55, 70 (1976).
60. I. Mochida , Yozo Korai et Ichiro Ueno, Ext. Abs. of 18th Biennal conf. on Carbon, American Carbon Society, worcester, M.A. U.S.A,185, (1987).
61. I. Mochida ,I. Ueno, K. Sakanishi, Y. Korai et H. Fujita, J. Japan Petroleum Inst. 30, 31(1987).
62. I.C. Lewis, Fuel 66, 1527 (1987)
63. M. Zander, Fuel 66, 1536 (1987).
64. A. Genard, Thèse Université de Marseille, 1987.
65. N. Berkowitz, "An introduction to coal chemistry" Academic Press, 1979.
66. D.D. Whitehurst, "Organic Chemistry for Coal J.W. Larsen ED., Amer. Carbon Society Symposium Series 71,15 (1978).
67. T.F. Yen,"Chemistry and Structure for Coal Derived Asphaltenes and Preasphaltenes", Int. Report Fossil Energy, 1980.

68. B.C. Bockrath et F.K. Schweighardt, Fuel 57, 4 (1978); Anal. Chem.,51,1164 (1979)
69. F.K. Schweighardt et B.M. Thomas, Anal. Chem.,50,1381(1978)
70. R.L. Jolley, B.R. Rodgers, B.M. Benjamin, M.L. Poutsma, E.C. Douglas et D.A. Mc Whirter, "Studies of the effect of selected non donor solvents on coal liquefaction yields. Oak Ridge National Laboratory, September 1983.
71. M.M. Boduszynski, R.Y. Hurtubise et H.F. Sylva, Anal. Chem.,54,372(1982)
72. I.G. C. Dryden, Fuel 30, 145 (1951).
73. D. Dumay, Thèse Université de Metz, 1985.
74. M.C. Fouchères, Thèse de Docteur Ingénieur, Université de Metz,1984.
75. I. Zanella, Thèse Université de METZ 1987.
76. M. Farcasiu, T.O. Mitchell, D.D. Whitehurst, Chem. Techn. 1977, 681.
77. D.D. Whitehurst, T.O. Mitchell et M. Farcasiu,"Coal liquefaction", Academic Press, London, 31 (1980)
78. M. Farcasiu, Fuel 56, 9(1977).
79. P. Cléon, Thèse de Docteur Ingénieur, Université de Metz,1984.
80. D.D. Whitehurst, S.E. Butrill, F.J. Derbyshire, M. Farcasiu, G.A. Odoerder, L.R. Rudnick, Fuel 61,995 (1982); Coal Liquefaction Academic Press 1980.
81. I. Halasz, Erdöl und kohle, 31, 480 (1978) : 32 ,571 (1979).
82. G. P. Blumer, H.W. Kleffner, W. Lücke et M. Zander, Fuel 59 ,600 (1980).
83. S.R. Moinelo, R. Menendez, J. Bermejo et A. Garcia, in "Proc. Int. Conf. on Coal Science",Pittsburg, 759(1985). Fuel 67 ,682 (1988).
84. W. A. Dark et D.L. Bradford, J. of Chrom. Science,(1977), 115, 450.
85. J. Chimielowiec et A. George, Anal. Chem. 52, 1154 (1980).
86. W. Holstein, Chromatographia, 14, 468, (1981).
87. W. Holstein et D. Severin, Chromatographia 15, 231 (1982).
88. P. Cléon, M.C. Fouchères, D. Cagniant, D. Severin et W. Holstein Chromatographia , 20, 543 (1985).
89. M. Schon, H. Schultz, D.D. Dai Vong et N. Van Hung, Erdöl und Khole, 5, 222 (1984).
90. M.L. Lee, D.L. Vassilaros, C.M. White et M. Novotny, Anal. Chem., 51, 768 (1979).
91. A. Wehrli et E. Kovats, Helv. Chim. Acta 18, 190 (1959).
92. D. Later, T.G. Andros et M. Lee, Anal. Chem.55, 2126 (1983).
93. M.A. Poirier, B. S. Das, Fuel 63, 362 (1984).
94. D.H. Valles Hernandez, Diplôme d'Etudes Supérieures Universitaire, Université de Metz 1985.
95. T.J. Wozniak, Thesis Indiana University 1984.
96. G. Hellmann, W. Holstein et D. Severin, DGMK - Proojekt 302 (Hamburg) (1982).
97. W.E. May et S. A. Wise, Anal. Chem., 56, 225 (1984).

98. L. Petrakis et D.W. Grandy, Fuel 60, 115 (1981).

99. I.B. Goldberg et H. Growe, Fuel 59, 133 (1980).

100. N. Berkowitz,"An introduction to coal technology", Academic Press New-York,1979.

101. I. Zanella, J.V. Weber, R. Gruber et D. Cagniant, Analusis, 16, 287,(1988).

102. H. Sfihi, Thèse Université de Paris VII, (1987)

103. J.B. Green, J.S. Thomson, S.K.T. Yu, C. A. Treese, B.K. Stierwalt et C.P. Renando, ACS, Div. of Fuel Chem. 31,198 (1986).

104. R. Gerhards, DGMK proojekt 285, 05,(1980).

105. R.B. Williams, ASTM Sp. Techn. Publ. 224, 168 (1958).

106. P. Burchill et A.A. Herod, Fuel 62, 20 (1983).

107. H. Borwitzky et G. Schomburg, J. of Chromatography 170, 99 (1979).

108. S.J.W. Grigson, W. Kemp et P.R. Ladgate, Fuel 62, 695 (1983).

109. W. Steedman, Fuel Proc. techn. 10,209 (1985)

110. D.H. Valles Hernandez, J.C. Lauer et D. Cagniant. Fuel 1988, sous presse.

111. H.D. Vallès, J.C. Lauer et D. Cagniant. Fuel 1988, sous presse.

-B-

RESULTATS EXPERIMENTAUX

PARTIE I

CARACTERISATION DE BRAIS DE PYROLYSE HAUTE ET BASSE TEMPERATURE.*

Brais ex-charbon et ex-Pétrole

* une partie des travaux présentés dans cette partie a fait l'objet de publications (réf.1,2)

Références bibliographiques page 71.

MISE AU POINT DE LA CHROMATOGRAPHIE PAR ELUTION SEQUENTIELLE PAR EXTROGRAPHIE.

INTRODUCTION.

Notre travail répond à une demande assez pressante de techniques de séparation des brais pouvant être effectuées à l'echelle préparative pour la production de fractions des brais en quantité importante (quelques dizaines de grammes) permettant une caractérisation analytique et une étude de réactivité.

Notre objectif est de satisfaire à cette demande par la mise au point d'une technique permettant d'une part **la caractérisation rapide des brais selon leur origine (HT ou BT ex-pétrole ou ex-charbon),** et d'autre part **la séparation des brais par familles chimiques de constituants.**

La méthode mise en oeuvre est la chromatographie par élution séquentielle par Extrographie (SESC-EX). Cette méthode combine les performances d'une **extraction** par solvants et celles de la chromat**ographie.**

Le plan de cette partie sera le suivant:

1°. FRACTIONNEMENT PRIMAIRE

A) - Méthodes d'extraction classique aux solvants sélectifs

B) - Essai d'extraction au Soxhlet sur alumine

C) - Technique d'extrographie (échelle préparative)

2°. FRACTIONNEMENT SECONDAIRE

A) - par HPLC sur silice et sur aminosilane

B) - par chromatographie capillaire

3°. CARACTERISATION STRUCTURALE.

1. ORIGINE DES ECHANTILLONS ETUDIES.

Nos échantillons nous ont été fournis par la Société Huiles, Goudrons et Derivés (HGD) et le Centre de Pyrolyse de Marienau (CPM).

Le tableau 8 présente ces échantillons ainsi que les procédés par lesquels ils ont été obtenus. Leurs caractéristiques sont reportées dans le tableau 9.

Echantillons	Type de Four	T(°C)	Procédé	Observations
BT- Polonais*	Cuve	600-700	Lurgi-Spulgass	Stade semi-industriel
- Sasol	Cuve	"	Lurgi	Stade industriel Gazéification
- Croda	Nc	"	Nc	Stade lindustriel Brai de distillation
HT- E120	Nc	900-1100	Nc	Stade industriel
- N°26	Nc	"	Nc	Stade industriel Brai HT maturé
AS pétrochimique	Nc	"	Nc	Industriel

Nc: Non communiqué

Tableau 8: Origine des brais utilisés.

*brai de condensation primaire BT- Bilan L3, la pyrolyse a été réalisée en Pologne à partir du charbon de la Houve (39,4 % MV, charbon non agglutinant avec une teneur en eau de 5,7 % et un indice ROGA < 20)

Brai origine	Référence	Analyse Elementaire								O/C	H/C	O/H	KS
		C	H	N	O *	S	Cl	cendres	Total				
BT-Polonais	E1030(6)	81,6	7,6	1,06	7,14	1,46	0,28	0,75	99,89	0,066	1,12	0,059	64
Sasol	E1021(3)	85,13	6,69	1,12	6,62	0,53	0,07	0,7	100,86	0,058	0,94	0,062	51
Croda	E1021(3)	87,11	6,68	1,07	3,31	1,14	0,09	0,6	100	0,028	0,92	0,031	73
HT-HGD	E120	91,9	4,65	0,76	1,53	0,55	0,17	0,34	99,9	0,012	0,61	0,021	70
HT-HGD	N°26	92,39	4,41	0,73	2,37	0,85	0,01		100,76	0,019	0,57	0,034	90
AS	E1022	91,37	5,6	0,18	2,29	1,01	0,04	0,2	100,69	0,019	0,74	0,026	105

* dosage direct

Tableau 9: Caractéristiques des échantillons étudiés. (Résultats fournis par le CPM)

Les différences de technologie de ces procédés, notamment la température, entrainent un écart sensible sur les rendements et la composition des produits obtenus.

L'origine pétrochimique du brai AS devra être prise en compte dans les discussions des résultats.

PREPARATION DES ECHANTILLONS.

Sur la base d'une étude réalisée par Dumay(3), qui a étudié les paramètres pouvant influencer le rendement de l'extraction, tous les échantillons sont broyés et tamisés à une granulomètrie < 200 µm et conservés à l'abri de l'air et de la lumière.

2. FRACTIONNEMENT PRIMAIRE.

2.1. EXTRACTION PAR SOLVANT.

Nous avons réalisé l'extraction aux solvants sélectifs par sonication dans les conditions déjà décrites (1,2) sur 1 à 2g d'échantillon [bain d'ultrasons de type SONOCLEAN type réf. RK103H) pendant 15 minutes, température ambiante]. (cf figure 12 C, page 23)

Le bilan de l'extraction, en % par rapport au brai initial, est donné tableau10.

BRAI	% HS	TS	THF-S	THF-I	Total
BT Polonais	23,7	55,8	15,5	5,2	100,2
Croda	49,7	19,9	7,7	17,3	104,4
Sasol	14,9	54,5	20,4	9	98,8
HT-E120	15,1	45,9	10	29	100
N°26	18,7	46	11,7	22,9	99,3
AS	12,1	65,3	10,7	11,9	100

Tableau 10: Bilan de l'extraction aux solvants sélectifs par sonication.

L'histogramme de distribution de masse de ces fractions (cf. figure 13) traduit une grande différence selon les échantillons.

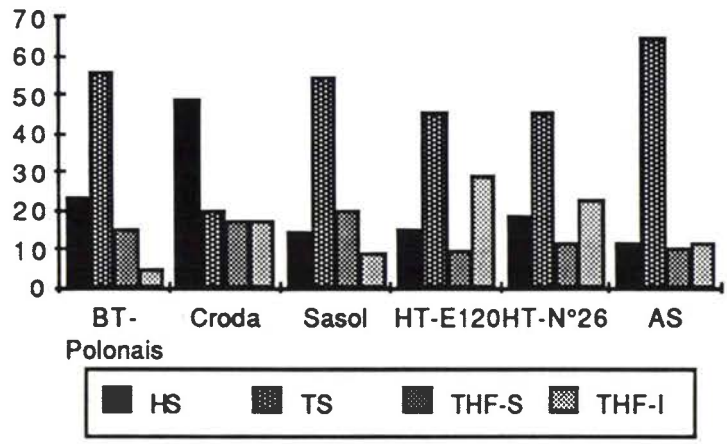


Figure13: Histogramme de distribution de masse après extraction par sonication

Ces résultats montre d'une part l'analogie des brais HT (N°26-E120), d'autre part une nette différence entre les brais BT. Le brai AS présente un taux particulièrement élevé en asphaltènes (caractéristique de son origine pétrolière).

Nous avons indiqué que la reproductibilité de la méthode d'extraction dépend de l'ordre d'utilisation des solvants et du protocole mis en oeuvre. Nous illustrons ci-après la variation de solubilité des brais en fonction de la nature du solvant (cf. tableau 11).

% Insoluble	Essai	BT			HT		
		Polonais	Sasol	Croda	E120	N°26	AS
Toluène	& 1	26,5	32,2	31,2	36,4	336	14
	& 2	-	32	34,2	-	36	13,4
	3	20,5	30,5	30,6	35,5	39	22,6
Chloroforme	1	11,6	18,5	24,8	27,7	27,8	5,4
	2	-	19,7	27,1	-	27,4	4,2
Dichlorométhane	1	13,4	34	32	29	30,4	10
	2	-	34,3	27,8	-	31,4	9,7
		&: selon la procédure C, page 23					

Les chiffres indiqués se rapportent aux % d'insolubles dans le solvant considéré.

Tableau 11: Variation de la solubilité des brais en fonction de la nature du solvant

Nous avons caractérisé les fractions obtenues par extraction aux solvants sélectifs (cf. tableau 10) par spectroscopie de RMN et IR. Quelques exemples sont donnés ci-après.

La figure 14, reprend les spectres RMN des fractions huiles et asphaltènes pour quelques brais: BT (polonais et croda) et HT (E120 et AS). Sur ces spectres on observe d'ores et déjà la différence entre ces échantillons: les brais BT présentent un caractère très aliphatique par contre les brais HT sont caractérisés par une forte aromaticité.

La figure 15, donne les spectres IR de fractions HS et TS des brais BT Polonais, HT E120 et AS. L'examen des spesctres IR et RMN suscite les remarques suivantes concernant l'efficacité de la méthode d'extraction quant à la caractérisation d'un brai par famille chimique:

- la comparaison des spectres RMN (ou IR) d'une fraction donnée (HS ou TS) d'un brai à l'autre montre la différence d'aromaticité et d'alkylation entre les brais BT et les brais HT.

- la comparaison effectuée pour un brai donné entre les fractions HS et TS montre le peu d'efficacité de la séparation: aucune différence qualitative de spectre IR des fractions HS et TS (notamment brais HT E120 et As) très faible différence d'aromaticité entre ces mêmes fractions à l'exception du brai BT Croda.

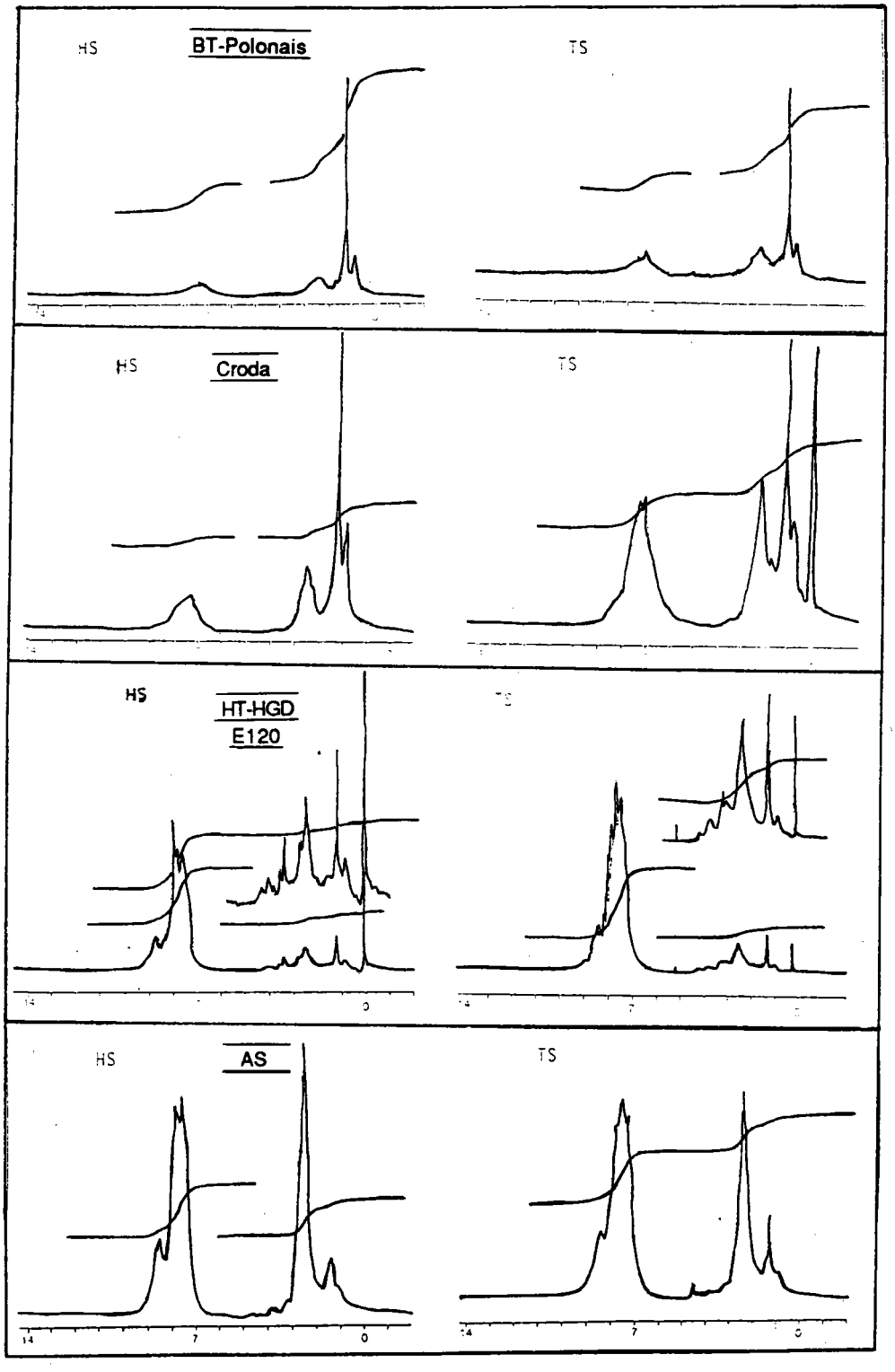


Figure 14: Spectres RMN des huiles et asphaltènes de quelques brais.

Conditions expérimentales*:

- Spectromètre Brucker WP80 SY
- Solvant: CDCl3
- référence interne: Tetramethylsilane (TMS)

* sauf indication contraire tous nos spectres RMN ont été enregistrés dans ces conditions

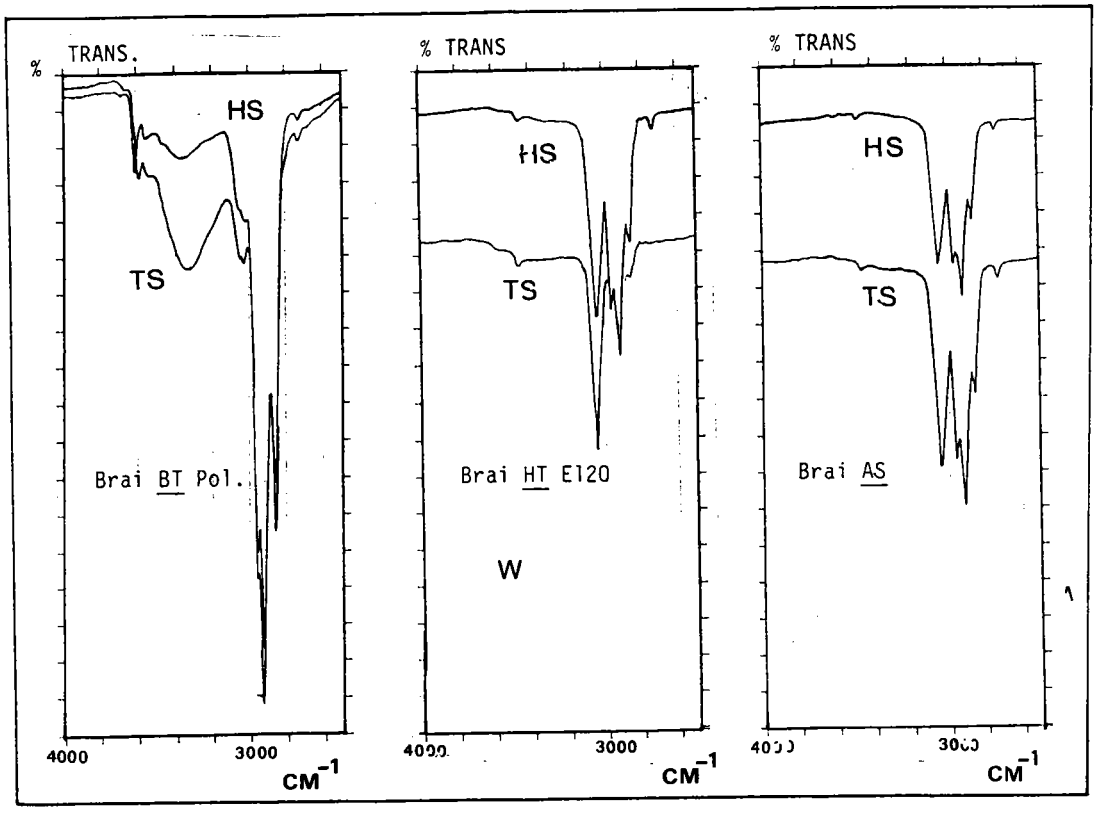


Figure 15: Spectres IR des fractions HS et TS de quelques brais.
Conditions: Spectrophotomètre IR - PERKIN ELMER 881
Solvants: CCl4 (fraction HS); CS2 (fraction TS)

Par ailleurs la méthode de sonication est limitée à des quantités de l'ordre de 1 à 2g, incompatibles avec notre objectif visant à obtenir des quantités de fractions de l'ordre d'une dizaine de grammes. (l'utilisation d'une sonde à ultrasons permet de travailler sur 10g aux depens d'une oxydation des fractions asphaltènes).

Nous conservons cette technique uniquement pour le suivi comparatif des esais de traitement thermique (cf. page 90).

2.2. ESSAI DE FRACTIONNEMENT D'UN ECHANTILLON DE BRAI ADSORBE SUR ALUMINE PAR EXTRACTION AU SOXHLET.

Dans cet essai nous avons tenté de coupler l'extraction par solvant et la chromatographie en utilisant l'extraction au Soxhlet dans les conditions décrites ci-après. En cas de succès, cette technique aurait permis d'engager des quantités importantes d'échantillons.

Deux échantillons de brai (HT N°26 et BT polonais) ont été soumis à cet essai selon le mode opératoire suivant:

on met en suspension 10g de brai (HT ou BT), 15g d'alumine (Al_2O_3) dans 100 ml de CH_2Cl_2. Après homogénéisation, on élimine le solvant au rotavapor et on remplit la cartouche du Soxhlet avec la poudre d'Al2O3 chargée de brai.

On procède à l'extraction par la gamme de solvants suivante:

- mélange pentane/toluène (85/15) (ou PT15%), chloroforme (CHCl3), Tetrahydrofurane (THF). Le bilan pondéral est donné dans le tableau 12.

L'efficacité de la séparation, testée par les spectres IR entre 3600-2800 cm^{-1}, montre que cette méthode présente les mêmes inconvenients que l'exemple précédent.

ELUAN T	BRAI BT (%) Polonais	BRAI HT (%) N°26
PT 15 %	31,3	4,6
CHCl3	56,1	64,6
THF	6,9	2,3
Résidu (cartouche)	6,1	28,1

Tableau 12: Bilan pondéral de l'extraction au Soxhlet.

Bien que cet essai se soit soldé par un échec, il a été le point de départ d'une démarche qui nous a conduit à utiliser l'extrographie mise au point en mode SESC-Ex .

2.3. MISE AU POINT DE LA CHROMATOGRAPHIE PAR ELUTION SEQUENTIELLE PAR EXTROGRAPHIE EN MODE HPLC.

L'extrographie, a l'avantage de *combiner en une seule opération l' extraction par solvants sélectifs des constituants d'un échantillon et l'élution séquentielle par une gamme élutotropique de solvants, telle qu'elle est pratiquée en chromatographie d'adsorption classique.*

Cette technique, introduite pour la première fois par Halasz (4) pour le fractionnement des produits lourds pétroliers, fut reprise par Blumer et coll. (5)dans l'étude des brais de pyrolyse du charbon puis par Moinelo et coll(6,7) dans le cas de divers extraits de charbon. Les travaux de ces auteurs varient selon la nature des solvants mis en jeu et selon les technologies appliquées (inversion ou non de flux d'élution lors de la SESC-EX, extraction finale au Soxhlet du résidu de la colonne). Les différentes conditions expérimentales sont rapportées tableau 13.

Parmi les paramétres importants intervenant dans l'extrographie citons:

1) - la nature de l'échantillon

2) - le choix de l'adsorbant, le gel de silice étant le seul adsorbant utilisé par l'ensemble des auteurs cités (cf. tableau 13).

3) - la gamme de solvants d'élution.

Ces trois paramétres ont été recemment discutés par Moinelo et coll. (7) qui, en particulier, ont testé l'influence de l'activité du gel de silice sur la quantité totale de produits elués en extrographie.

les conditions optimum de la séparation étant essentiellement liées à la nature de l'échantillon, nous avons modifié les modes opératoires décrits par les auteurs cités (4,5,6) tant pour le choix de l'adsorbant que pour celui de la gamme d'élution.

Sur la base des travaux antérieurs au laboratoire (8) nous avons retenu l'alumine comme adsorbant compte tenu de la forte polarité des brais BT mais n'avons fait aucune comparaison avec le gel de silice. Des études en cours menées parallèlement dans notre laboratoire (9) montrent que dans le cas des hydroliquéfiats, il y a une plus forte rétention sur l'alumine que sur le gel de silice.

Ayant retenu les solvants utilisés en chromatographie d'élution séquentielle (10) (SESC) nous désignerons par la suite la méthode mise au point sous le nom de SESC-EX.

AUTEURS (références)	ECHANTILLON	Rapport Echant./adsorbant	Solvants d'élution
Halasz et coll.(4)	Résidu de distillation d'un brut pétrolier	67g/100g de silicagel	heptane; chlorure de methylène; triéthylamine-toluène(95/5); dimethylformamide (DMF) (extraction au soxhlet du contenu de la colonne)
Blumer et coll. (5)	Brai de pyrolyse du charbon	40g/90g de silicagel	hexane; toluène; (backflush) pyridine; extraction au soxhlet du contenu de la colonne avec DMF.
Moinelo et coll.(6)	Extraits Pyridiniques de charbons	2g/30g de silicagel	nHexane; hexane/benzène(64/36); chloroforme; chloroforme/ether (95,15); chloroforme/éthanol (93/7); Pyridine et extraction au soxhlet (pyridine) du contenu de la colonne
Moinelo et coll.(7)	Brais de pyrolyse du charbon + extrait de charbons au solvant supercritique (toluène)	2g/30g de silicagel	même gradient que (6)
Alula et coll. (1).	Brai BT et HT ex-charbon ex-pétrole	30g/160g d'alumine	pentane/toluène(96/4); chloroforme; méthanol, tetrahydofurane.

Tableau 13: Applications de l'extrographie aux produits ex-charbon ou ex-pétrole.

2.4. Mode opératoire de la SESC-EX.

On mélange à froid 30-60g d'un brai, finement broyé et tamisé (<200 µm), avec la quantité suffisante de CH2Cl2 (150-300ml) pendant quelques minutes au rotavapor. Puis on rajoute la phase stationnaire (140-280g) d'alumine (Al2O3). Après homogénéisation du milieu, on élimine le solvant (40 °C-rotavapor) jusqu'à obtention d'une poudre sèche d'Al2O3 imbibée de brai.

Il est nécessaire d'éliminer toutes traces de solvant qui seraient susceptibles d'entrainer malencontreusement certains composés polaires dans la série de tête d'où des résultats non reproductibles.Le dichorométhane a été préféré au chloroforme(5) et au THF (4) car plus facilement éliminable vue la forte polarité de certains échantilllons , en l'occurence les brais BT.

La charge ainsi préparée est versée dans la colonne qui contient déjà le premier éluant, de façon à assurer un remplisage homogène. Signalons que les auteurs cités ont utilisés le remplissage à sec de la colonne (4,5,6).

La figure 16 donne le schéma du montage utilisé.

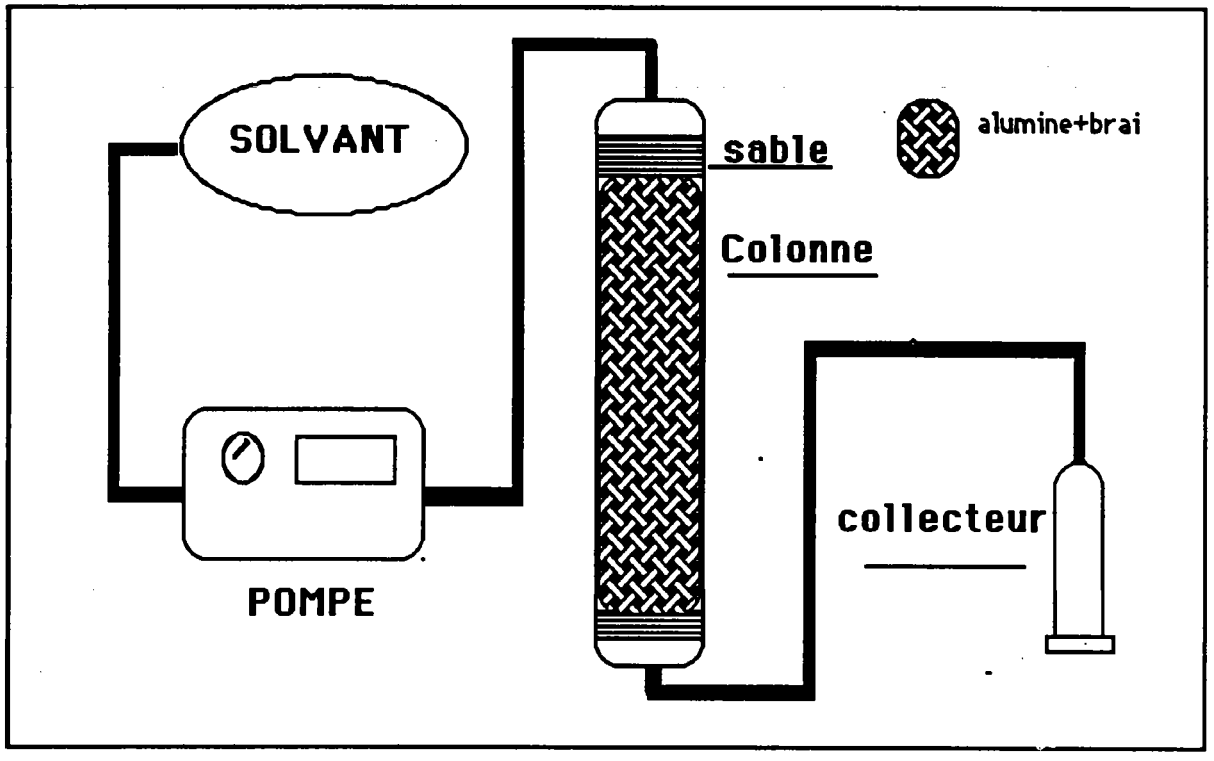


Figure 16: Schéma du montage utilisé en extrographie.

Conditions:

- Colonne : Pharmacia type SR25*100 - classe D
  Longueur: 100 cm, diamétre interne: 2,5 cm
- Pompe Duramat: type 76 Schutzart IP31 - Pression: 1,1 bar
- Alumine type MERCK - activité neutre(I) - 70-230 mesh

2.5. OPTIMISATION DE LA METHODE.

L'optimisation des volumes d'éluant, a été rendue possible par l'analyse de toutes les fractions par spectroscopie IR . On regroupe ainsi les fractions identiques d'un même éluant.

Choix des solvants d'élution .

Dans un premier temps nous avons appliqué la gamme complète de 9 solvants de la chromatographie classique (10) (cf tableau 16,page 46). Compte tenu des résultats, nous avons éliminé successivement les solvants 5,6 et 8, et dans l'optique de la mise au point d'une méthode rapide et préparative, nous avons finalement retenu la gamme suivante:

PT 4% - CHCl3 - MeOH - THF

	SOLVANT 1	2	3	4	7	9	
solvant*	P	PT 4%	PT 15%	CHCl3	MeOH	THF	Résidu
1er essai	37,3	1,2	1,5	44,7	-	2	13
2e essai	-	33	-	39	13	2	13

* les numéros sont dans l'ordre du tableau 16,page 47.

Tableau 14: Rendement de SESC-EX en fonction de la gamme de solvants (Brai BT polonais).

L'histogramme de distribution de masse (figure 17) montre le bilan pondéral de l'application de la gamme retenue aux brais BT polonais et HT N°26.

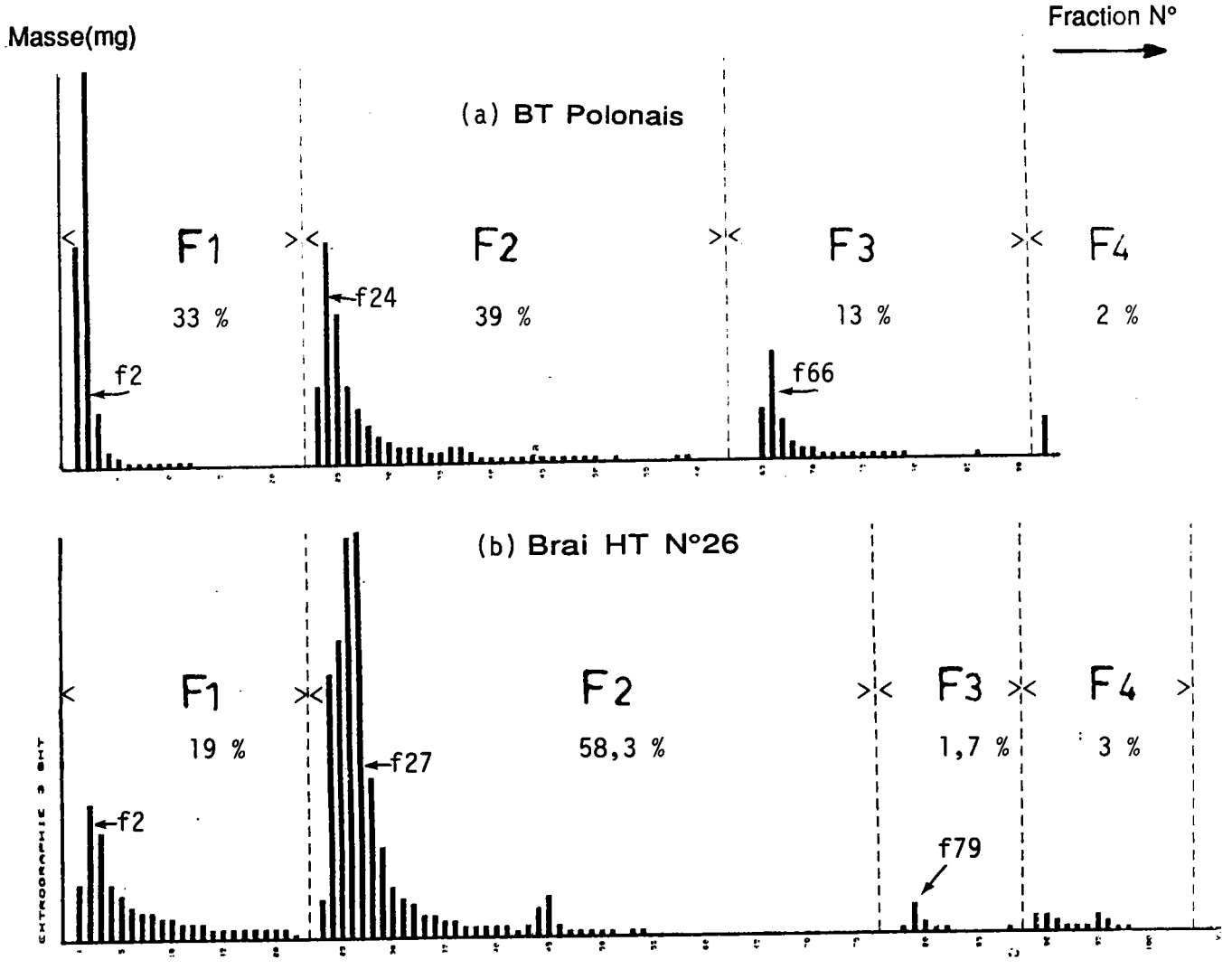


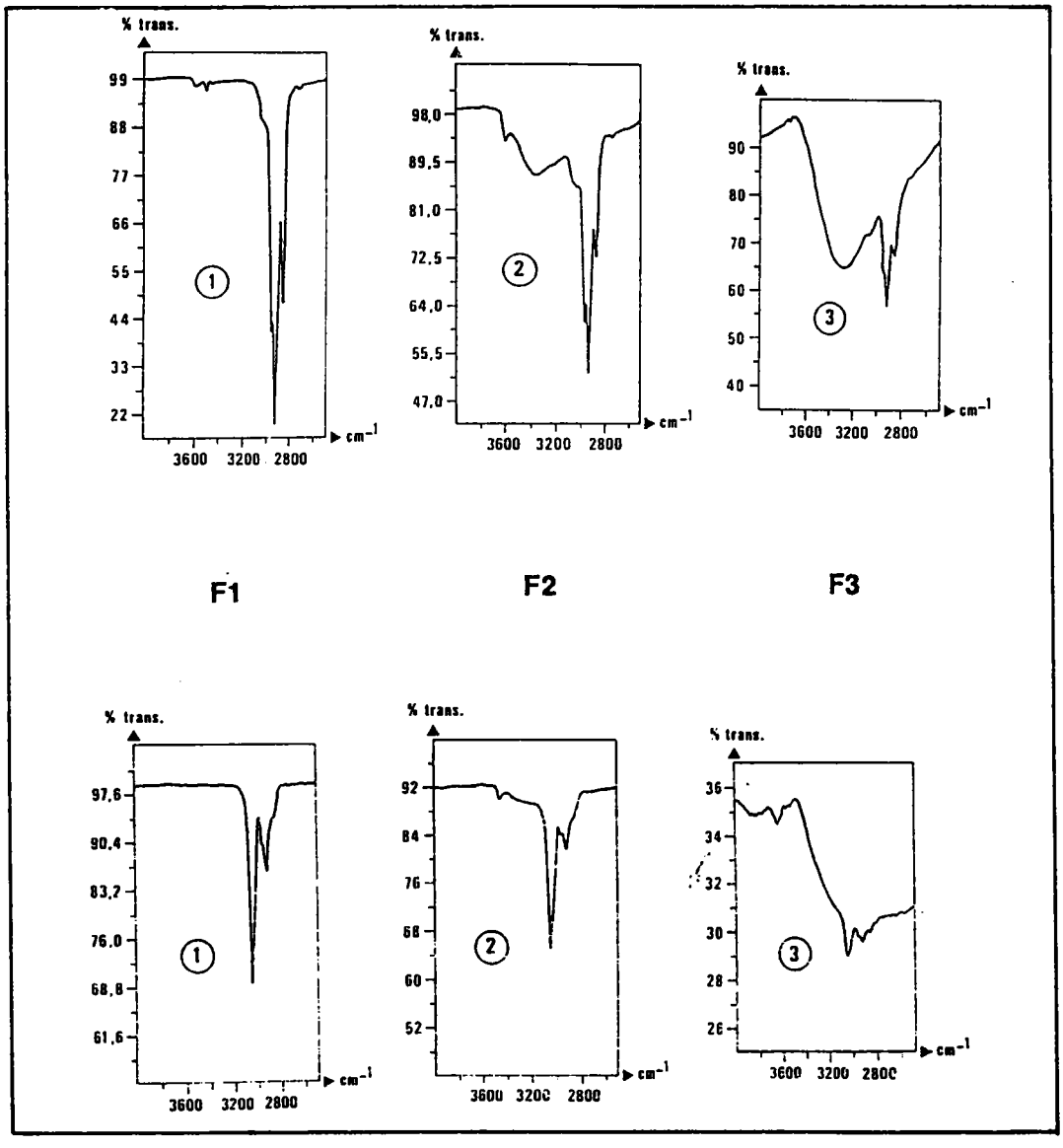
Figure 17: histogrammes de distribution de masse des brais BT polonais (a) et HT N°26 (b).

Reproductibilité et sélectivité de la méthode.

Les résultats sont obtenus avec moins de 2% d'erreur.

La "selectivité chimique" de la méthode SESC-EX, dans les conditions retenues, par comparaison aux autres méthodes de fractionnement primaire (sonication et Soxhlet)est mise en évidence par les spectres IR (figure 18) ainsi que par les spectres RMN ^1H (figure 19)(cas des brais BT polonais et HTE120).

BRAI BT



BRAI HT E120

Figure 18: Spectres IR des fractions de SESC-EX.

1: fraction PT4% 2: fraction CHCl3 3: fraction MeOH

conditions: Spectrophotomètre IR- PERKIN ELMER 881

Solvant: F1-F2 = CS2 F3 = KBr

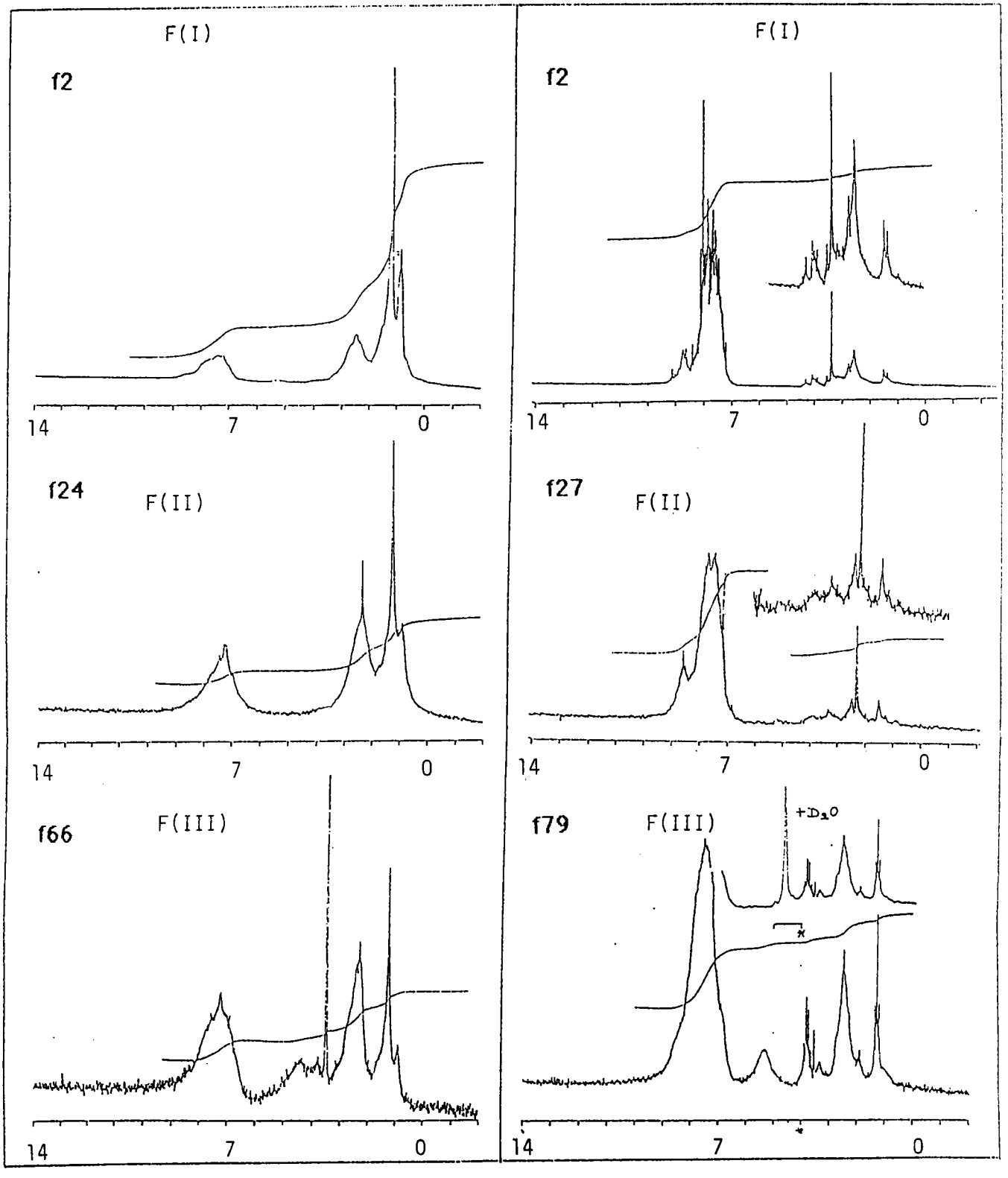


Figure 19: Spectres RMN^{1}H de quelques fractions d'extrographie.

f2 = F(I) éluée au PT 4%, f24 (BT) et f27 (HT) = F(II) éluées au CHCl3

f66 (BT) et f79 (HT) = F(III) éluées au MeOH.

Conditions: Spectromètre BRUCKER WP 80 SY (annexe 4)

solvant: CDCl3 ou (CDCl3+DMSO) - concentration: 20%

3. APPLICATION DE LA SESC-EX A LA CARACTERISATION DES BRAIS.

La méthode mise en au point permet une caractérisation rapide des brais de pyrolyse. Nous l'avons appliquée à cet effet aux 6 échantillons de brais précédemment décrits. Les résultats sont réportés tableau 15 et les histogrammes sont donnés figure 20.

Brai	Réf.	PT 4%	CHCl3	MeOH	THF	Extrait	Résidu
		F1	F2	F3	F4	%	colonne
HT	N°26	19	58,3	1,7	3	82	18
	v *	2,8	5,8	1,3	1,9		
HT	E120	23	46,3	2,3	6,2	77,7	22,3
	v *	2,8	4	2,3	1,8		
AS	E1022(3)	23,4	64,1	2,3	4,7	94,5	5,5
	v *	2,8	3	2,3	2,3		
BT "Polonais"	E1030(6)	33,1	39	*13,4*	2	87	13
	v *	2,8	5	3,3	1		
BT Croda	E1021(5)	30,5	29,5	6,7	5,9	72,6	27,4
	v *	2,8	2,9	1,5	0,9		
BT Sasol	E1023(1)	27,6	33	*16,5*	12,4	89,6	10,4
	v *	2,8	5	3,3	1		
v* volume de solvant utilisé en litre							

Tableau 15: Bilan pondéral de la SESC-EX appliquée aux brais BT et HT.

La différenciation des brais BT et HT à partir des fractions séparées par extrographie devient évidente d'après les spectres IR et RMN.

Un brai BT se caractérise par une forte alkylation (bandes $\upsilon_{CH2;CH3}$ à 2900-2800 cm^{-1}), par la présence des bandes caractéristiques des composés hydroxylés (υ_{OH} libres et liés entre 3600-3400 cm^{-1}) dans les fractions F2(CHCl3) et F3 (MeOH).

Un brai HT se caractérise par une forte aromaticité ($\upsilon_{CH\ ar}$ à 3010-3030 cm^{-1}), par une plus faible alkylation et une faible proportion de composés polaires (υ_{OH}) dans la fraction F2. Par contre, présence de structures hydroxylées à forte liaison hydrogene dans la fraction F3.

Ces conclusions sont confirmées par les spectres RMN ^1H (figure 14).

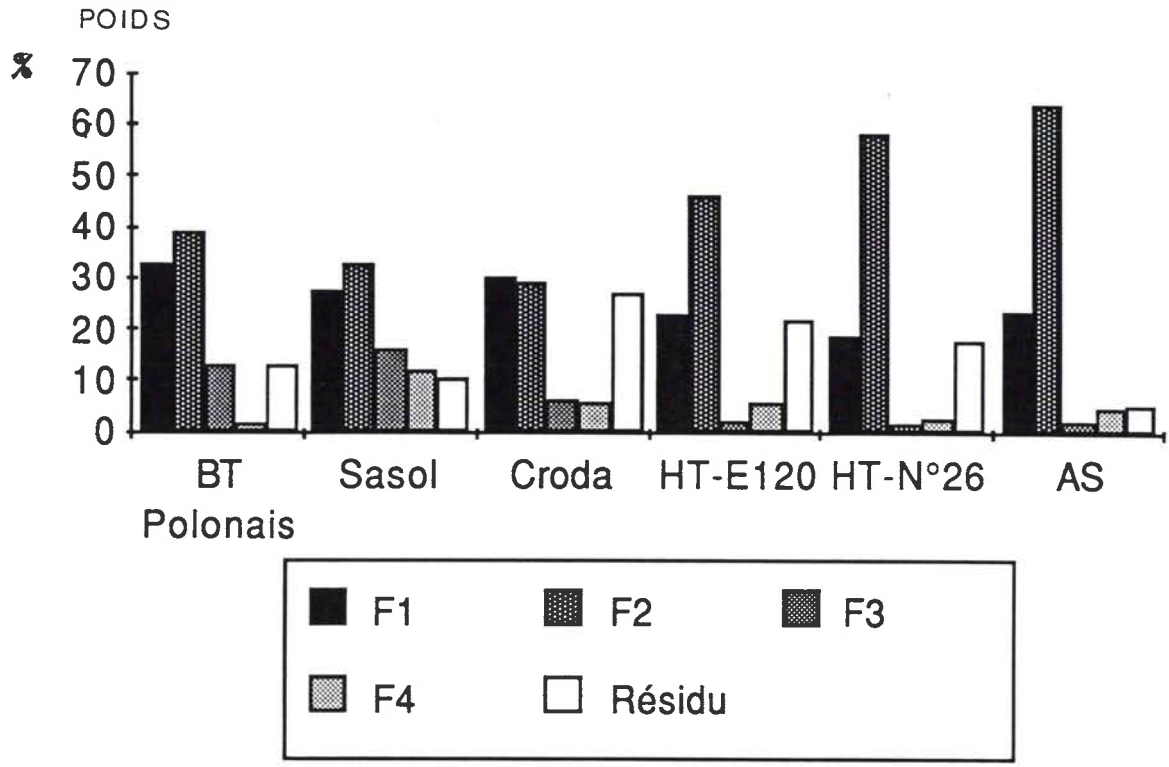


Figure 20: Histogramme de distribution de familles en SESC-EX.

4. CARACTERISATION DES STRUCTURES.

La caractérisation des produits séparés par toute méthode de fractionnement (cf. SESC-EX ou extrographie) dans le domaine des produits lourds est limitée par leur complexité et leur non volatilité.

L'examen de la bibliographie montre que la caractérisation repose à la fois sur des considérations objectives et subjectives.

Les premieres résultent de l'utilisation des méthodes spectroscopiques, notamment la spectroscopie IR telle que nous l'avons exploitée dans le paragraphe précédent (identification des structures aromatiques, alkylées, hydroxylées, azotées) et l'analyse centésimale (variation des teneurs en carbone, oxygène et azote selon la fraction isolée, ces teneurs augmentant généralement avec l'avancement du fractionnement).

Les secondes sont uniquement des hypothèses raisonnables mais non prouvées en tenant compte de la polarité des produits supposés. A titre d'illustration nous donnons les identifications suggérées par Farcasiu (10) pour l'utilisation de sa gamme éluotropique dans le cas de l'analyse d'un échantillon de SRC.

En ce qui concerne les trois premières fractions , leur volatilité permet une analyse structurale approfondie par chromatographie gazeuse sur colonne capillaire (CC) couplée ou non à la spectrométrie de masse. Pourles fractions 4,5,6 les groupes fonctionnels hydroxylés et azotés sont identifiables par IR et au delà (fractions 7,8,9) aucune preuve de structures ne peut être apportée.

Les attributions proposées par Moinelo et coll. (6,7) sont basées sur celles de Farcasiu (10).

Des études réalisées au laboratoire ont montré qu'avec les mêmes solvants les structures varient avec l'origine des échantillons: (hydroliquéfiats(11), brais (3).

A titre d'illustration sur les difficultés d'attribution citons la récente publication de Moinelo et coll. (7) qui ont justifié la présense d'ethers cycliques dans la fraction pyridinique sur la base de bandes relevées en IR et qui en fait traduisent une pollution par la graisse de silicone.

fraction	Eluant	Type de composés
1	Hexane	Saturés
2	Hexane/Benzène (85/15) %	Aromatiques
3	CHCl3	Aromatiques polaires, hétérocycliques (N,O,S) non basiques
4	CHCl3 /Et2O (90/10)%	Phénols
5	Et2O/EtOH (97/3)%	Hétérocycles azotés basiques
6	MeOH	Hétéroatomes multifonctionnels
7	CHCl3/EtOH	Polyphénols
8	THF	Polyfonctionnels
9	Pyridine	Polyfonctionnels
10	Non élué	

Tableau 16: Gradient d'élution pour la SESC sur alumine selon Farcasiu(10).

En ce qui concerne nos attributions, proposées tableau 17, elles sont partiellement confirmées par spectroscopie IR, RMN d'une part et par les fractionnements secondaires décrits ci-après basés sur les chromatographies gazeuse, d'adsorption sur phases gréffées et de perméation de gel. Les structures non confirmées sont proposées par analogie avec les travaux cités (8,9,10). Des identifications plus poussées ont été réalisées sur les seules fractions F1 par CC et par SM.

Solvant	Dénomination	Composés obtenus
Pentane/Toluène (96/4) %	F1	Saturés, Oléfines, HPA
CHCl3	F2	HPA condensés, polaires [H-HPA, et N-HPA]
MeOH	F3	HPA; H-HPA; hétérocycles polyfonctionnels*
THF	F4	Dérivés Polyfonctionnels* (très oxygénés et peu azotés)

Tableau 17: Répartition des familles chimiques en SESC-EX.

* structures hypothétiques.

4.1. APPORT DE LA CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE SUR COLONNE CAPILLAIRE(CC).

Nous avons analysé les fractions F1 de SESC-EX par chromatographie gazeuse sur colonne capillaire (les conditions sont décrites en annexe 7, page 149), les résutats obtenus ont permis de dégager deux caractéristiques importantes en ce qui concerne les brais HT et BT.

les chromatogrammes des fractions F1 des brais BT présentent des structures essentiellement paraffiniques (figure 21). Les composés aromatiques apparaissent en très faible proportion malgré leur présence quantifiée par HPLC sur silice et identifiée par spectrométrie de masse (tableau 23,page 63). Ces faits indiquent que toute la fraction n'a pu être volatilisée.

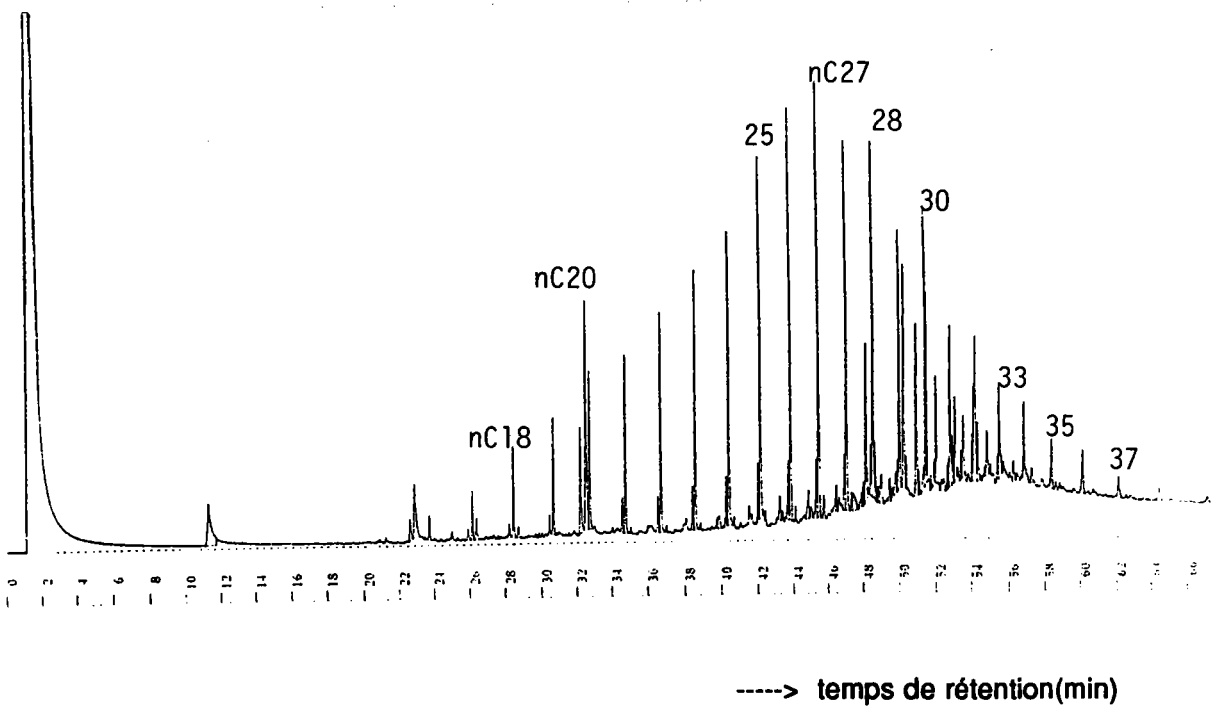


Figure 21: Chromatogramme de la fraction F1-brai BT polonais.

La figure 22 reprend les chromatogrammes des fractions F1 des brais HT.

Les composés identifiés en fonction de leur indice de rétention sont portés dans le tableau 18.

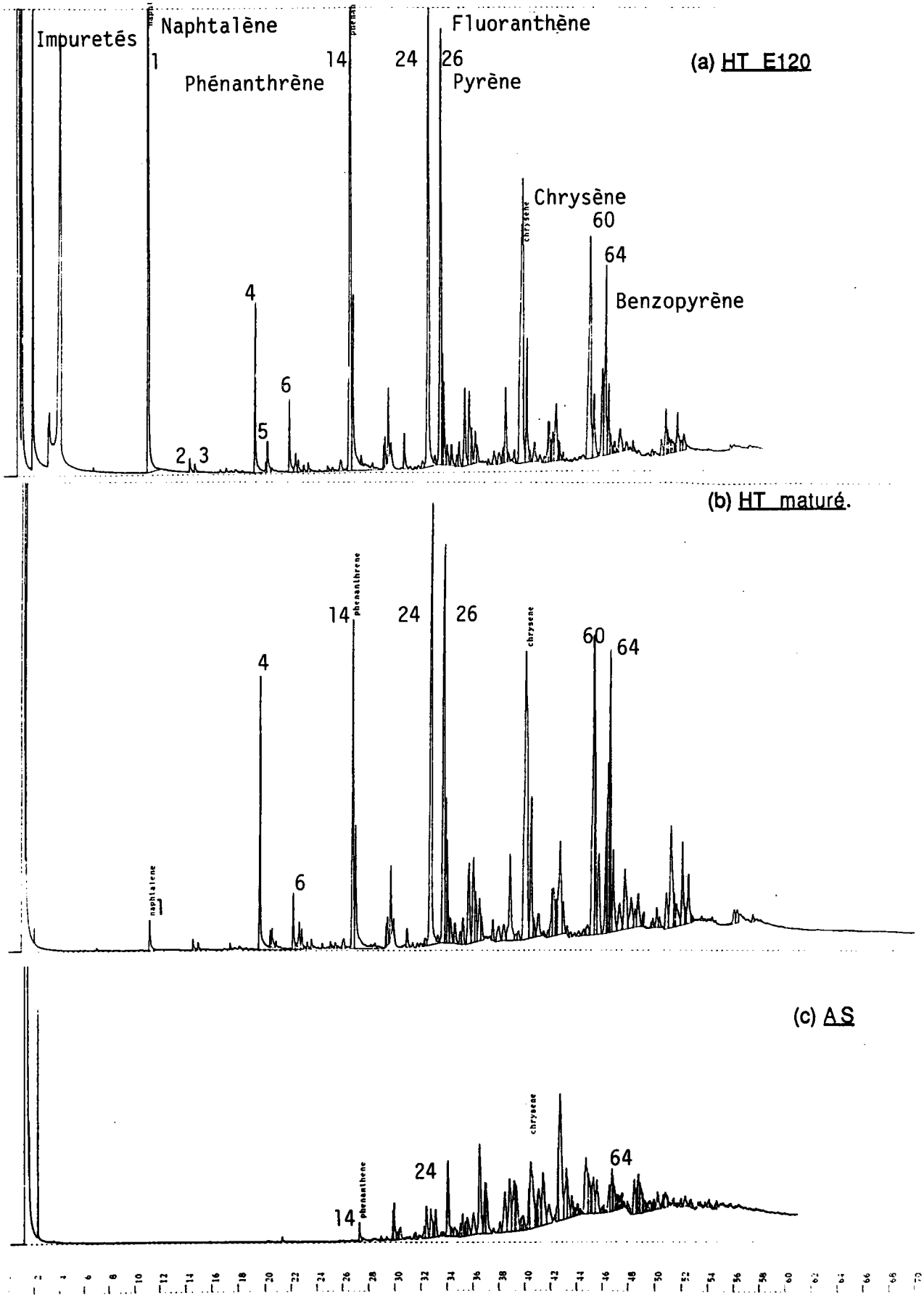


Figure 22: Chromatogrammes des fractions F1 des brais HT.

Pics n°	ndice de rét	Nom	HTE120*	HT N°26*	AS*
1	**200**	**Naphtalène N**	11,55	0,44	
2	221	2-Me-N	0,22	0,14	
3	223,63	1-Me-N	0,13		
4	253,44	Acénapthène	2,12	3,29	
5	259,32	Dibenzofuranne	0,51		
6	269,96	**Fluorène**	0,97	0,7	
8	274,27	3 Me-acénaphtène	2,08	0,27	
		di-Me-acénaphtène			
11	288,51	2-Me Fluorène	0,1		
13	295,02	Dibenzothiophène	0,28	0,13	
14	**300**	**Phénanthrène**	10,73	4,64	0,59
15	301,24	Anthracène	3,75		
20	321,56	Me-anthracène	0,9	0,35	
21	323,18	Me-carbazole	0,13		0,23
22	330,74	2 Phényl-naphtalène	0,54		
24	345,06	**Fluoranthène**	9,9	8,65	1,05
25	348,62	Me phényl naphtalène	0,13		
26	352,28	**Pyrène**	8,01	7,23	3,8
33	366,42	Me-Fluoranthène	1,6	1,7	1,23
35	369,08	Me-Pyrène	1,55	1,77	4,85
36	372,92	Benzyl naphtalène	0,64		
37	374	Me-Pyrène	0,32		2,43
38-40	374-386,9	di-Me Pyrène	0,7		
42	390,44	Benzonaphtothiophène	1,4	2,069	2,8
43	391,94	Benzophénanthrène	0,17		2,9
44	395,54	Benzo(a)anthracène	0,22		0,5
45	**400**	**Chrysène**	3,65	9,43	5,44
46	402,9	triphénylène	1,84	2,45	0,66
52-57	415,84-421	Me-Chrysène	3,32	3,9	14,2
60	439,15	Benzo-Fluoranthène	13,4	9,4	2,1
64	450,71	Benzopyrène	1,14		1,2
66	454,24	**Perylène**	0,15		0,32
69	460,88	Me-Benzopyrène	0,34		1,8
73	483,39	Benzo(b)chrysène	0,84	2,58	
	* exprimé en %				

Tableau 18: Identification des structures des fractions F1 par CC.

Les numéros des pics correspondent à leur ordre d'apparition sur les chromatogrammes.

La quantification des résultats en % par zone d'indice de rétention (cf. tableau 19) montre nettement la différence de structure entre les fractions F1 des trois brais HT.

Indice	HT E120	HT N°26	AS
0 < I < 200	0	0	0
200 ≤ I < 300	17	6,6	0
300 ≤ I < 400	46,7	38,9	40
I ≥ 400	36,4	54,5	60,1

Tableau 19: Quantification des résultats par zone d'indice de rétention.

Remarque:

Il est à noter que le naphtalène (I =200) disparait presque totalement du brai HT maturé. Quant à la fraction F1 du brai AS , elle ne présente pratiquement pas de composés avant le phénanthrène (I=300).

4.2. APPLICATION DE LA CHROMATOGRAPHIE D'ADSORPTION A L'ECHELLE SEMI-PREPARATIVE SUR COLONNE DE SILICE ET D'AMINOSILANE.

Les hydrocarbures saturés , oléfiniques et aromatiques, contenus dans la fraction F1 (éluée au mélange PT 4% en SESC-EX), sont séparés par HPLC sur silice. Les composés aromatiques et polaires, concentrés dans les fractions F2 et F3, sont séparés par HPLC sur aminosilane. Dans ce cas, les phénols sont récupérés par inversion de flux (backflush).

L'utilisation de phases polaires de type amino-silane (-NH2), cyano-silane (-CN) pour l'étude de produits pétroliers et charbonniers a fait l'objet de plusieurs publications(12-19). Ce type de phase sépare très bien les aromatiques polycycliques, les composés azotés neutres et les phénols. Les éluants utilisés sont généralement des alcanes (n-hexane, cyclohexane, heptane, etc...), des hydrocarbures chlorés et le méthanol.

Une étude analytique sur l'efficacité des phases stationnaires pour la séparation des hydrocarbures aromatiques et des composés polaires a été réalisée par H. Vallès sur les goudrons ex-charbons (20).

On notera la rapidité de la séparation par ces deux méthodes en mode HPLC (environ 45 minutes). Il est possible d'injecter 100 à 300 mg de produits sans entrainer une surcharge des colonnes.

Les premiers essais ont été réalisés d'abord sur les fractions discrètes (f_i de SESC-EX) de l'histogramme SESC-EX (figure 17) puis généralisés aux fractions globales d'un même éluant (Fi). La figure 23 donne le chromatogramme de la séparation sur silice des fractions PT 4% de SESC-EX des brais HT(N°26) et BT(polonais).

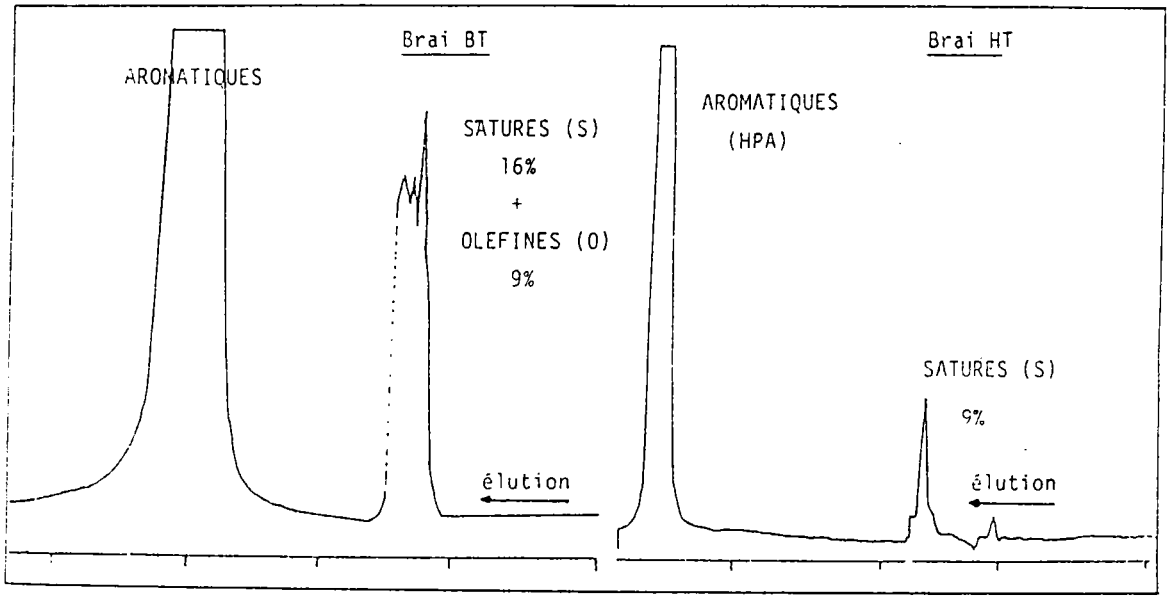


Figure 23: chromatogrammes de séparation sur silice des fractions PT 4%.

Conditions: - Chromatographe = Spectra Physics SP 8000(Norsolor) -

= Waters 6000 (L.C.S.O)

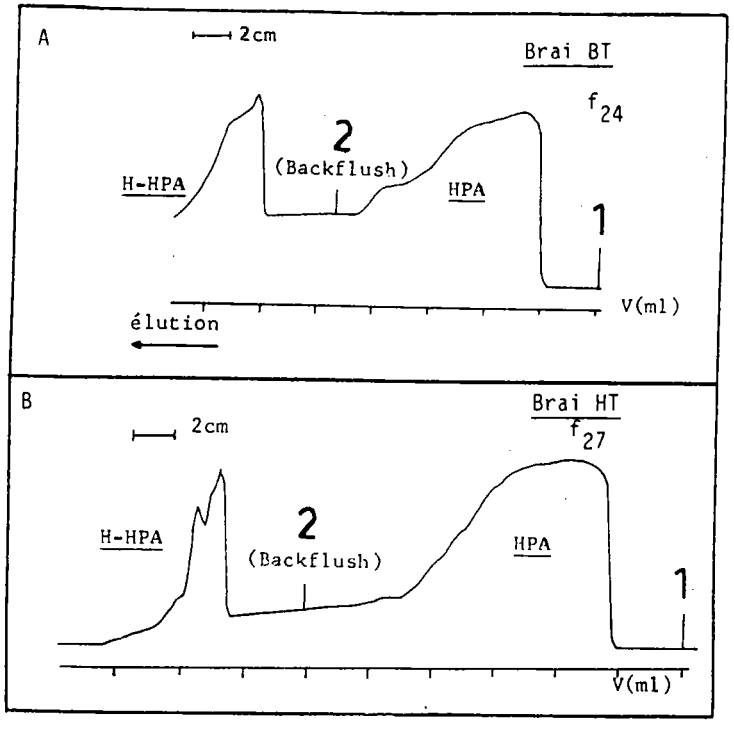
- Détection : Réfractométrie différentielle (RI) - WATERS R401

- Débit : 6ml/minute - Solvant : cyclohexane (CHX)

La figure 24, donne les chromatogrammes obtenus sur phase aminosilane pour les fractions f24-BT et f27-HT (éluées au CHCl3)et f66(éluée au MeOH), l'histogramme de distribution de ces différentes classes est donné ci-après (figure 25).

(A) fraction CHCl3 de SESC-EX

Elution: 1 - CH2Cl2 /CHX (50/50) avec CHX= cyclohexane 2- MeOH (Backflush)



(B) fraction MeOH de SESC-EX.

Elution: 1 - CH2Cl2/MeOH (50/50) 2- MeOH (Backflush)

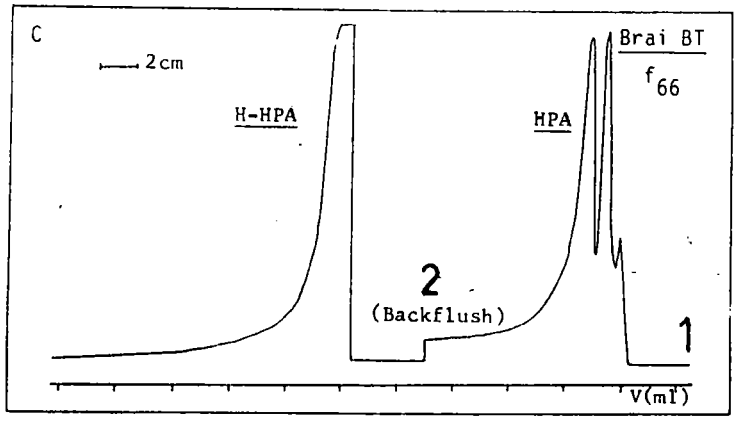


Figure 24: Chromatogrammes de la séparation sur phase aminosilane.

Conditions:- Chromatographe = Spectra Physics SP 8000(Norsolor) -

= Waters 6000 (L.C.S.O)

- Détection : Ultraviolet (U.V.) - spectromètre PERKIN - ELMER

- Débit : 15ml/min - 6 ml/min (LCSO)

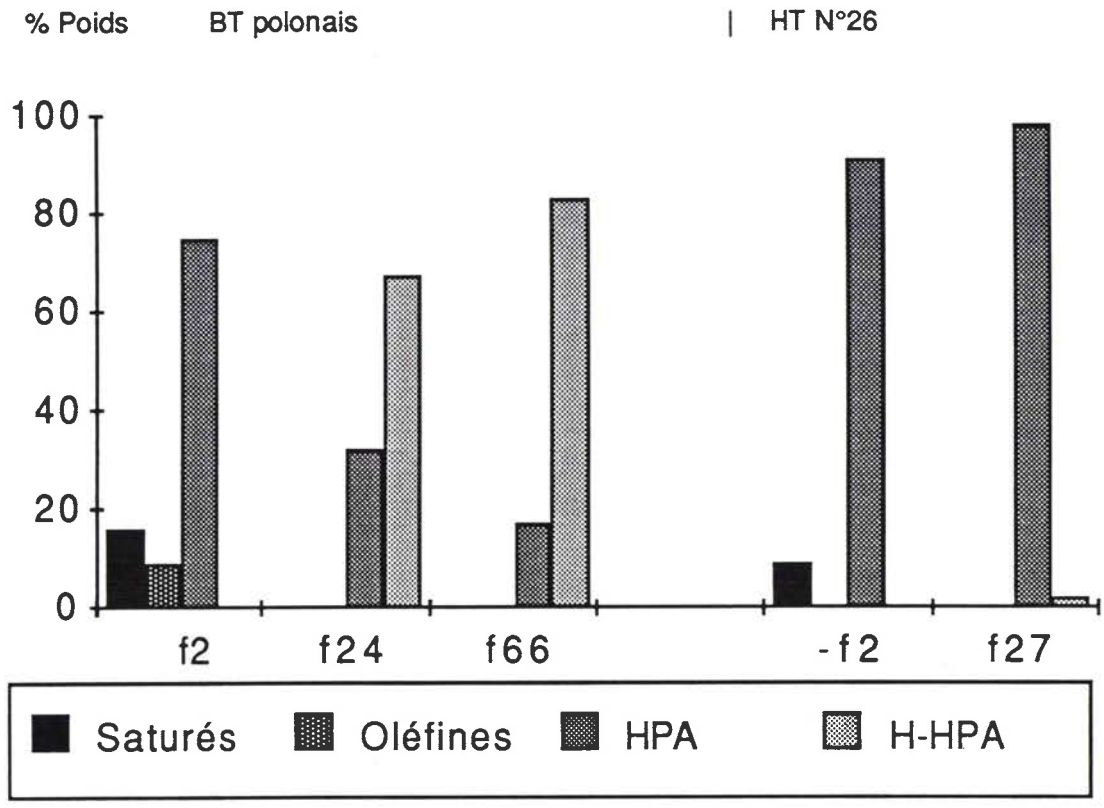


Figure 25: histogramme de distribution des masses des différentes classes chimiques obtenues par HPLC sur silice et sur aminosilane.

Les spectres IR, figure 26, montrent la qualité de la séparation obtenue. Celle-ci est confirmée par les spectres RMN donnés figures 27-28.

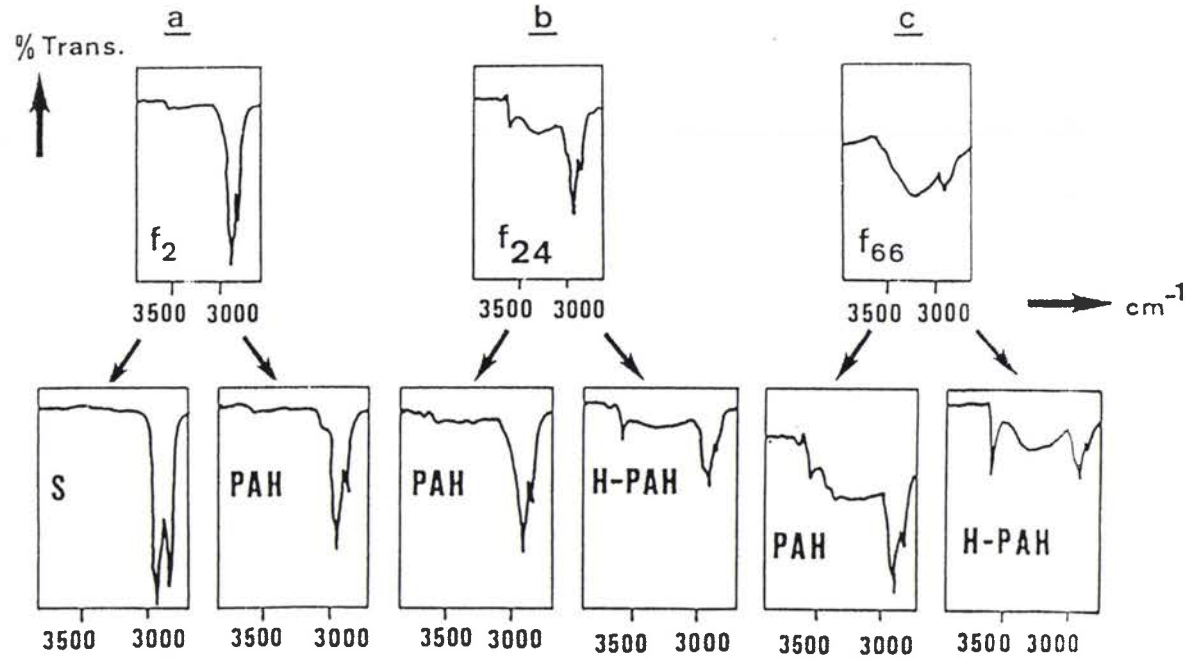


Figure 26: Spectres IR des fractions obtenues après Fractionnement par HPLC sur silice (f2) et sur aminosilane (f24-f66).

Solvants: CHCl3 (a), CS2 (b), CCl4 (c)

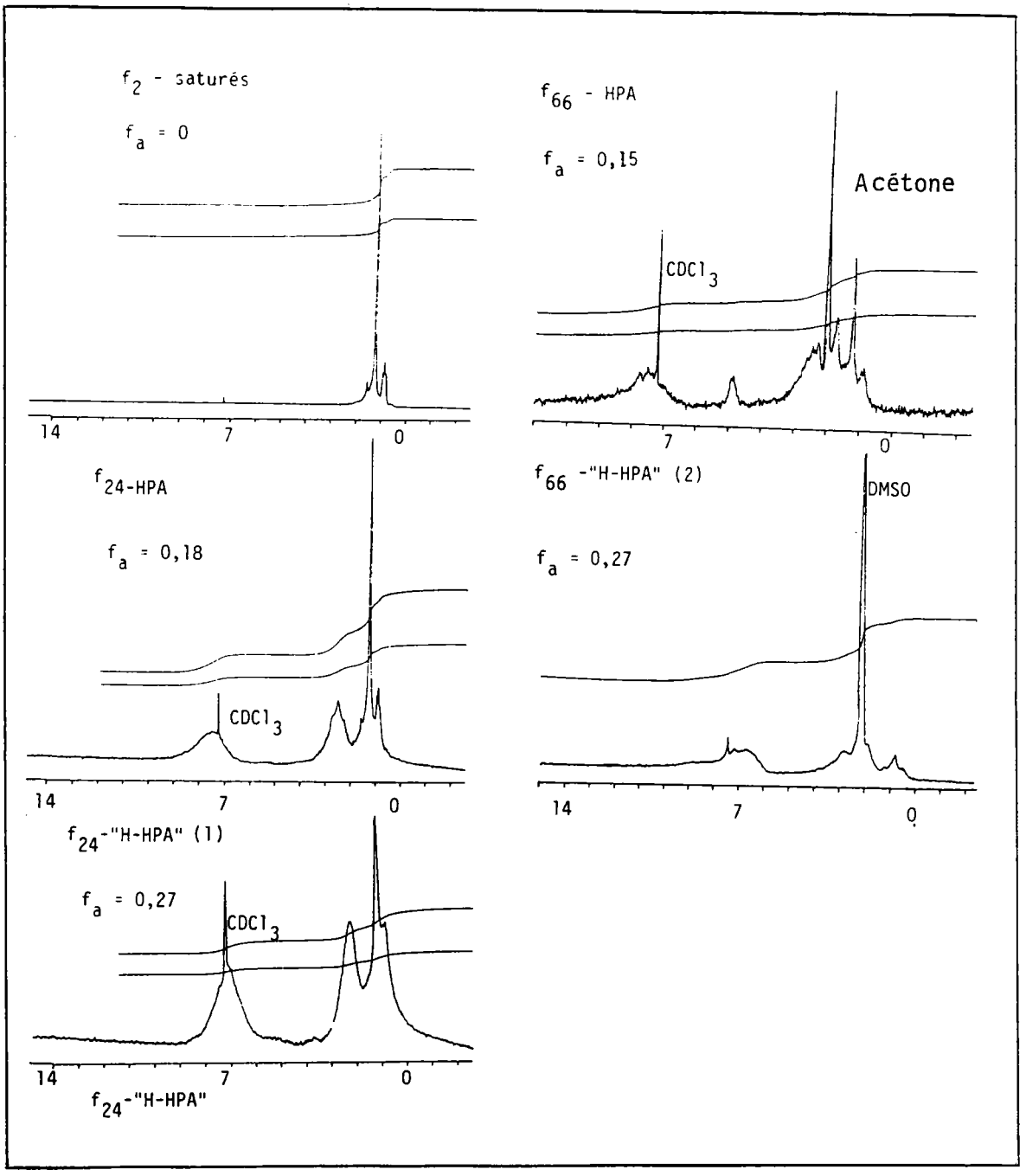
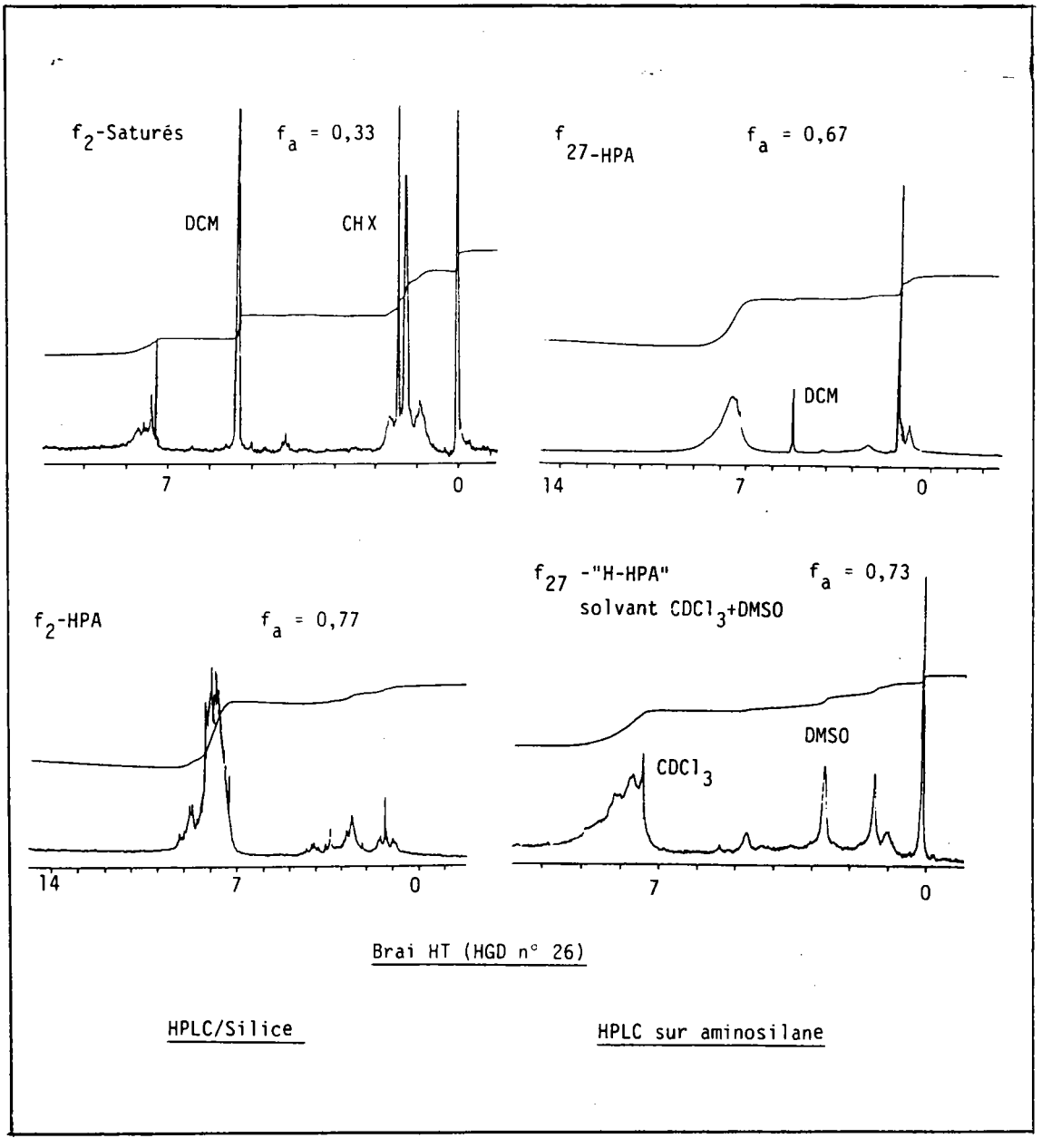


Figure 27: Spectres RMN des fractions obtenues après séparation par HPLC sur silice (f2) et sur aminosilane (f24, f66)-cas du brai BT.

Conditions:

Spectrometre Brucker WP80 SY

Solvant: CDCl3 f_a: facteur d'aromaticité



CHX: cyclohexane DCM: dichlorométhane

Figure 28: Spectres RMN des fractions obtenues après séparation par HPLC sur silice (f2) et sur aminosilane (f27)-cas du brai HT.

Spectrométre Brucker WP80 SY

Solvant: CDCl3 Etalon interne: TMS

La généralisation de ces fractionnement à tous les échantillons de brais a donné les résultats que nous reportons dans les tableaux 20-21.

a) cas des fractions F1. Séparation des hydrocarbures saturés , oléfiniques et aromatiques.

Composés	brais BT				brais HT			
	Polonais*		Croda	Sasol	AS	N°26**		E120
Saturés	(16)	14,4	16,1	7,3	1,2	(9)	1,1	0,8
Oléfines	(9)	8,9	14,8	4,2	0,5	-	0,7	0,8
HPA	(75)	76,7	69,2	88,6	98,3	(91)	98,2	98,4

Note: les résultats () ont été obtenus sur des fractions discrètes de l'histogramme donné figure 17. * f2 ~54,9% de F1- BT.** f2-HT ~19,7% de F1-HT.

Tableau 20: bilan du fractionnement par HPLC sur silice des fraction F1.

Ces résultats montrent la différence très nette de la composition des fractions F1 des brais BT et HT. Les fractions F1 des brais HT sont essentiellement aromatiques (98%), les paraffines et les oléfines y sont présentes en quantité assez faible, alors qu'elles sont en quantités plus ou moins importantes dans les brais BT.

b) cas des fractions F2: Séparation des hydrocarbures polycycliques aromatiques (HPA) et de leurs dérivés hydroxylés (H-HPA).

Composés	Brai BT			Brai HT		
	Polonais*	Croda	Sasol	AS	N°26**	E120
HPA	30,5 (32,5)	48,9	49,2	89	73 (92)	65,2
H-HPA	69,5 (67,5)	51,1	50,8	11	27 (8)	34,8

Note: les resultats () ont été obtenus sur des fractions discrètes de l'histogramme donné figure 17.

* f24 soit 24,7% de la fraction F2- BT. ** f27 soit 19,9% de la fraction F2-HT.

Tableau 21: Bilan du fractionnement par HPLC sur amino-silane des fractions F2

La fraction F2 du brai BT polonais contient près de 70% de composés polaires alors que pour les brais HT, ces fractions restent en majorité aromatiques.

Les fractions F3 globales n'ont pas été étudiées en raison de leur faible quantité. Toutefois le résultat obtenu sur une fraction discrète de F3 (f66 soit 44,8% de la fraction F3-BT) laisse présager d'une teneur en composés polaires de l'ordre de 83%.

4.3. APPORT DE LA CHROMATOGRAPHIE DE PERMEATION DE GEL (CPG).

Une technique de caractérisation rapide et quantitative des structures majoritaires présentes dans les fractions lourdes du charbon (goudrons-brais) par CPG a été mise au point dans notre laboratoire (3).

Nous donnons ici un bref rappel de la technique:

Le chromatogramme obtenu donne l'allure de la distribution moléculaire de chaque fraction. Il a été exploité sur la base d'une identification par familles et non pour la détermination des masses molaires.

L'étalonnage du chromatogramme a été réalisé à l'aide de 70 composés modèles ce qui permet l'identification des principales classes de structures chimiques (et non des structures individuelles) en fonction de leur indice de rétention K (0<K<1)(cf. figure 29):

l'indice de retention K est défini comme suit:

$$K = (Ve-Vo) / (Vt-Vo)$$

où Vo = volume d'exclusion - Ve = volume d'élution de X -

Vt = volume d'élution de l'alpha-naphtol

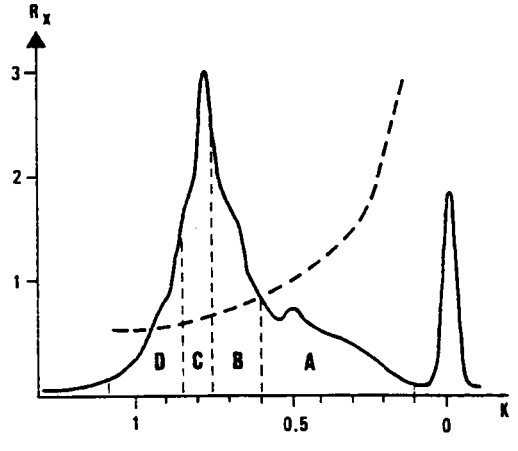


Figure 29: Courbe d'étalonnage de la CPG (3).

conditions: appareil Waters 6000, pression = 1500 psi débit: 1ml/min

colonnes = µstyragel (1x500 Å, 2x100Å) solvant = CH_2Cl_2

detection = refractométrie différentielle.

Remarque

Pour compenser l'absence de substances modèles d'indices de rétention compris entre 0 et 0,6 (~ asphaltènes), cette zone du chromatogramme a été étalonnée à l'aide des fractions obtenues par CPG préparative d'asphaltènes (fraction Hexane insoluble - toluène soluble) isolés de brais BT et HT, effectuée sur une colonne de µ-styragel 1000 Å (Ø int - 5 cm; longueur 120 cm).

Pour l'exploitation quantitative il faut tenir compte de la variation du coefficient de réponse du détecteur (RX) en fonction de K. (trait interrompu figure 29)

Dans cette étude les coefficients de réponse obtenus à partir de ces deux échantillons se situaient approximativement sur la même courbe selon l'équation :

$$RX = 0{,}5041,\ K^{-0{,}7844}.$$

Toutefois, cette équation n'est applicable qu'aux échantillons de même origine = asphaltènes de brais de pyrolyse.

Le chromatogramme est séparé ainsi en 4 familles chimiques selon la valeur de K :

	K	Familles
1.	0 -0,60	asphaltènes
2.	0,60-0,75	aromatiques alcoylés
3.	0,75-0,82	aromatiques non alcoylés
4.	0,82-1	aromatiques condensés

L'application dans notre cas de ce programme aux fractions PT4%, CHCl3, MEOH et THF est impossible en absence d'un fractionnement préparatif avec isolement des fractions de références K(O< K <0,6), suivi de la détermination des coéfficients de réponse.

Compte tenu de l'origine variée et incontrôlée des échantillons de brais s'intégrant dans une étude d'ensemble sur les relations "nature du brai - répartition en famille". un tel étalonnage répétitif grève lourdement le processus.

Toutefois, le résultat qualitatif obtenu permet la comparaison rapide des divers échantillons en indiquant pour chacun d'entre eux, leur caractère aromatique et asphaltènique.

Les répartitions structurales obtenues à partir des fractions discrètes de SESC-EX(cf. figure 17), sont représentées figure30.

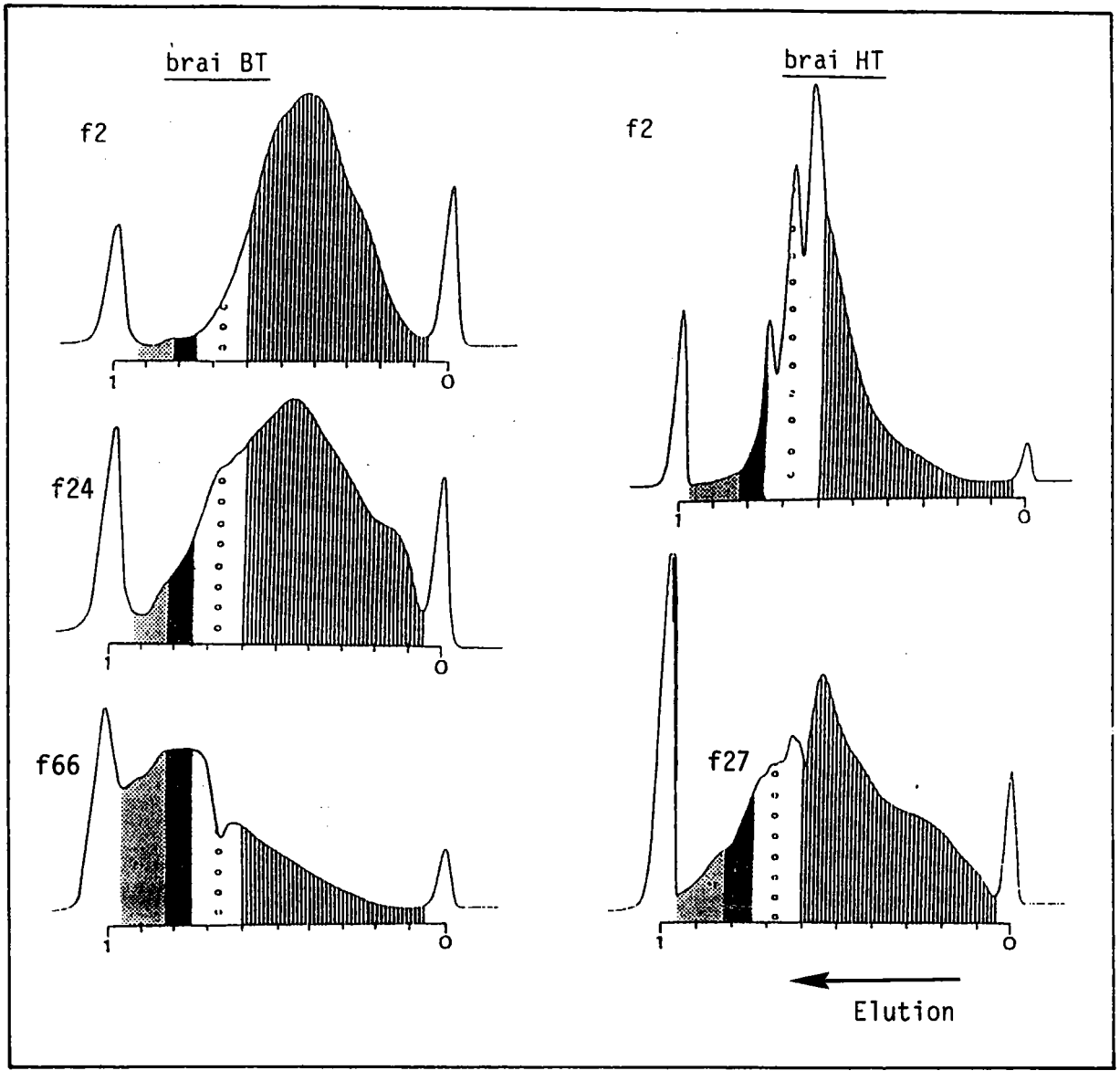


Figure 30: Chromatogramme des sous fractions de SESC-EX.

(f2-f24-f66 du brai BT et f2-f27 du brai HT)

conditions: appareil Waters 600, pression = 1500 psi débit: 1ml/min

colonnes = µstyragel (1x500 Å, 2x100Å) solvant = CH_2Cl_2

detection = refractométrie différentielle.

Le brai HT présente, en accord avec les résultats de la spectroscopie IR (Figure 18) davantage de structures aromatiques alcoylées que de structures asphalténiques.

Le brai BT, peu dépolymérisé, présente une structure nettement plus riche en composés ayant un indice de rétention < 0,6.

Il ressort de la figure 31, donnant les chromatogrammes de distribution moléculaire des fractions SESC-EX éluées au PT4% et au CHCl3 (dans leur totalité), les constatations suivantes :

- on voit très nettement la différence entre un brai HT (figure 31, a' et b') et BT (figures 31, a et b)

- les brais de même nature (HT ou BT) présentent une similitude dans l'allure de leur distribution moléculaire.

- le brai AS diffère des autres brais (HT et BT), et semble être constitué principalement de composés du type asphalténique (KS≤0,6) mais son chromatogramme le rapproche des brais BT.

- la présence des composés polaires est confirmée dans les fractions CHCl3 pour les brais BT et HT.

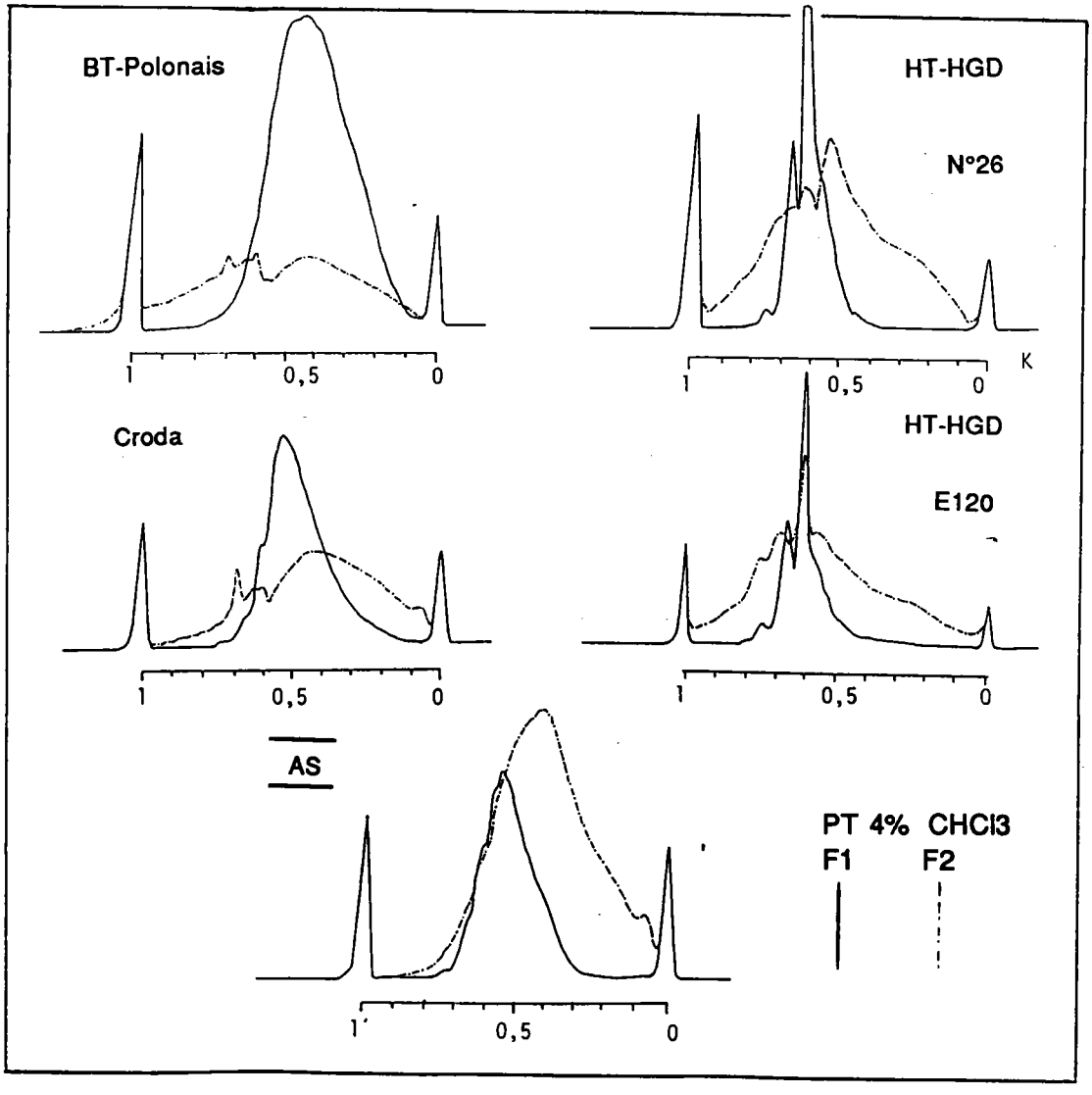


Figure 31: CPG des fractions globales

conditions: appareil Waters 600, pression = 1500 psi débit: 1ml/min

colonnes = µstyragel (1x500 Å, 2x100Å) solvant = CH_2Cl_2

detection = refractométrie différentielle.

4.4. APPORT DE LA SPECTROMETRIE DE MASSE.

La spectrométrie de masse par impact électronique à bas voltage (9eV), basse résolution, est la technique la plus appropriée pour l'analyse des composés par famille.

Nos analyses ont été effectuées sur le spectrographe de masse MAT CH4 (Centre de recherche Lorrain de la société NORSOLOR, Dr J.C. LAUER).

Le produit à analyser est volatilisé dans une chambre thermostatée (350°C) avant de pénétrer dans la source. Les spectres sont enregistrés à un potentiel d'ionisation de 9 eV permettant d'éviter la fragmentation des structures aromatiques, seuls les pics moléculaires des fractions étudiées apparaissent rendant ainsi possible l'analyse quantitative.

L'identification et la quantification des principales classes de structures sont facilitées par l'exploitation, par familles des composés, des spectres de masses.

Les hydrocarbures répondent à la formule C_nH_{2n+X}

où X=-2(N-1) avec N: nombre de double liaisons + nombre de cycles

En présence d'hétéroatomes la formule devient

C_nH_{2n+X} si Y=0

C_nH_{2n+X+1} si Y=N

Les figures 32,33 et 34 donnent la représentation des spectres de masses en 3 dimensions (x,y,z) de quelques fractions du brai BT avec sur l'axe :

x => X=-2(N-1)

y => % (intensité relative)

z => n nombre d'atomes de carbone

Il est à noter que seule la partie volatile de l' échantillon est analysée par cette technique. Une estimation de cette volatilité peut-être obtenue par analyse thermogravimétrique (ATG) (tableau 22) (détail de la technique, partie II-page 72).

Cette volatilité peut-être améliorée par les méthodes de dérivation par exemple: la silylation (le principe et le mode opératoire sont donnés en annexe 9,page 151)(22-24).

Remarque: Cette technique a été appliquée aux fractions obtenues après fractionnement secondaire par HPLC sur silice et sur aminosilane (cf. figure 25, page 53)

Echantillon	% de résidu à 385°C	
f2 - (PT 4%)	41,3	
" HPA	44,5	
" Saturés	4,2	
f24 - (CHCl3)	52,8	
" HPA	45,5	
" H-HPA	40,7	28,1*
f25 - (CHCl3)	- -	34,4*
f66 - (MeOH)	56,7	23,9*

( ) éluent en SESC-EX. - *amélioration obtenue par sylilation (22-24)

Tableau 22: Estimation des pertes de poids des échantillons par ATG.

La répartition par famille des fractions issues du fractionnement secondaire par HPLC sur silice (fraction f2) et sur aminosilane (fractions f24) du brai BT polonais est donnée dans le tableau 23.

Sur Silice							Sur Aminosilane		
SATURES			"AROMATIQUES" (HPA)				"PHENOLS" (H-HPA)		
Echantillon Famille	Formule	f2 %	Famille	Formule	f2 %	f24 %	Famille	Formule	f24 %
	CnH2n+2	40,6	Fluorènes	CnH2n-16	14,3	16,4	Phenols	CnH(2n-6) O	14,3
	CnH2n	22,7	Phénanthrènes et Anthracènes	CnH2n-18	16,5	19,3	Hydroxytétraline	CnH(2n-8)O Indane	15,3
	CnH2n-2	7,8	Phénylnaphtalènes	CnH2n-20	15,9	18,3	Tétrahydroacénaphtène	CnH(2n-10)O	13,0
	CnH2n-4	13,5	Fluoranthènes et Pyrènes	CnH2n-22	18,4	15,0	Naphtols	CnH(2n-12)O	12,4
	CnH2n-6	6,4	Chrysènes	CnH2n-24	13,7	11,5	H-acénaphtènes et H-diphényles	CnH(2n-14)O	14,2
	CnH2n-8	5,0	-	CnH2n-26	10,7	9,8	H-fluorènes	CnH(2n-16)O	15,8
	CnH2n-10	4,1	Benzopyrènes	CnH2n-28	10,5	9,3	H-Phénanthrènes et H-anthracènes	CnH(2n-18)O	15,1

Tableau 23: Répartition des composés par famille: cas de la fraction f_2 séparée par HLPC sur silice en saturés et aromatiques et de la fraction f_{24} séparée en aromatiques et polaires .

En ce qui concerne les hydrocarbures saturés, l'analyse montre qu'il s'agit principalement de n paraffines (C_nH_{2n+2} ~40,6 %) et de naphtènes monocycliques (C_nH_{2n} ~ 22,7%) (cf tableau 23). Précisons de plus que le nombre de carbones par famille varie de 13 à 30.

En ce qui concerne les HPA(figure 32), il est interessant de relever, d'après les données du tableau 28, l'analogie des familles chimiques identifiées dans les fractions aromatiques de f2 (PT 4%) et 24 ($CHCl_3$) tant en ce qui concerne leur squelette de base que leurs pourcentages. On notera également la très forte alkylation.

Les composés hydroxylés observés (figure 33) (f24 H-HPA) vont du phénol simple aux phénols plus condensés (types hydroxyfluoranthène, hydroxyphénanthrène etc...). Ici aussi on note une très forte alkylation.

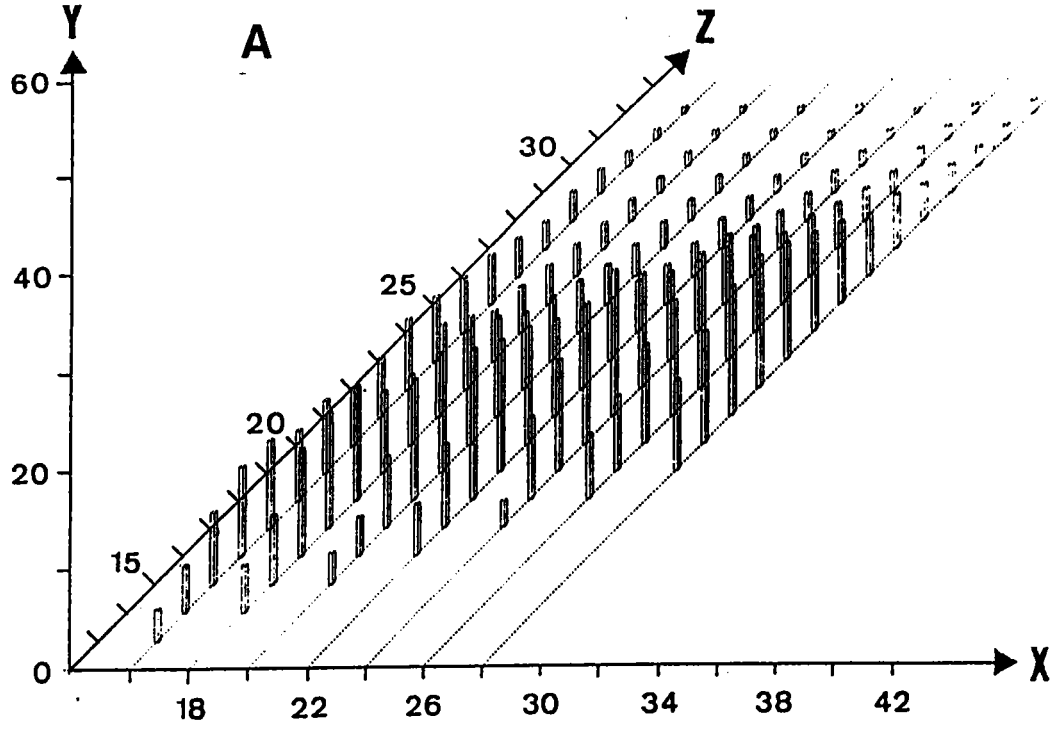


Figure 32: Spectre de masse de la fraction f2- HPA obtenue après HPLC sur silice

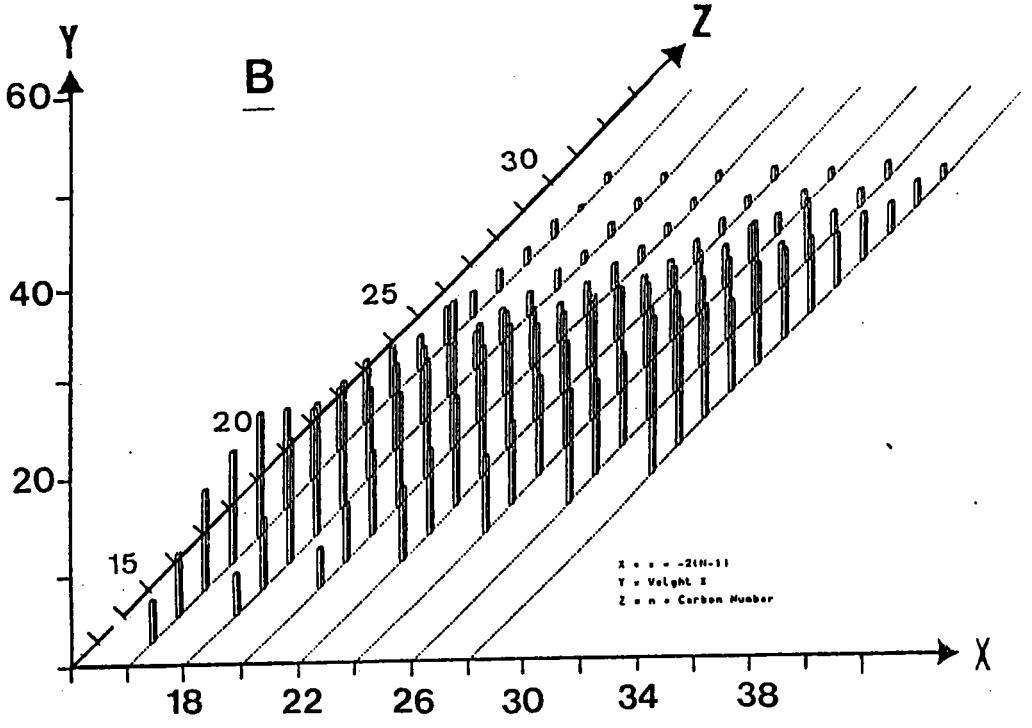


Figure 33: Spectre de masse de la fraction f24- HPA obtenue après HPLC sur aminosilane (f24-HPA)

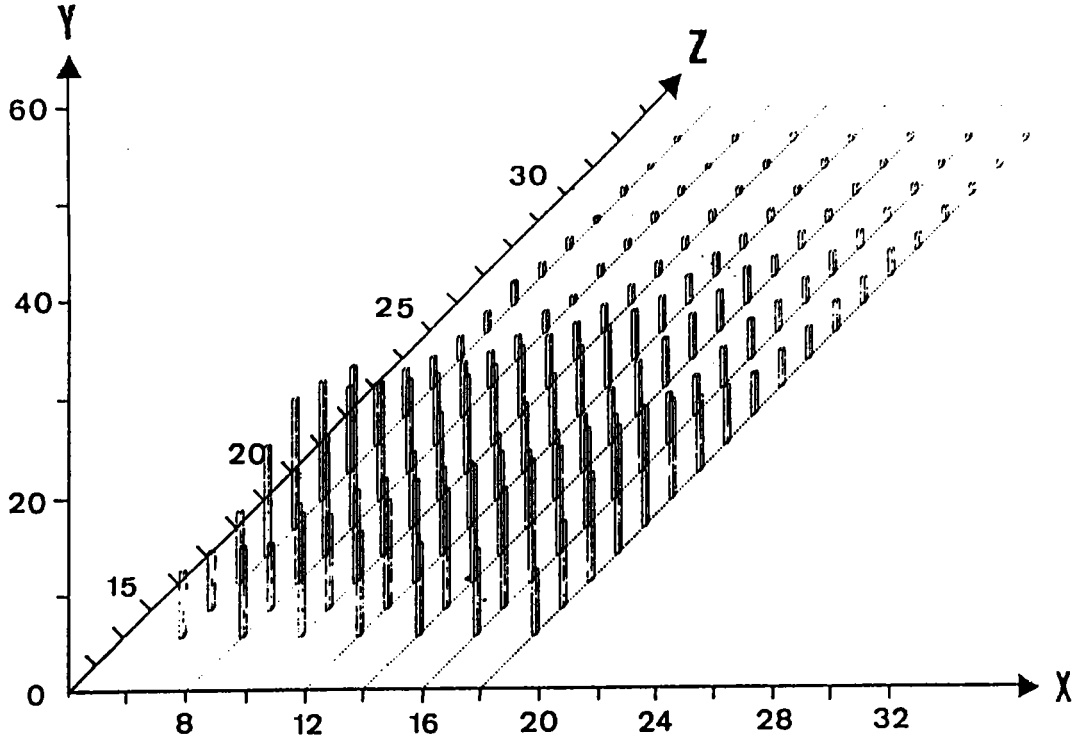


Figure 34: Spectre de masse de la fraction f24 H-HPA obtenue après HPLC sur aminosilane.

4.5. ANALYSE ELEMENTAIRE ET MASSES MOLAIRES MOYENNES.

Dans le tableau 24 ci-dessus nous reprenons les résultats des analyses élémentaires et des masses molaires de quelques fractions discrètes de SESC-EX des brais HT et BT déterminées par osmométrie de tension de vapeur (VPO).

Il n'est pas prudent, dans le cas des mélanges aussi complexes que les brais, d'attribuer une trop grande signification à ces dernières valeurs compte tenu de la présence d'un grand nombre de composés de masses très différentes.

Brai	Eluant	fr.*	ANALYSES ELEMENTAIRES							
			C	H	N	Σ	100-Σ	H/C	fa	Mn
BT	PT 4%	*2*	87,86	8,59	0,55	97	3	1,17	0,15	400 (10)£
Pol.										
	CHCl3	*24*	80,25	6,46	1,28	87,99	12	0,97	0,25	518 (25)
	MeOH	*66*	75,08	4,94	1,8	81,82	18,2	0,79	0,31	314 (14)
HT	PT 4%	*2*	91,05	5,14	0	96,19	3,81	0,68	0,81	260 (25)
N°26										
	CHCl3	*24*	90,79	3,85	0	94,64	5,36	0,51	-	-
		25	86,31	4,1	0,84	91,25	8,75	0,57	0,79	430 (18)
		27	85,04	4,08	1,54	90,66	9,34	0,58	0,82	
	MeOH	*76*	85,54	4,72	2,38	92,64	7,36	0,66	-	-
		79	74,45	4,64	1,62	80,71	19,3	0,75	0,65	-
	THF	*90*	83,2	4,58	1,15	88,93	11,1	0,66	0,35	-
		Fa = facteur d'aromaticité (RMN 1H)								
*fr= fraction discrète numéro					£ () = marge d'erreur					

Tableau 24: Analyses élémentaires et masses molaires moyennes de quelques fractions discrètes de SESC-EX .

Les résultats de la microanalyse , des masses moléculaires moyenne ainsi que les facteurs d'aromaticité (f_a) obtenus pour toute les fractions globales des brais sont reportés dans le tableau 25B.

<u>Remarque:</u> La détermination de la teneur en oxygène des fractions d'extrographie est importante dans le cadre de l'étude microtexturale des cokes décrite page 114.

Il est d'usage courant de déterminer la teneur en oxygène par différence:

$$\%O = 100 - \Sigma (C,H,N,S)$$

Les résultats obtenus dans notre laboratoire nous ont paru anormalement élevés dans certains cas. Nous avons fait analyser trois brais (BT Polonais, HT E120, et AS) par le service central de microanalyse du C.N.R.S (Vernaison) où le % d'oxygène a été déterminé par dosage direct (cf. tableau 25B).

	RESUTATS DE L'ANALYSE ELEMENTAIRE						
BT CRODA	C	H	N	S	O **	H/C	Mn
F1	82,83	9,02	0,31	0,89	6,95	1,31	280
	83,3	9,34	0,37	0,9	6,09	1,35	
F2	78,91	5,76	1,49	0,6	13,24	0,88	435
	77,83	5,7	1,44	0,52	14,51	0,88	
F3	73,46	5,26	1,46	0,4	19,42	0,86	270
	72,9	5,24	1,34	0,3	20,22	0,86	
F4	85,15	4,73	1,58	0,3	8,24	0,67	620
	84,41	5,41	1,46	0,4	8,32	0,77	
BT sasol	C	H	N	S	O **	H/C	Mn
F1	91,35	6,82	0,98	0,36	0,49	0,9	310
	90,73	6,81	0,84	0,37	1,25	0,9	
F2	78,62	5,08	2,06	0,6	13,64	0,78	450
	78,04	5,06	2,15	0,6	14,15	0,78	
F3	77,7	5,15	2,46	0,07	14,62	0,8	320
	78,31	5,06	2,46	0,08	14,09	0,78	
F4	79,72	6,49	2,13	0,17	11,49	0,98	700
	80,42	6,29	2,11	0,2	10,98	0,94	
HT N°26	C	H	N	S	O **	H/C	Mn
F1	89,92	5,22	0	0,27	4,59	0,7	260
	89,03	5,65	0	0,3	5,02	0,76	
F2	89,58	4,4	0,81	0	5,21	0,59	465
	90,68	4,18	0,9	0	4,24	0,55	
F3	31,58	2,7	0,95	0,07	64,7	1,03*	300
	32,35	2,82	0,96	0,16	63,71	1,05*	
F4	86,54	4,62	1,06	0,24	7,54	0,64	670
	86,65	5,1	0,94	0,27	7,04	0,71	
* inexploitable			** oxygène dosé par différence à 100				

** O dosé par différence à 100.

Tableau 25A: Caractéristiques analytiques des fractions de SESC-EX.(LCSO)

	RESULTATS DE L'ANALYSE ELEMENTAIRE							
BT	C	H	N	S	O	H/C	Cl	*Mn*
Polonais	81,41	7,21	1,19		8,04	1,06		-
	81,54	7,23	1,15		8,35	1,06		
*	81,6	7,6	0,91	0,49	7,14	1,12	0,7	
F1	86,76	9,24	0,7		3,76	1,28		360 (20)
	86,85	9,38	0,68		3,76	1,3		
*	84,05	9,36	0	0,36	6,59	1,34		a 0,19
F2	79,99	6,73	1,46	0	8,06	1,01	2,81	460 (50)
	79,87	6,66	1,45	0	8	1		
*	80,66	6,53	3,22	0	9,59	0,97		a 0,27
F3	74,55	6,02	1,73	0	11,65			330 (30)
	74,83	6,02	1,73	+cendres	11,6			
*	75,82	6,5	1,29		16,31	0,87		a 0,29
F4	78,83	6,98	1,18	0	9,86	1,06		800 (50)
	78,8	6,97	1,18	0	9,89	1,06		
	81,01	6,5	1,29	0	11,2	0,96		-
HT E120	C	H	N	S	O	H/C	Cl	*Mn*
Initial	93,44	4,31	0,76		1,94	0,55		-
			0,74					
*	91,9	4,65	0,76	0,55	1,53	0,61	0,17	
F1	93,34	5,23	0,13		1,33	0,67		255 (5)
	93,37	5,19	0,1			0,67		
*	90,25	5,28	0	0,55	4,47	0,7		a 0,86
F2	88,14	4,26	0,94		1,54	0,58	5,37	660 (20)
	88,05	4,24	0,94		1,54	0,58		
*	87,98	4,51	0,93	0,22	6,58	0,62		a 0,78
F3	66,69	5,34	2,62		14,24	0,96		360 (30)
	67,08	5,36	2,59		14,31			
*	76,42	4,79	3,04	0	15,75	0,75		a 0,59
F4	88,57	4,39	1,15		4,22	0,59		900 (40)
	88,15	4,41	1,15		4,32	0,6		
*	87,53	4,26	1,12	0,24	7,09	0,1		-
Brai AS	C	H	N	S	O	H/C	Cl	*Mn*
Initial	92,91	5,29	0,22		0,31	0,68		-
	92,61	5,34	0,23		0,39	0,69		
*	91,37	5,6	0,18	1,01	2,29	0,74	0,04	
F1	91,21	6,31	0,1		0,58	0,83		317 (10)
	91,6	6,24			0,52	0,82		
*	89,74	5,78	0	2	2,48	0,77		a 0,54
F2	85,5	4,7	0,27		0,96	0,66	7,79	420 (60)
	85,27	4,58	0,25		0,98	0,64		
*	87,23	5,78	0,45	0	7,37	0,8		a 0,56
F3	53,9	5,56	0,55	0	17,61	1,24**		550 (40)
	36,93	5,35	0,64			1,74**		
	44,04	5,53						a 0,38
*	46,61	3,85	0,74	0,1	48,81	0,99		
F4	89,35	5,11	0,27		3,21	0,69		1300 (150)
	98,37	5			3			
*	89,48	4,8	0,1	0,77	4,85	0,64		-
Légende:	** Résultat inexploitable							
	* LCSO Oxygène dosé par différence à 100							
	Autres résultats dosages CNRS, oxygène par dosage direct							
	a = facteur d'aromaticité			() = erreur				

Tableau 25B: Caractéristiques analytiques des fractions de SESC-EX.(LCSO-CNRS)

La divergence des résultats porte essentiellement sur le carbone et se répercute en partie sur l'oxygène (LCSO).

En ce qui concerne les fractions F2 de ces échantillons (éluées au CHCl3), les analyses ont confirmé la présence de ce solvant malgré un maintien sous vide à 60°C pendant 24 heures cf. tableau 25B). [Ceci traduit la difficulté de l'élimination complète du solvant.]

5. CONCLUSION.

La méthodologie de travail que nous présentons pour une caractérisation chimique (structurale) et une comparaison rapide des échantillons de brais, de pyrolyse haute ou basse température, peut se résumer de la manière suivante (cf. schéma 1, page 70):

- l'échantillon est soumis à l'extrographie par élution séquentielle à l'aide de 4 solvants (PT 4%), CHCl3, MeOH et THF). La spectroscopie IR, permet d'estimer la qualité de la séparation chimique et de caractériser par l'importance relative des bandes, aromatiques et aliphatiques, le type de brai étudié [HT - caractère très aromatique, faibles bandes aliphatiques et à l'inverse pour les brais BT: - moins aromatique fortes bandes aliphatiques].

- les fractionnements secondaires par HPLC sur silice et sur aminosilane permettent une quantification des classes de composés (saturés, oléfines, aromatiques, polaires).

-la CPG en mode HPLC est à retenir comme méthode de comparaison et de caractérisation rapide d'un brai HT et BT, par la différence de l'allure de leurs distributions moléculaires.

- une caractérisation structurale plus approfondie est obtenue grâce à l'apport complémentaire des méthodes chromatographiques (CC), et spectroscopiques (SM, IR, RMN-^{1}H et ^{13}C), et d'autres analyses telles que masse molaire (VPO), analyses élémentaires...

Nous abordons la seconde partie de notre travail qui consiste à étudier le comportement de chaque fraction SESC-EX lors de divers traitements thermiques afin de dégager l'influence de chacune d'elle sur le comportement du brai inital.

Il nous a paru utile au préalable, d'étudier nos échantillons par les techniques d'analyse thermique: analyse thermogravimetrique (ATG) et analyse calorimetrique différentielle (Differential Scanning Calorimetry - DSC).

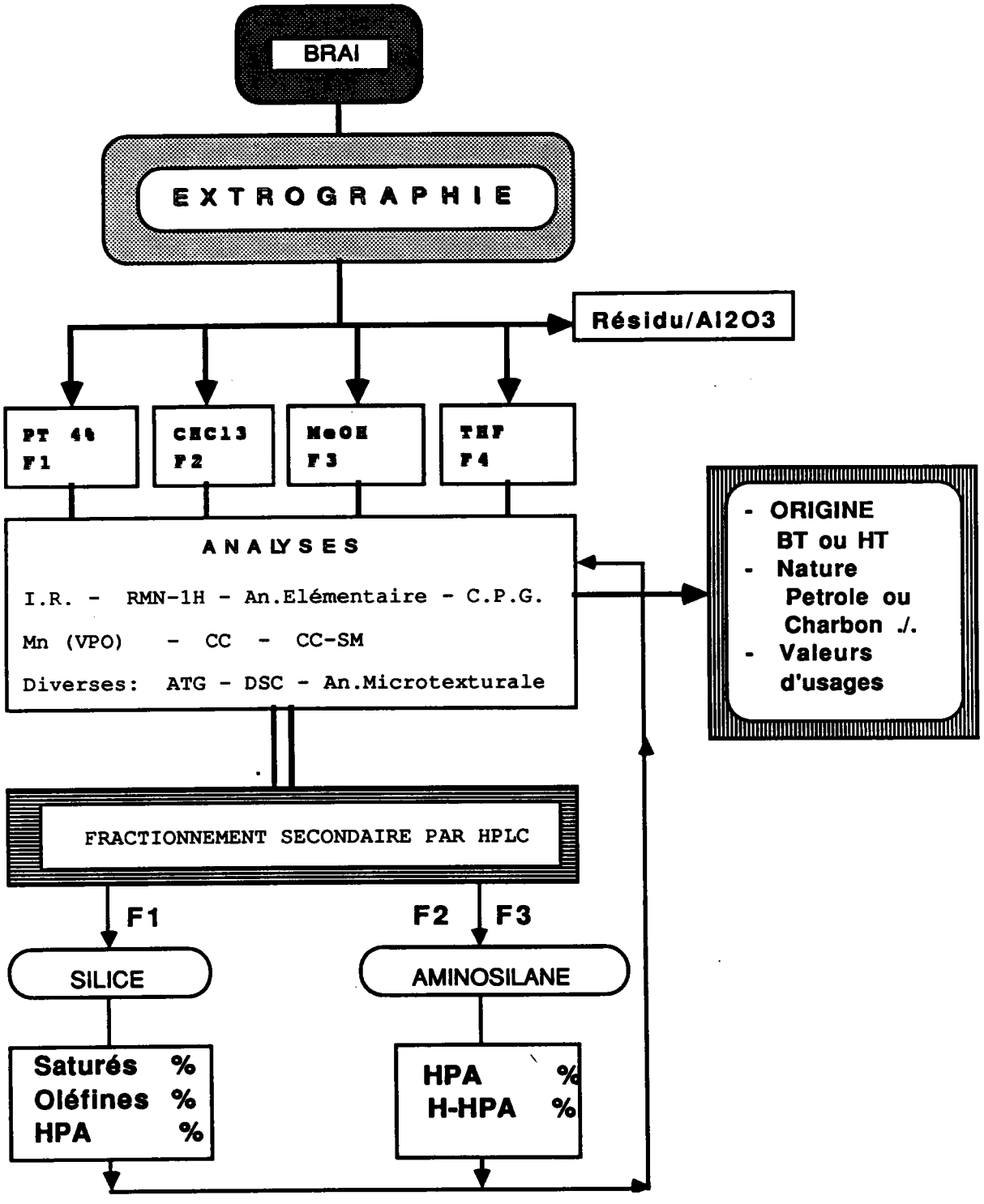


Schéma 1: Caractérisation des brais de pyrolyse du charbon et du pétrole.

1. M. Alula, D. Dumay et D. Cagniant, Int. Conf. on Coal Science, Maastricht,Ed. par J.A. Moulijn et al. Elsevier Sc. Publ. Amsterdam,707,1987.
2. M. Alula, D. Cagniant et R. Gruber, Fuel Proc. Techn. sous presse.
3. D. Dumay, Thèse Université de Metz, 1985.
4. I. Halasz, Erdöl und Kohle, 31,480 (1978); 32,572 (1979).
5. G.P. Blümer, H.W. Kleffner, W. Lücke et M. Zander, Fuel 59,600(1980).
6. S.R. Moinelo,R. Menendez, J. Bermejo et A. Garcia, in "Proc. Int. Conf. on Coal Science", Pittsburg,759,1985.
7. S.R. Moinelo,R. Menendez et J. Bermejo, Fuel 67, 682 (1988).
8. P. Cléon, Thèse Docteur-Ingénieur, Université de Metz (1984).
9. Mustapha Diack, Thèse Université de Metz, en cours.
10. M.Farcasiu, T.O. Mitchell, D.D. Whitehurst, "Coal liquefaction", Academic Press, 31,(1980); Fuel 61,994,(1982).
11. M.C. Fouchères, Thèse Docteur-Ingénieur, Université de Metz (1984).
12. J. Chimielowiec, A. George, Anal. Chem. 54,1154 (1980).
13. G. Ostwald, J. of chrom. 282,413 (1983).
14. P.L. Grizzie, J.S. Thomson, Anal. Chem. 54,1071 (1982).
15. K.G. Liphardt, Chromatographia 13, 603 (1980)
16. A. Matsunaga, S. Kusayanagi, Amer. Chem. Soc. Div. of Fuel Chem. Prep. 26,59 (1981).
17. T.V. Alfredson, J. of Chrom. 281,715 (1981).
18. C. Bollet, J.C. Escalier, C. Soutgrand, M. Cande, R. Rosset, J. of Chrom. 206,289 (1981).
19. A. Matsunaga, Anal. Chem. 55,1375 (1983).
20. D.H. Valles Hernandez, Diplôme d'études Supérieures Universitaires, Univerité de Metz, 1985.
21. A.E. Pierce, "Silylation of organic compounds", by Pierce Chemical Co, Rockford, Illinois, (1968).
22. A.H. Weiss et H. Tambawala, J. of Chrom. Sci., 10,120 (1972).
23. R.D. Partridge et A.H. Weiss, J. of chrom. Sci., 8, 553 (1970).
24. J. Lehrfed, J. of chrom. Sci., 9, 757 (1971).

PARTIE II

CHAPITRE I

INTRODUCTION A L'ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE ET A L'ANALYSE CALORIMETRIQUE DIFFERENTIELLE (Differential Scanning Calorimetry)

CHAPITRE II

TRAITEMENT THERMIQUE DES BRAIS ET DE LEURS FRACTIONS OBTENUES PAR EXTROGRAPHIE*

* cette partie a donné lieu à une publication (réf.1)

Références bibliographique page 111.

INTRODUCTION A LA THERMOANALYSE

Les techniques d'analyse thermique (ou thermoanalyse) mesurent les variations d'une propriété physique d'une substance (ou de ses produits de réaction) en fonction de la température (ou du temps).

La substance est soumise à un programme de température déterminé (constante pour un programme isotherme ou croissante voir linéaire pour un programme dynamique), en atmosphère contrôlée ou à balayage (gaz inerte ou réactif).

Suivant le principe on aura :

-Analyse thermogravimétrique (ATG) : mesure de la variation de la masse d'un échantillon, lors de la montée ou descente en température. (Cette technique permet d'accéder à la dérivée en fonction du temps qui renseigne sur la vitesse des phénomènes liés à l'ATG).

- Analyse thermique différentielle (ATD): mesure des variations de température (ΔT) entre l'échantillon et une substance de référence inerte dans les conditions de programmation de température.

- Analyse calorimétrique différentielle (Differential Scanning Calorimetry -DSC): mesure de la variation d'enthalpie de l'échantillon au cours de la pyrolyse. Elle permet l'étude de la décompositon thermique des charbons et l'estimation quantitative des effets thermiques($+\Delta H$, $-\Delta H$) ainsi que la determination de la chaleur spécifique en fonction de la température.

L'ATD fut la première technique utilisée pour étudier les effets thermiques se produisant au cours de la pyrolyse des charbons (2). Cette méthode est actuellement supplantée par l'utilisation conjointe de la DSC et de L'ATG.

La différence entre l'ATD et la DSC réside dans le principe de la mesure: en ATD, la valeur de ΔT est mesurée à l'aide de thermocouple introduit dans les nacelles contenant la référence et l'échantillon alors qu'en DSC la mesure est réalisée en creuset fermé.

Notre objectif était d'une part l'évaluation de la perte de poids en fonction de la température (critère important en prévision des analyses par chromatographie en phase gazeuse et par spectrométrie de masse), et d'autre part la détermination des variations d'enthalpie correspondantes. Seules seront examinées ici l'analyse thermogravimétrique et l'analyse calorimétrique différentielle (DSC).

1. APPORT DE L'ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE

SIGNIFICATION PHYSICOCHIMIQUE DES PICS OBSERVES EN ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE.

Des réactions chimiques liées à un échange de matériaux avec l'environnement, se déroulent fréquemment lors des mesures thermogravimétriques. La courbe d'ATG se traduit dans les meilleurs cas par une succession de paliers, mais bien souvent on ne note que de faibles changements de pente sur le thermogramme.

La courbe dérivée (dm/dt) , représente alors la vitesse de perte de poids en fonction de la température; leurs pics sont apparentés, au signe près, à ceux que donnerait l'ATD pour le même phénomène.Les surfaces des pics restent proportionnelles aux variations de poids (3).

Les thermogrammes peuvent montrer de nombreux pics plus ou moins importants liés à des phénomènes physiques ou chimiques dont l'interprétation n'est pas toujours facile.

A) Phenomènes physiques.

Ces phénomènes concernent non seulement les espèces mises en oeuvre mais aussi les corps formés transitoirement ou définitivement au cours du traitement thermique. Les transformations physiques sont classées en différents ordres :

a) les transformations du premier ordre, qui provoquent les changements de grandeurs d'états brusques tels que :

- la fusion et la recristallisation
- l'évaporation et la condensation (adsorption ou désorption des fractions volatiles)
- Les transformations polymorphiques (transformations solide-solide, changements de structure cristalline).

b) Les transformations du second ordre, qui provoquent un changement brusque (discontinuité) de la dérivée seconde de la grandeur d'état en fonction de la température :

- transition vitreuse de matériaux amorphes
- transition électrique ou magnétique au point de curie
- transition lambda.

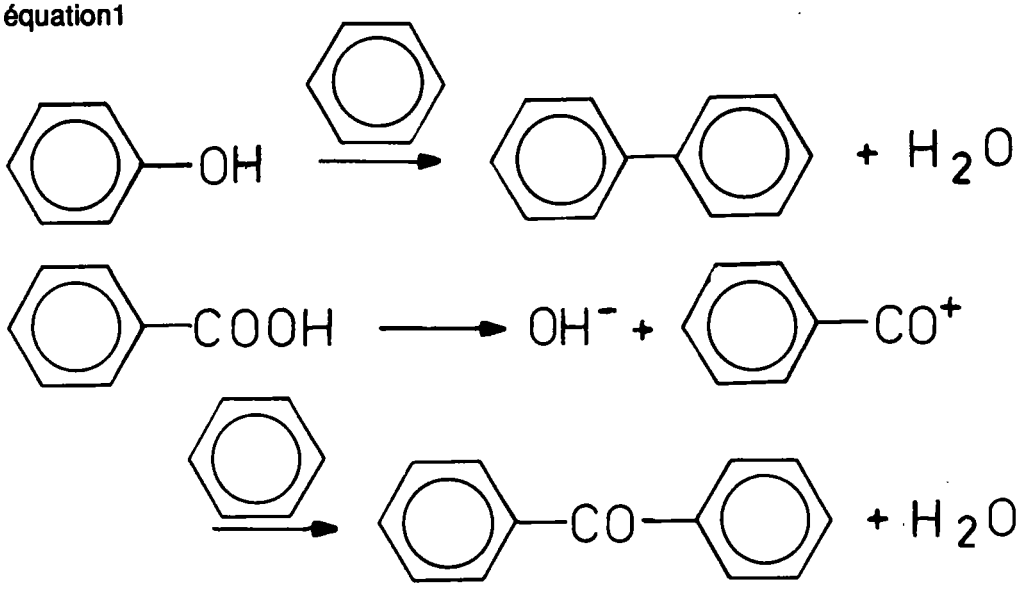
B) Les phénomènes chimiques.

Les phénomènes chimiques qui interviennent sont des réactions de décomposition, de dissociation, de dépolymérisation, de dismutation (changement de dègré d'oxydation) et de dégradation. Ces phénomènes sont souvent en relation avec un dégagement gazeux et s'accompagnent parfois d'un transfert de matières. La dévolatilisation a lieu entre 350-500°C. Toutefois la décomposition thermique commence à des températures plus basses, elle peut être subdivisée en 3 étapes:

Selon Berkowitz (4), les produits obtenus résulteraient d'un départ des groupements fonctionnels.

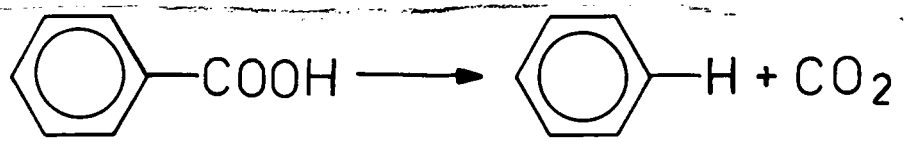
1° Avant 200°C, on a une décomposition lente assez faible qui se traduit par une élimination d'eau (équation1), suivie des réactions de condensation.

équation1



Le gaz carbonique résulte généralement de réactions de decarboxylation (équation 2):

équation 2



Aux environs de 200°C, quelques carbones benzyliques commencent à s'isomériser en dérivés methylés (5) et des traces d'alkyles benzènes sont dégagées.

2° La "zone de décomposition thermique active", commence entre 350-400°C et se termine vers 550°C. ***La température de décomposition (Td) correspond au maximum de perte de poids*** . Une corrélation a pu être établie entre la Td et le rang du charbon (4,6).

3° la troisième et dernière étape de décomposition, appelée aussi "zone de dégazéification secondaire", est caractérisée par une élimination progressive des hétéroatomes (principalement H et O) et se termine lorsque le carbonisat est transformé en solide graphitique. Les principaux produits de cette décomposition sont H2O, CO, H2, CH4, et des traces d'hydrocarbures en C2.

En résumé,

l'allure du thermogramme dépend assez largement des conditions dans lesquelles le test a été réalisé (vitesse de chauffe, masse de l'échantillon, géomètrie de l'appareil,taille des particules, ainsi que nature de l'atmosphère (air, gaz (C0; CO2) ...) ou atmosphère inerte).

2. APPLICATION DE L'ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE A L'ETUDE DES CHARBONS ET DES BRAIS.

L'analyse thermogravimétrique a été largement utilisée dans l'étude du comportement des charbons et des carbonisats (6-11) lors de la combustion et la dévolatilisation.

Les thermogrammes obtenus sont caractéristiques des échantillons étudiés (6,13-19). Des études récentes ont permis d'établir, à partir des thermogrammes, certaines correlations entre les caractéristiques de l'échantillon et la température de décomposition Td:

- corrélation entre Td et rang du charbon(6).

-corrélation entre Td et les caractéristiques physicochimiques de l'échantillon rapports entre le % de matières volatiles/ carbone fixe (MV/CF), rapport atomique C/H et {(C+H)/O}(13).

- corrélation entre la température de début de dévolatilisation et la teneur en matière volatile de l'échantillon (14).

- la réactivité vis à vis de l'oxydation a pu être reliée à la surface du pic d'ATG(4,16-19).

- de même la réactivité vis à vis de l'oxygène a permis de distinguer les carbonisats (d'inertinite, de vitrinite ou de suies)(6).

Les différences de poids correspondant aux différents paliers identifiés sur le thermogramme sont calculées de façon absolue et relative. Les températures relatives au début et fin de palier, indiquant les domaines de stabilité d'une ou plusieurs espèces, sont cependant déplacées en fonction des vitesses de programmation en température (3). Cette évolution a d'ailleurs permis d'exploiter largement l'ATG dans l'interprétation des cinétiques des réactions (3).

L'analyse thermogravimétrique (ATG) peut-être associée à d'autres techniques complémentaires, soit de façon discontinue, soit de façon continue.

Dans le premier cas, les gaz émis sont piégés puis analysés en fin d'opération par chromatographie gazeuse. Dans le second cas, la perte de masse de l'échantillon est couplée directement à l'analyse de l'émission gazeuse par exemple par spectrométrie de masse ou par chromatographie gazeuse(cf. figure 35)(20).

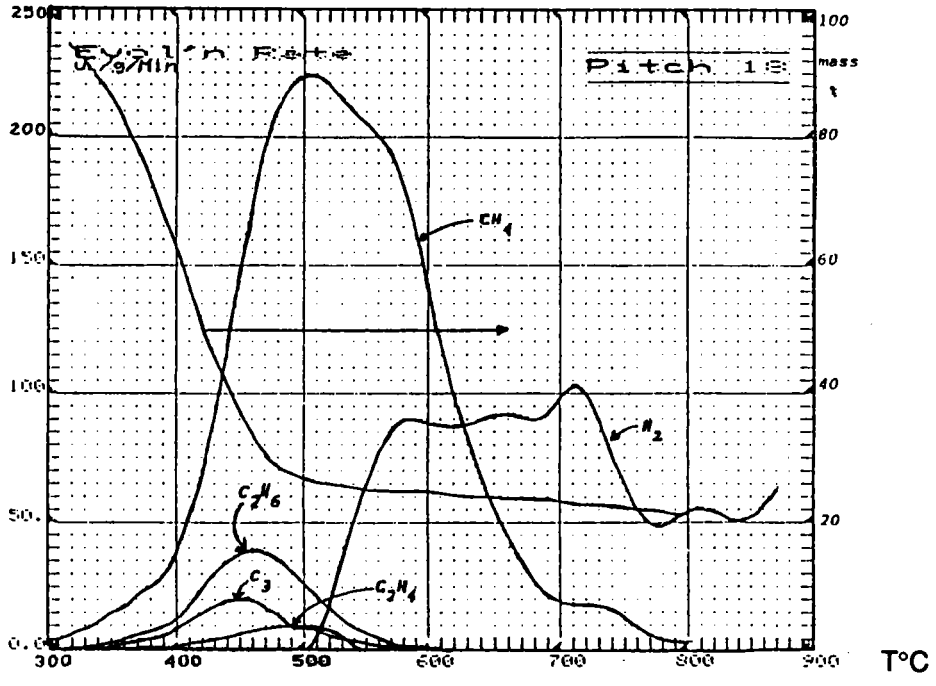


Figure 35: Evolution de la composition du gaz en fonction de la température(20)

Dans une récente publication , CARANGELO et al. (21) ont décrit le couplage de l'ATG à la FT-IR. L'enregistrement des spectres IR sur la partie volatilisée donne accès à la nature des gaz émis et celui sur la partie solide restante permet de suivre la disparition des groupements fonctionnels en fonction de la température.

3. APPLICATION DE LA DSC A L'ETUDE DES CHARBONS ET DES BRAIS.

La DSC est une technique récente, les informations recueillies dans la littérature concernent surtout son application dans la determination de la température de transition vitreuse (23-27)

Mahajan (22) a montré l'intérêt de l'utilisation conjointe de l'ATG et la DSC, pour la détermination de la nature endothermique ou exothermique des réactions chimiques:

La thermogravimétrie permettant de corriger la courbe initiale de la DSC en tenant compte de la perte de poids de l'échantillon au cours de l'expérience, on aura ainsi une estimation quantitative des effets thermiques impliqués au cours de la décomposition de l'échantillon.

Nous illustrons cette utilisation conjointe de la DSC et l'ATG par l'exemple ci-après (figure 36, cas d'un charbon bitumineux). Dans cet exemple, dû à Tromp (23), on constate un pic endothermique centré à 900°K. L'épaulement à 690°K est à mettre en relation avec le point de ramollissement de cet échantillon et celui à 760°K correspond au maximum de perte de poids de la courbe d'ATG.

Au grand effet endothermique à 900°K, correspond une faible perte de poids: l'hydrogène est le produit principal formé à cette température.

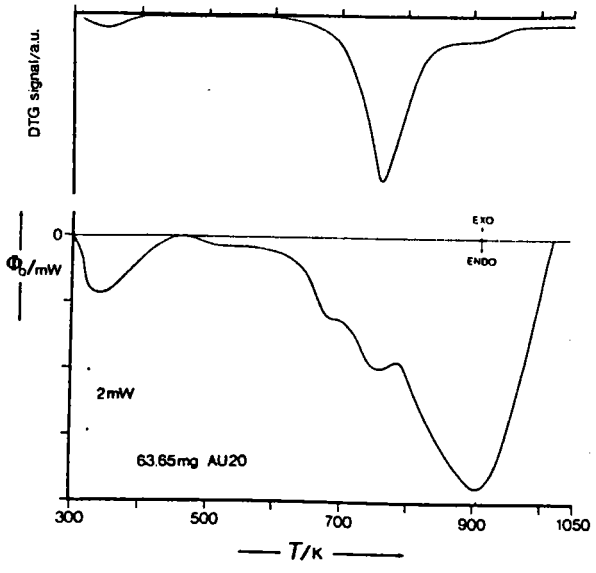


Figure 36: Application conjointe de la DSC et de l'ATG.(23)

4. REALISATION EXPERIMENTALE.

Cette partie de notre travail a été réalisé au cours d'un stage au Centre de recherche lorrain de la société Norsolor, avec la collaboration de M. J. C. Lauer, Directeur, que nous remerçions içi.

Les essais ont été réalisés sur un système de thermoanalyse METTLER TA 3000* constitué de l'appareil de commande et d'exploitation, du TA-processeur et d'une série de cellules de mesure reliée à une imprimante (édition des comptes rendus des résultats d'analyses (paramètres d'essais) et représentation des courbes de mesure avec d'autres informations).

Le système TA 3000 permet l'obtention automatique des résultats analytiques d'où son application sur une vaste échelle dans les procédures d'analyses de routine et de contrôle de qualité.

5. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Les mesures ont été effectuées sur 10 à 20 mg d'échantillon (thermobalance METTLER TA 3000), dans la cellule de mesure du type TG 50 en ce qui concerne l'ATG. tandis que pour la DSC, on a utilisé la cellule de mesure de type DSC 30 .

Trois échantillons de brais et leurs fractions SESC-EX correspondantes ont été sélectionnés pour l'analyse par la DSC, Il s'agit des brais: BT dit polonais, le brai HTE120 (non maturé) et le brai AS . Mais l'analyse thermogravimétrique a été réalisée sur tous les échantillons et leurs fractions SESC-EX.

5.1. RESULTATS DE L'ATG.

Les essais ont été réalisés de 35 à 950° C, en atmosphère inerte d'azote, avec un gradient de 20° C/min.

Les pertes de poids sont enregistrées en fonction de la température [courbe (1) figure 37)]. La courbe dérivée [(courbe 2 figure 37)] indique la vitesse à laquelle cette perte de poids se réalise de même que la température correspondant au maximum de pertes (**Td**) (exemple illustré figure 37 cas du brai BT Polonais).

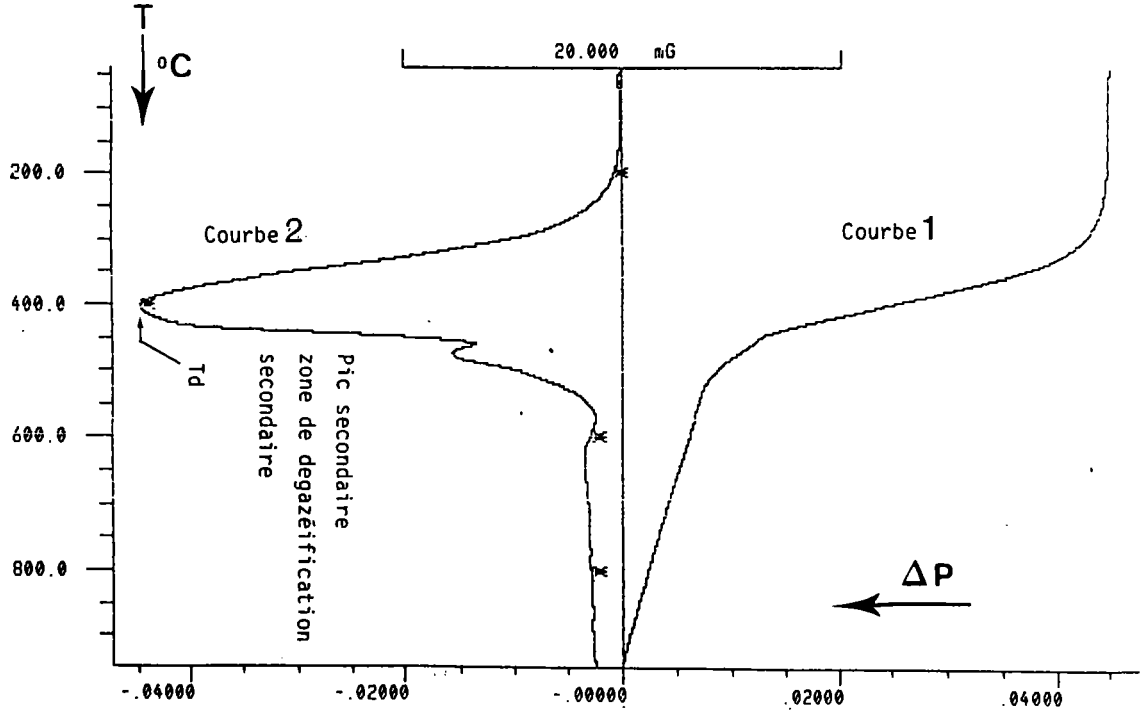


Figure 37: Thermogramme de perte de poids en fonction de la température
-cas du brai BT Polonais

Les thermogrammes obtenus pour les brais ainsi que leurs fractions SESC-EX sont donnés figures 38-39, ***les résultats obtenus montrent que cette technique fournit l'empreinte digitale des échantillons.***

Le % de résidu observé à 950° C, dans le cas des brais et leurs fractions SESC-EX, sont reportés dans le tableau 26 où sont repris, pour ces dernières, les valeurs corrigées en fonction de leur teneur dans l'échantillon initial.

La technique d'exploitation par paliers , permet de quantifier les pertes de poids correspondant à chaque pic. Le tableau 27 reprend les valeurs des pics repérés sur les thermogrammes donnés figure 38-39.

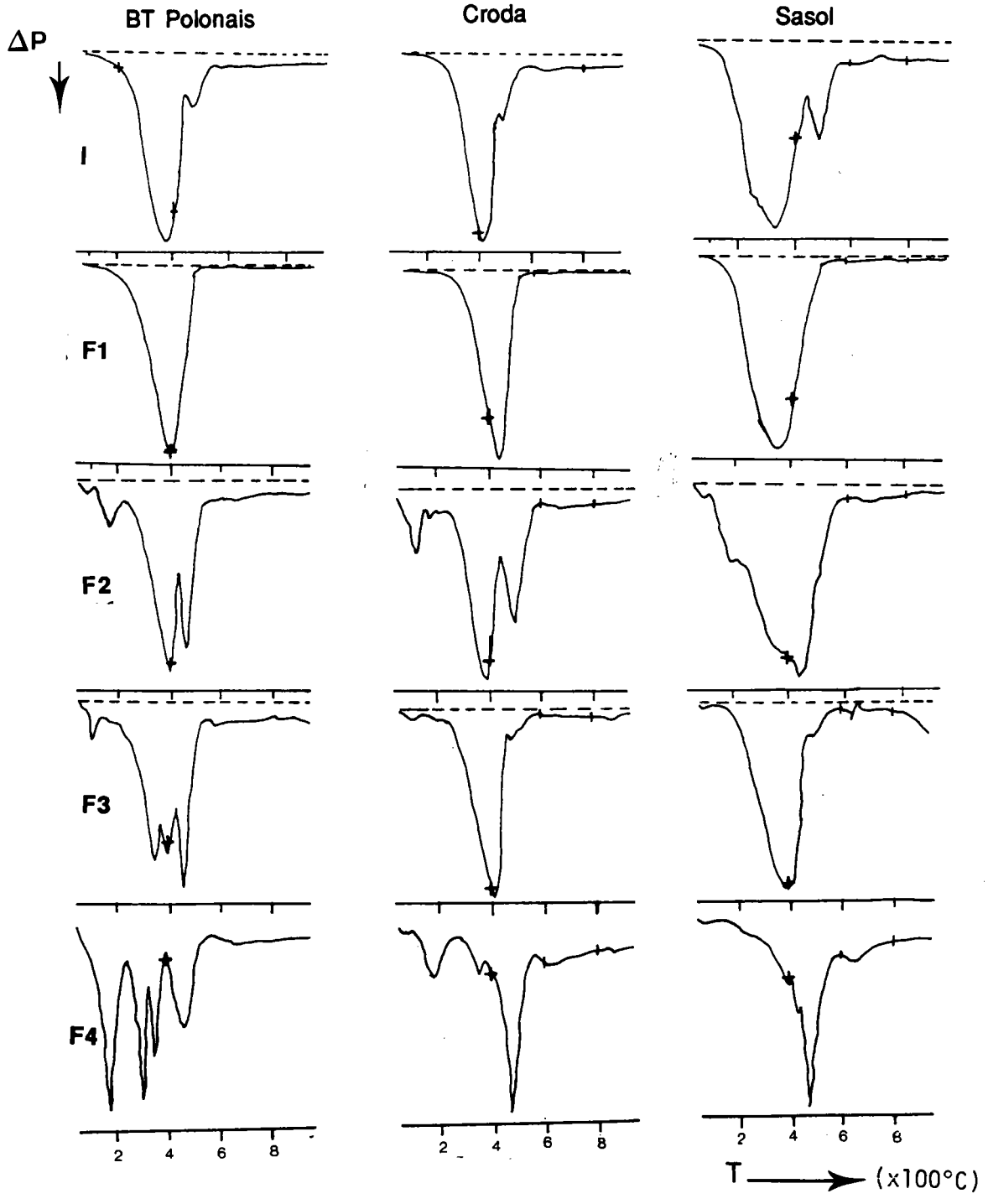


Figure 38: Thermogrammes des **brais BT** et leurs fractions d'extrographie.

I: échantillon initial **F1**: PT4% **F3**: MeOH **F2**: CHCL3 **F4**: THF

Thermogrammes des brais HT et leurs fractions SESC-EX

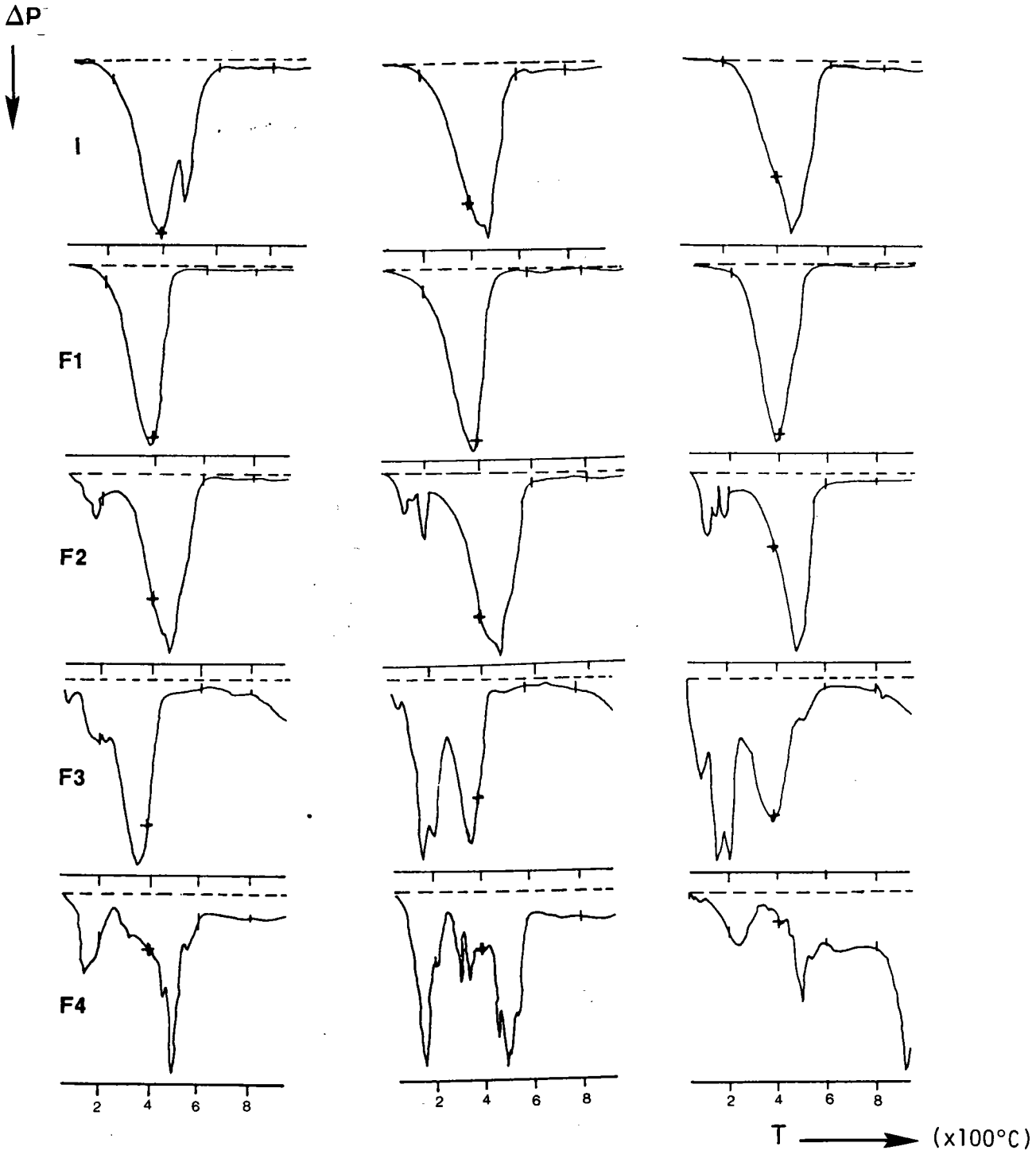


Figure 39: Thermogrammes des **brais** HT et leurs fractions d'extrographie.

I: échantillon initial **F1:** PT4% **F3:** MeOH

F2: CHCL3 **F4:** THF

% DE RESIDU A 950°C						
ECHANTILLON	POLONAIS	SASOL	BRAI CRODA	HTE120	N°26	AS
INITIAL	13	22,16	27,5	43,5	44,4	34,1
F1 *	0	2,8	0,4	0	0,78	0
**		0,8	0,13		0,15	
F2 *	18,6	34	26,5	31,7	34,2	37,4
**	4,2	11,2	7,8	14,7	20	24
F3 *	25	18,3	19,4	26	43,8	42,4
**	3,3	3	5,71	0,6	0,5	1
F4 *	29,3	46,6	51	61,5	55,6	50,2
**	0,59	5,8	3,41	3,8	1,7	2,3
Résudu/brai initial***	11,2	20,8	17,1	19,1	22,53	27,3
Résidu SESC-Ex	13	10,5	27,4	22,3	18	5,5
* résidu à 950°C de l'échantillon						
** rapporté au brai initial			*** Σ résidus (F1+F2+F3)			

Tableau 26: Bilan global des % de résidu observés à 950° C pour les brais et leurs fractions SESC-EX correspondantes .

5.2. ANALYSE DES RESULTATS.

Les résultats présentés sur les figures (38-39) et dans le tableau récapitulatif(cf. tableau 27) sont analysés de la manière suivante:

A) cas des brais initiaux

L'allure générale des thermogrammes est analogue pour tous les brais: un pic principal dont le maximum (Td) est situé entre 450° C et 470° C selon l'échantillon (cf. tableau 27). Dans certains cas (BT et HT non maturé) un deuxième pic plus faible apparait vers les hautes températures ~ 500° C (figure 39).

Une différenciation peut être faite entre les brais BT et HT à deux niveaux.

a) Le % de résidu à 950° C est plus important dans le cas des brais HT (34 à 44 %) que dans ceux des brais BT (13 à 27 %), aucune différence n'est constatée entre le brai HT E120 non maturé et le brai HT n°26 maturé

b) La valeur de Td des brais BT (350° à 400° C) est inférieure à celle des brais HT (450° à 475° C). Le brai SASOL commence à se décomposer avant 200° C ce qui entraine un élargissement du pic principal.

Echantillon	Nombre de	TEMPERATURE			Perte de poids
	Pics	Début	Td	Tfinale	correspondant(%)
BT polonais	2	39,7	363	429,7	13
		429,7	459,7	929,7	19,3
F1	1	43	393	929,7	100
F2	5	106	163	213	6
		213	393	426	43,2
		426	456,3	563	20,5
		563	589,7	809,7	7,5
		813	836,3	943	3
F3	6	43	106,3	133	2,79
		133	336,3	359	26,01
		359	379,7	419	13,6
		419	446,3	543	19
		543	583	846	10,5
		846	943	943	3,2
F4	5	39,7	169,7	236,3	22
		236,3	296,3	316,3	12,5
		316,3	339,3	386,3	8,8
		386,3	453	556,3	15,6
		559	649,7	933	11,6

Echantillon	Nombre de	TEMPERATURE			Perte de poids
	Pics	Début	Td	Tfinale	correspondant(%)
BT Sasol	3	46	403	459	57,2
		459	473	569,7	9,4
		569,7	616,3	943	11,2
F1	1	66,3	433	596	95,4
F2	4	43	119,7	153	5,96
		153	173	233	2,8
		233	386,3	439,7	33
		439,7	493	923	24
F3	3	146	403	466	65,4
		466	479,7	569,7	5,8
		569,7	873	913	8,2
F4	4	39,7	176,3	263	7,2
		263	349,7	369,7	4,3
		369,7	466,3	566,3	24,3
		566,3	626,7	926	17,1

Echantillon	Nombre de	TEMPERATURE			Perte de poids
	Pics	Début	Td	Tfinale	correspondant(%)
BT Croda	3	46	323	436	53
		436	473	696	14
		699	933	939	5,57
F1	1	43	340	909	99,5
F2	1	109,7	433	883	72,2
F3	2	43	379,7	603	73,4
		666	943	943	6,3
F4	2	43	469,7	583	34
		583	646,3	943	14,95

Echantillon	Nombre de	TEMPERATURE			Perte de poids
	Pics	Début	Td	Tfinale	correspondant(%)
HT E120	3	43	389,7	456	40,17
		456	476,3	613	12,6
		616	886,3	939,7	3,8
F1	1	43	383	939,7	100
F2	2	43	169,7	229,7	7,4
		229,7	466,3	673	58,7
F3	2	86,3	346,3	653	62
		653	943	943	10,1
F4	3	46,3	139,7	259,7	8,4
		259,7	493	626,3	22,7
		626,3	769,7	943	7,3

Echantillon	Nombre de	TEMPERATURE			Perte de poids
	Pics	Début	Td	Tfinale	correspondant(%)
HT N°26	1	43	473	626	52,7
F1	1	43	383	576,3	97,4
F2		43	119,7	176	4,3
		176	193	213	2,7
		213	469	817	58,1
F3		83	163	256	23,9
		256	359,7	653	27,7
		653	943	943	4,7
F4		39,7	159,7	256	12,6
		256	306	326	3,2
		326	446	423	5,2
		423	456	470	4,2
		469	493	613	11,9
		613	913	930	7,1

Echantillon	Nombre de	TEMPERATURE			Perte de poids
	Pics	Début	Td	Tfinale	correspondant(%)
Brai AS	2	133	456,3	619,7	60,8
		619,7	913	939,7	5,1
F1	1	43	389,7	928,7	100
F2	4	46,3	113	129	4,5
		119	143	163	2
		163	179,7	243	3,5
		243	476,3	899,7	52
F3	4	43	93	116,3	6
		116,3	156,3	256,3	18,9
		256,3	386,3	806,3	29,41
		806,3	943	943	2,6
F4	3	99,7	236,3	343	7,8
		343	499,7	593	13,6
		593	926,3	943	27,84

Tableau 27: Quantification des pertes de poids à diverses températures.

Une relation semble exister entre le rapport H/C de l'échantillon initial et le % de résidu observé à 950°C. La courbe (figure 40) illustre les résultats obtenus pour les 6 brais utilisés dans ce travail.

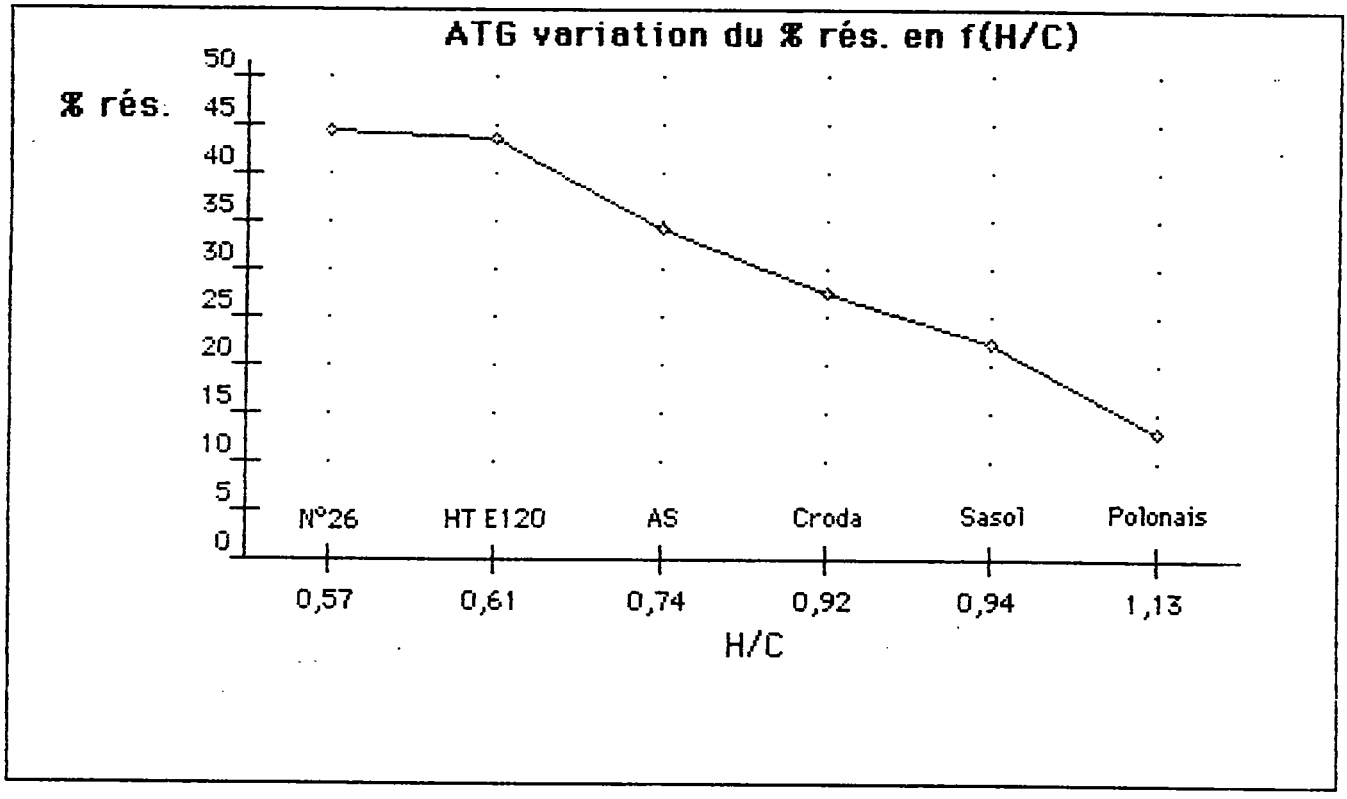


Figure 40: Variation du rapport H/C en fonction du % de résidu des brais.

B) Cas des fractions SESC-EX

- *cas des fractions F1 (PT 4%)* : on observe une similitude totale des thermogrammes avec le seul pic principal dont la valeur de Td varie de ± 50° C autour de 400° C selon les échantillons. Ces fractions sont totalement volatilisées à 500° C.

- *cas des fractions F2 (CHCl3)* : dans tous les cas le comportement du thermogramme des fractions F2 correspond à ceux des brais initiaux (Td - F2 ~ Td brai initial ± 20° C). Une différence est constatée dans le cas des brais BT polonais et CRODA où on a un renforcement du pic 2. Le brai HT E120 présente une inversion des proportions entre les pics 1 et 2. De même pour le brai initial, la fraction F2-SASOL présente un large gradient de dévolatilisation. En outre dans toutes les fractions F2, de même que pour certaines fractions F3 et F4, on observe des pertes de poids entre 100° C et 200° C qui sont imputables principalement à la présence de solvant sans exclure l'éventualité de perte d'eau et de réaction de condensation.

- *cas des fractions F3 (MeOH) et F4 (THF)* : elles présentent des pics plus ou moins importants avant 200° C et ont une température Td > 450° C. Leur thermogramme reflète la pollution, par le MeOH et par le THF, constatée par les résultats de la microanalyse rendus inexploitables.

Deux conclusions importantes sont à dégager de ces résultats :

1°) en ce qui concerne la chromatographie par SESC-EX, la comparaison qualitative des thermogrammes présentés dans les figures 38 et 39, qu'on les examine par ligne (comparaison des fractions Fi de brais différents) ou par colonne (comparaison des fractions Fi d'un même brai) attestent de l'efficacité de la séparation chromatographique par famille chimique.

2°) sur le plan quantitatif, nous avons porté (tableau 26) les valeurs des résidus à 950°C exprimées soit en % de chaque fraction, soit en % rapportées au brai initial compte tenu de la composition du brai déterminée par SESC-EX.

Ceci permet à nouveau une nette différenciation entre les brais BT et HT.

Cas des brais HT *:* dans les trois cas, on constate la relation suivante

$$R_r \sim \Sigma R_i + R_{sesc\text{-}ex}$$

avec R_r = résidu du brai initial

R_i = résidu des fractions F_i

$R_{sesc\text{-}ex}$ = % de résidu resté sur la colonne SESC-EX non soumis à l'analyse thermique.

Nous pouvons donc conclure que les constituants restés sur la colonne de chromatographie ne sont pas décomposés par chauffage à 950°C.

Cas des brais BT. Dans tous les cas, on constate l'inégalité suivante :

$$R_{sesc\text{-}ex} + \Sigma R_i > R_r$$

Une partie du résidu Rsesc-ex doit donc se décomposer avant 950°C. Cette conclusion ne peut être vérifiée ici, le résidu ne pouvant être extrait de la colonne de chromatographie. Il serait intéressant d'étudier par ATG le comportement des fractions THF-I obtenues par sonication.

En tout état de cause du fait de la volatilisation complète des fractions F1, et de l'importance pondérale des fractions F2, ce sont ces dernières qui sont responsables d'au moins 50% de résidu des brais totaux.

5.3.RESULTATS DE LA DSC. - (ΔH et ΔCp)

Dans l'optique d'une quantification de la variation de l'enthalpie et de la chaleur spécifique au cours du traitement thermique des brais, les variations de flux thermique ont été observées entre -50° C et 550° C (figure 41).

On constate que le brai BT** présente des successions de pics entre 300° C et 450° C alors que pour les brais HT et AS, le flux thermique passe par un minimum (à 126° C et 133° C respectivement) puis augmente continuellement jusqu'à 500° C.

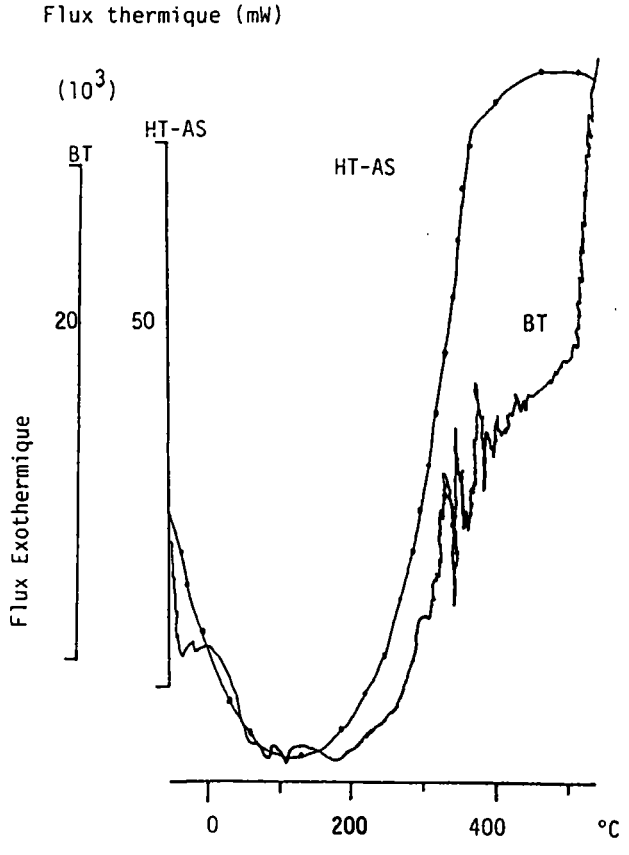


Figure 41: Variation du flux thermique en fonction de la température.

** BT désignera dans la suite de ce travail le brai polonais

HT " le brai non maturé (E120)

AS " le brai d'origine pétrochimique

L'exploitation des ces courbes avec les logiciels de variation d'enthalpie et de chaleur spécifique, ont permis la quantification de ces grandeurs en fonction de la température.

Nous reportons, figure 42, les courbes de variations d'enthalpie (ΔH) et de chaleurs spécifiques (Cp) en fonction de la température (cf. tableaux 28 et 29).

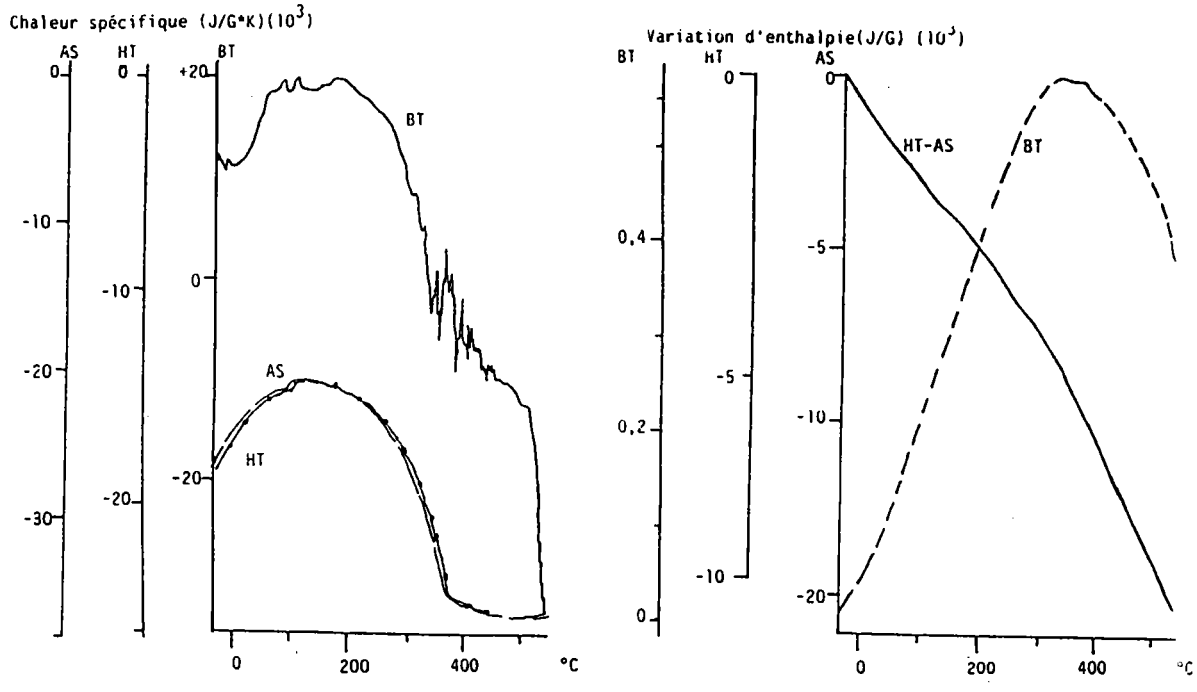


Figure 42: Courbes de variation de Cp et ΔH en fonction de la température.

Les courbes de variations de Cp en fonction de la température sont confondues dans le cas de ces deux brais (HT-AS) mais les valeurs observées diffèrent pour les 2 échantillons. La Cp du brai AS, est supérieure à celle du brai HT à la même température (cf.tableau 28b).

Il apparait clairement que la variation d'enthalpie du brai BT (endothermique) diffère de celles obtenues dans le cas des brais HT et AS (exothermiques). Il en est de même pour la variation de Cp.

De même il est possible de déterminer la fluidité du brai au cours de la montée en température, par une exploitation de la courbe de variation d' enthalpie (figure 43). Les résultats obtenus (reportés tableau 30) montrent que le brai HT, très aromatique, devient totalement (100 %) fluide autour de 390° C alors que le brai BT n'atteind cette valeur qu'au délà de 530° C.

Ce résultat rejoint l'hypothèse qui a été démontrée dans une récente publication (28). selon laquelle la présence de composés aromatiques augmentait la fluidité de l'échantillon lors du traitement thermique.

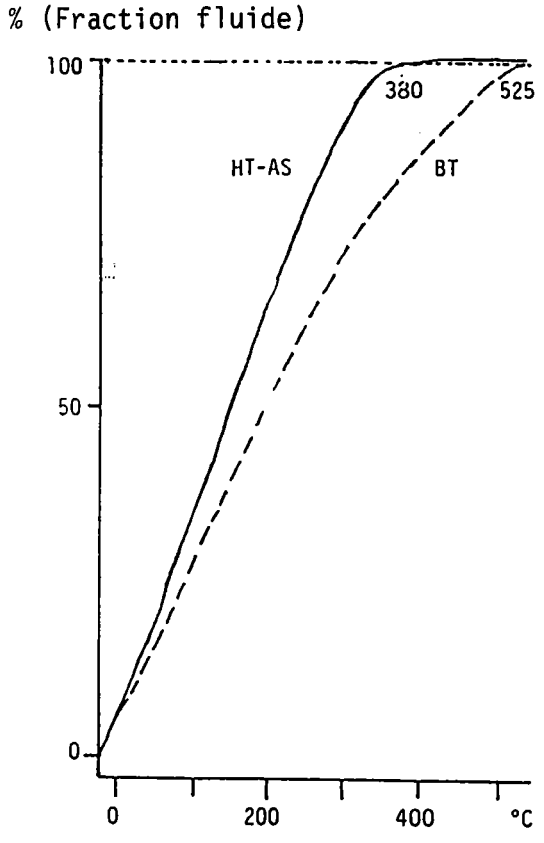


Figure 43: Courbe de variation de la fluidité des brais en fonction de la température.

Tableau 28a

VARIATION D'ENTHALPIE DES BRAIS EN FONCTION DE LA TEMPERATURE					
	Brai BT			Brai HT	Brai AS
Température °C	ΔH (J/G)		Température°C	ΔH (J/G)	ΔH (J/G)
-35,3	0		-21,3	0	0
-15,3	23		-1,3	-345,6	-0,5
4,7	45,3		18,7	-605	-991
24,7	69,1		38,7	-1009	-1470
44,7	90,4		58,7	-1322	-1915
64,7	134,7		78,7	-1626	-2357
884,7	173,1		98,7	-1925	-2789
104,7	211,5		118,7	-2217	-3212
124,7	250,2		138,7	-2504	-3628
144,7	208		158,7	-2792	-4045
164,7	326,7		178,7	-3081	-4465
184,7	366,7		198,7	-3375	-4890
204,7	405,5		218,7	-3675	-5324
224,7	442,4		238,7	-3982	-5770
244,7	477,16		258,7	-4300	-6231
264,7	509,4		278,7	-4631	-6711
284,7	537		298,7	-4980	-7215
304,7	556		318,7	-5349	-7751
324,7	571		338,7	-5746	-8325
344,7	569,3		358,7	-6178	-8952
364,7	567,86		378,7	-6654	-9641
384,7	561		398,7	-7146	-10355
404,7	551		418,7	-7643	-11075
424,7	537		438,7	-8144	-11801
444,7	520		458,7	-8649	-12532
464,7	501,8		478,7	-9155	-13266
484,7	481,14		498,7	-9663	-14002
504,7	457,6		518,7	-10171	-14737
524,7	427,11		538,7	-10677	-15471
ΔH Endo mJ	5608,7		ΔH Exo mJ		
J/G	376,2		J/G	10782	15635

Tableau 28b

	Brai BT			Brai HT	Brai AS
Température °C	CP (J/G°K)		Température°C	CP (J/G°K)	CP (J/G°K)
-35,3	1,2		-21,3	-18,51	-26,93
-15,3	1,15		-1,3	-17,39	-25,22
4,7	1,12		18,7	-16,56	-24,03
24,7	1,68		38,7	-15,92	-23,03
44,7	1,87		58,7	-15,41	-22,31
64,7	1,99		78,7	-15,09	-21,84
884,7	2,01		98,7	-14,85	-21,49
104,7	1,89		118,7	-14,4	-20,88
124,7	1,91		138,7	-14,35	-20,79
144,7	1,98		158,7	-14,41	-20,91
164,7	1,98		178,7	-14,58	-21,16
184,7	1,9		198,7	-14,81	-21,49
204,7	1,78		218,7	-15,14	-21,93
224,7	1,68		238,7	-15,59	-22,58
244,7	1,54		258,7	-16,16	-23,42
264,7	1,22		278,7	-16,91	-24,49
284,7	0,85		298,7	-17,91	-25,96
304,7	0,53		318,7	-19,07	-27,66
324,7	-0,05		338,7	-20,6	-29,92
344,7	-0,18		358,7	-22,63	-32,82
364,7	-0,59		378,7	-24,44	-35,47
384,7	-0,25		398,7	-24,75	-35,8
404,7	-0,78		418,7	-24,98	36,12
424,7	-0,8		438,7	-25,11	-36,46
444,7	-0,98		458,7	-25,23	-36,59
464,7	-1,09		478,7	-25,31	-36,77
484,7	-1,2		498,7	-25,35	-36,83
504,7	-2,16		518,7	-25,25	-36,64
524,7	-3,26		538,7	-25,19	-36,54

Tableau 28a: Variation d'enthalpie des brais en fonction de la température.

Tableau 28b: Variation de la chaleur spécifique des brais en fonction de la température.

VARIATION D'ENTHALPIE DES BRAIS EN FONCTION DE LA TEMPERATURE					
	Brai BT			Brai HT	Brai AS
Température °C	ΔH (J/G)		Température°C	ΔH (J/G)	ΔH (J/G)
-35,3	0		-21,3	0	0
-15,3	23		-1,3	-345,6	-0,5
4,7	45,3		18,7	-605	-991
24,7	69,1		38,7	-1009	-1470
44,7	90,4		58,7	-1322	-1915
64,7	134,7		78,7	-1626	-2357
884,7	173,1		98,7	-1925	-2789
104,7	211,5		118,7	-2217	-3212
124,7	250,2		138,7	-2504	-3628
144,7	208		158,7	-2792	-4045
164,7	326,7		178,7	-3081	-4465
184,7	366,7		198,7	-3375	-4890
204,7	405,5		218,7	-3675	-5324
224,7	442,4		238,7	-3982	-5770
244,7	477,16		258,7	-4300	-6231
264,7	509,4		278,7	-4631	-6711
284,7	537		298,7	-4980	-7215
304,7	556		318,7	-5349	-7751
324,7	571		338,7	-5746	-8325
344,7	569,3		358,7	-6178	-8952
364,7	567,86		378,7	-6654	-9641
384,7	561		398,7	-7146	-10355
404,7	551		418,7	-7643	-11075
424,7	537		438,7	-8144	-11801
444,7	520		458,7	-8649	-12532
464,7	501,8		478,7	-9155	-13266
484,7	481,14		498,7	-9663	-14002
504,7	457,6		518,7	-10171	-14737
524,7	427,11		538,7	-10677	-15471
ΔH Endo mJ	5608,7		ΔH Exo mJ		
J/G	376,2		J/G	10782	15635

Tableau 28c: Variation de la fluidité des brais en fonction de la température

6. CONCLUSION.

L'application de l'analyse thermique aux brais a permis de montrer que l'ATG fourni l'empreinte digitale de l'échantillon étudié.

On a constaté que le % de résidu à 950°C varie en fonction du rapport H/C (atomique) de l'échantillon étudié (si H/C diminue, le % de résidu augmente).

L'utilisation de la DSC, dans l'étude de la variation d'enthalpie en fonction de la température, a permis de montrer qu'au cours de la montée en température, le brai BT était le siège des réactions endothermiques alors que les brais HT, subissent des réactions exothermiques.

Ces 2 techniques sont adaptées pour l'étude des mécanismes des réactions ayant lieu lors de la carbonisation des brais. Le couplage avec la CC ou la SM fourniraient des renseignements sur la nature et la composition du gaz émis lors de la montée en température, en relation avec les phénomènes observés.

Chapitre II

ETUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE DES BRAIS ET DE LEURS FRACTIONS OBTENUES PAR EXTROGRAPHIE.

INTRODUCTION

Après la mise au point de la technique de séparation des différentes familles chimiques d'un échantillon de brai (HT ou BT) par chromatographie par élution séquentielle par extrographie (SESC-EX), la deuxième partie de notre travail porte sur l'étude du comportement thermique** des fractions majoritaires obtenues par SESC-EX, comparativement aux brais initiaux.

Notre objectif est de mieux comprendre le mécanisme de la maturation des brais et celui de leur transformation en fonction de la nature chimique des divers constituants en présence.

Les conditions expérimentales (appareillage,température,durée de la réaction) s'inspirent des travaux antérieurs de notre laboratoire portant sur la solvolyse des Huiles et Asphaltènes de goudrons et brais de houille et de pétrole (29).

Notre étude a été réalisée, sur trois échantillons de brais et leur fractions SESC-EX : brai BT(E1030(6)), HT(E120), et AS(E1022(3)).

Seules les fraction F4, éluées au THF, n'ont pu être étudiées (quantité insuffisante). Le bilan pondéral du fractionnement par extrographie ainsi que les caractéristiques initiales de tous ces échantillons, ont été donnés (cf. tableau 25B, page 68).

** Cette étude a été réalisée en partie au laboratoire de Chimie-Physique Organique de l'université de Nancy I, avec la collaboration de Monsieur le professeur D. Nicole, qui a mis son appareil à notre disposition pendant l'indisponibilité de notre propre installation. Ce dont nous le remercions vivement.

La figure 44 donne le schéma du protocole analytique.

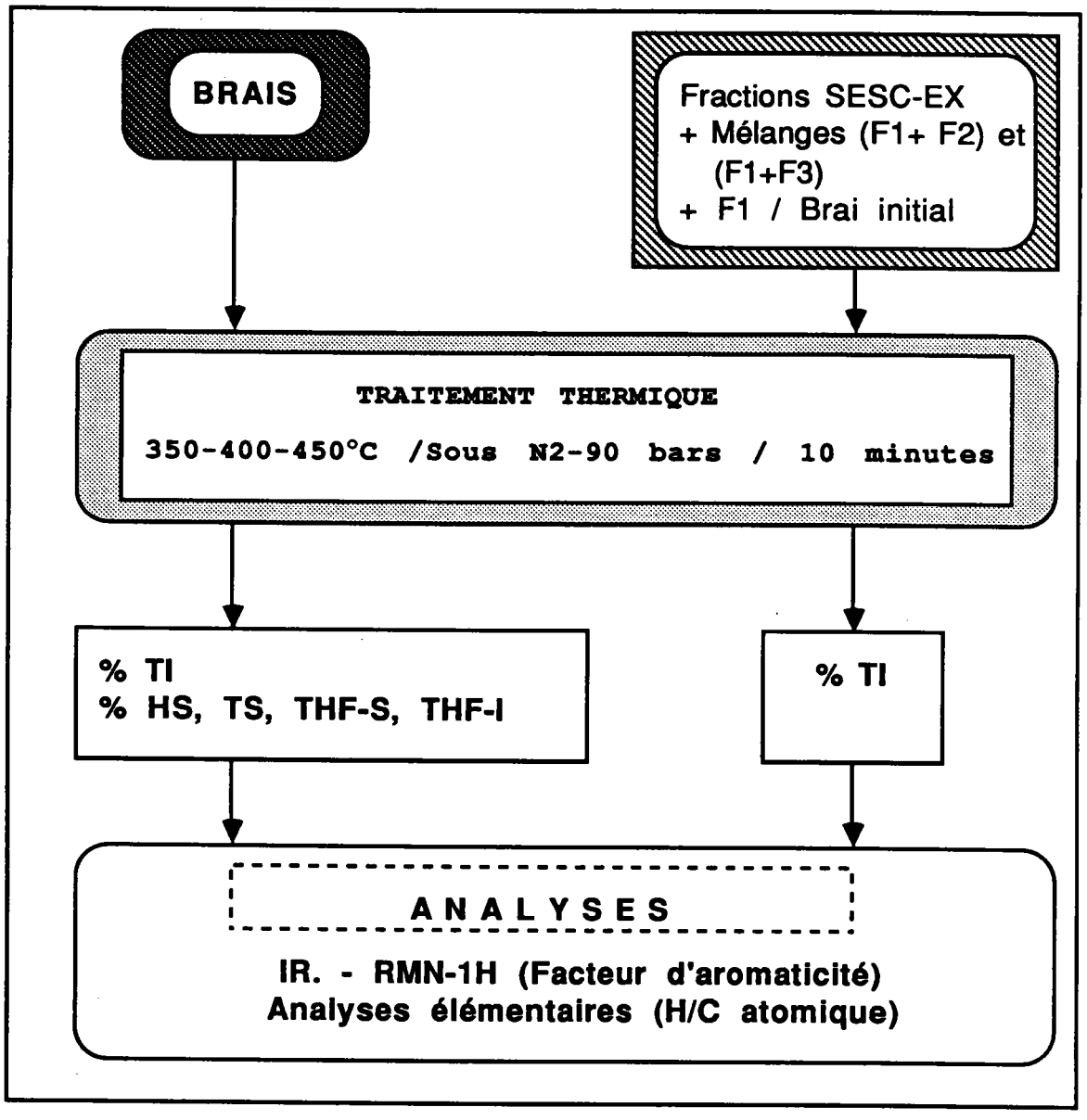


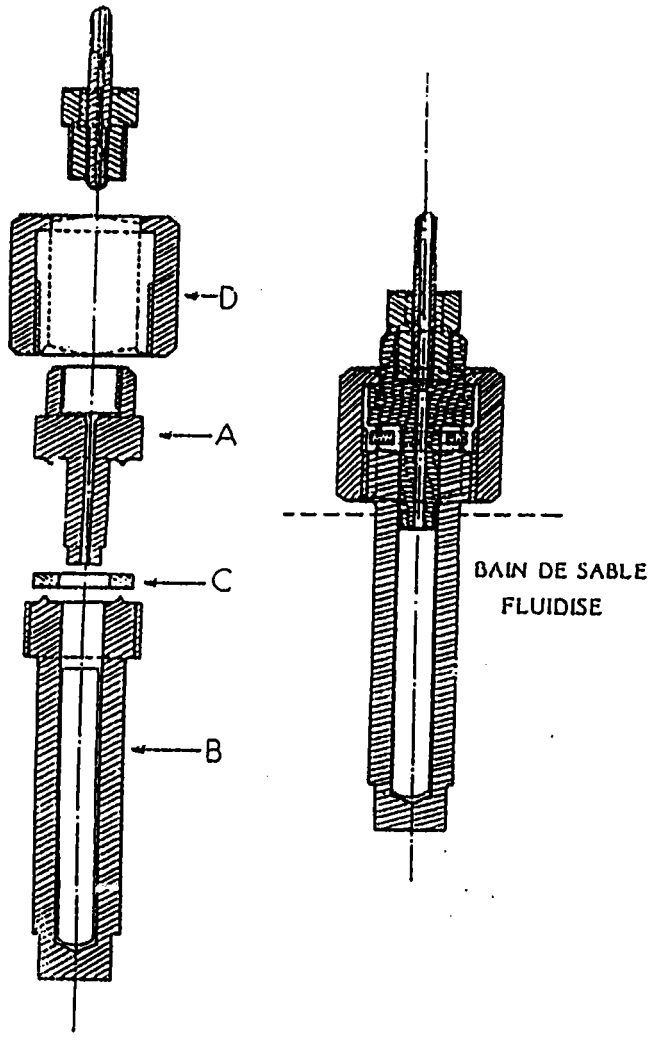
Figure 44 : Schéma du protocole analytique.

1.TRAITEMENT THERMIQUE.

1.1. REALISATION EXPERIMENTALE.

Les manipulations sont réalisées dans un réacteur (microbombe -figure 45) plongé dans un bain fluidisé, sous pression d'azote (90 bars) et porté pendant 10 minutes , à 3 températures (350,400 et 450 °C).

Ce réacteur (figure 45) est conçu de manière à éviter au maximum les pertes de produits par volatilisation et par condensation sur les parois internes de l'autoclave (30).



Conditions:

T°: 350-400-450°C

Pression: 90 bars

Durée: 10 minutes

Figure 45: Schéma du réacteur.

1.2. EXPERIENCE.

Le produit à traiter est contenu dans un tube en pyrex. L'ensemble est pesé avant et après le traitement thermique. Ceci permet d'évaluer la perte de poids subie au cours de l'opération. Ces pertes, variables d'une fraction à l'autre et d'un brai à l'autre, sont assez faibles (0,1-0,5 %) et d'origines diverses. Mais les raisons les plus évidentes sont d'une part, les matières volatiles (gaz) non condensées et, d'autre part, de très faibles pertes mécaniques sur le bouchon du réacteur.

1.3. LE CONTROLE DE LA REACTION.

Le contrôle de la réaction est effectué de deux manières différentes, à savoir :

a) sur les brais initiaux, on évalue, avant et après traitement thermique aux températures indiquées, la variation de la teneur en huiles(HS), asphaltènes(TS), carbènes (THF-S) et carboïdes (THF-I) obtenus selon le schéma C de la figure 12, page 22.

b) sur tous les échantillons, on détermine par la technique d'extraction par sonication la teneur en composés insolubles au toluène (%TI) avant et après traitement thermique aux températures indiquées.

Sur le plan analytique, une analyse systématique de tous les échantillons est effectuée par la microanalyse (H/C atomique) et la spectroscopie IR. ainsi que, dans la limite de leur solubilité, par spectroscopie RMN ^1H (facteur d'aromaticité)

2. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

2.1. DETERMINATION DE LA VARIATION DE LA TENEUR EN HUILES, ASPHALTENES, CARBENES ET CARBOIDES, DANS LES BRAIS INITIAUX EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.

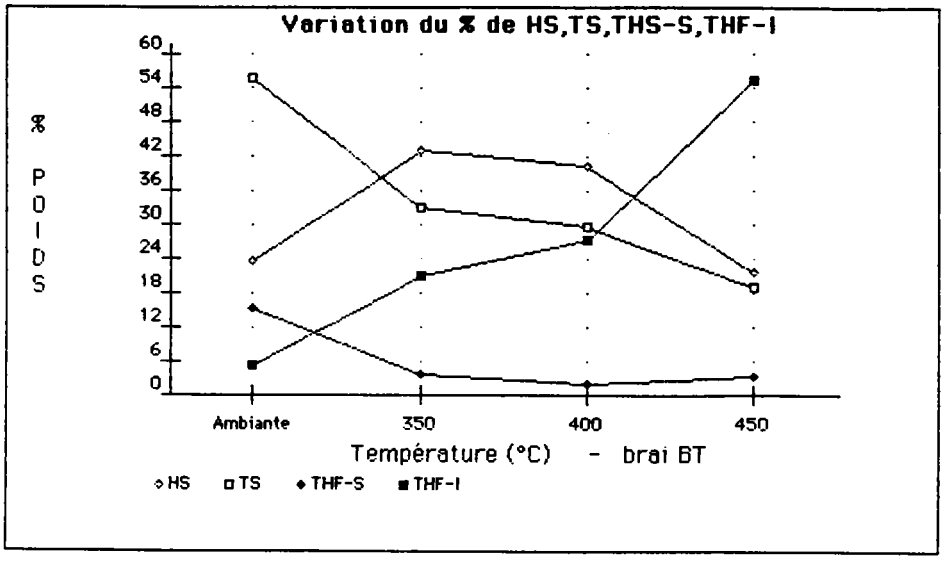
La figure 60, reprend les courbes d'évolution du % de chaque fraction d'extraction par solvant en fonction de la température pour les 3 brais.

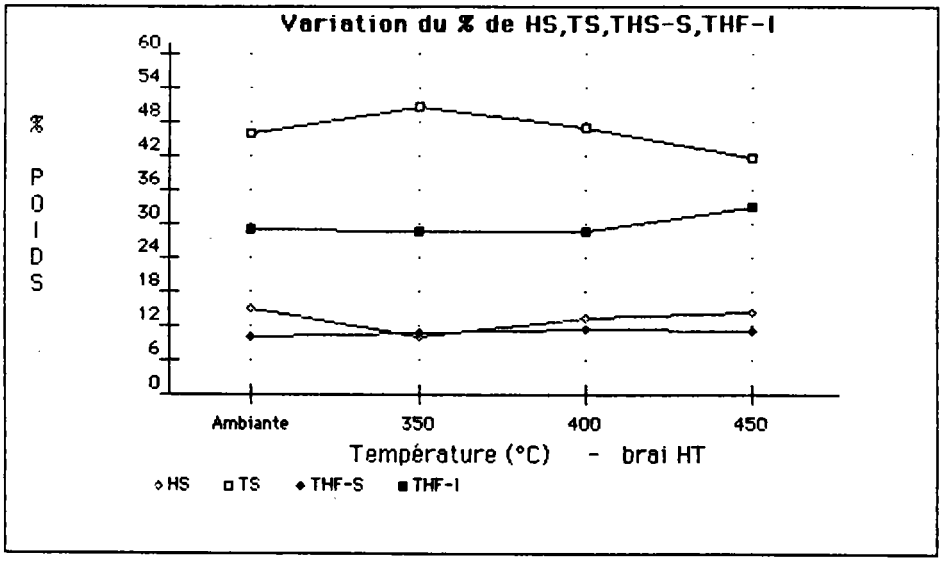
L'examen de ces courbes montre que, dans les conditions expérimentales utilisées, les brais HT et AS ne subissent qu'une très faible variation alors que celle-ci est beaucoup plus importante pour le brai BT.

Dans le tableau 29 ci-dessous, nous avons chiffré le sens des réarrangements qui se sont opérés dans le cas du brai BT.

T°C	HS	TS	THF-I	THF-S
350°	+19 ← -19	-4 → -23	+15	-11
400°	+17 ← -17	-9 → -26	+22	-13
450°	-1,7 →	→ -37	+50	-12

Tableau 29: Transformation des HS, TS, THF-S et THF-I au cours du traitement thermique dans le cas du brai BT.





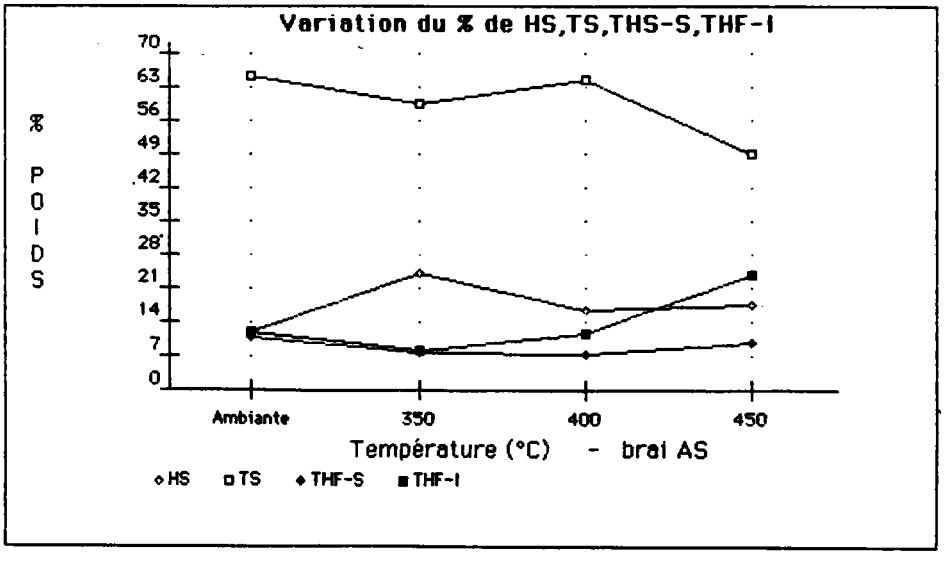


Figure 46: Courbe d'évolution de la teneur en HS, TS, THF-S et THF-I de brais en fonction de la température.

2.2. VARIATION DU % DE CONVERSION DANS LE TOLUENE LORS DU TRAITEMENT THERMIQUE DES BRAIS ET DE LEURS FRACTIONS SESC-EX.

Les résultats de l'évolution de la variation du % de conversion (% TI), en fonction de la température, sont visualisés pour chaque brai et leurs fractions Fi sur la figure 47. Nous pouvons mettre en évidence quelques points intéressants concernant:

a) - Le comportement des brais initiaux:

* jusqu'à 400°C, on n'a aucune variation du % de TI dans le cas des brais HT et AS, et une assez faible augmentation pour le brai BT.

* entre 400 et 450°C, si le brai HT reste rigoureusement stable, le % de TI augmente dans le cas du brai AS et plus sensiblement pour le brai BT.

b) - Le comportement des fractions Fi de SESC-EX:

* toutes les fractions F1 restent complètement solubles dans le toluène jusqu'à 400°C et parfois jusq'à 450°C (brais HT et AS).

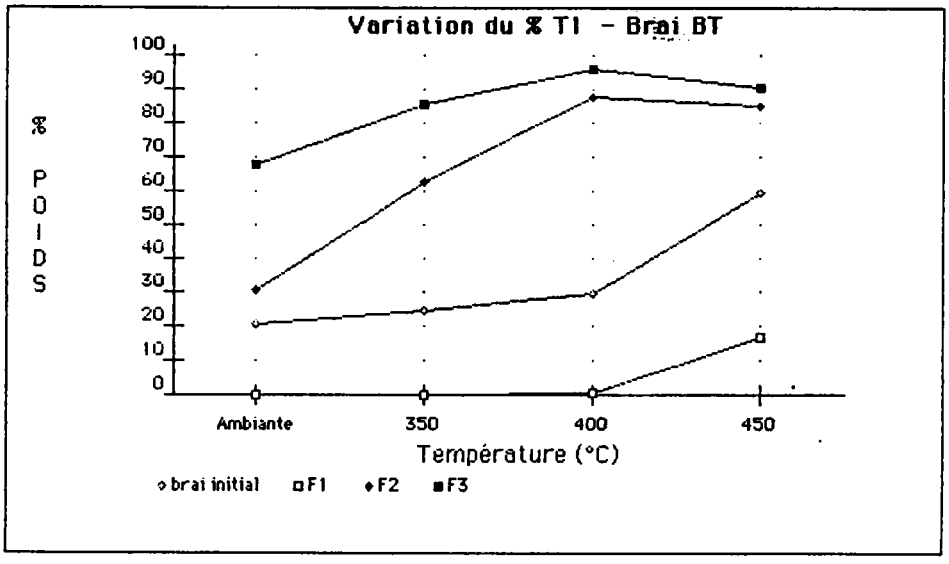
* entre 400 et 450°C, l'accroissement du % de TI est plus marqué pour le brai BT.

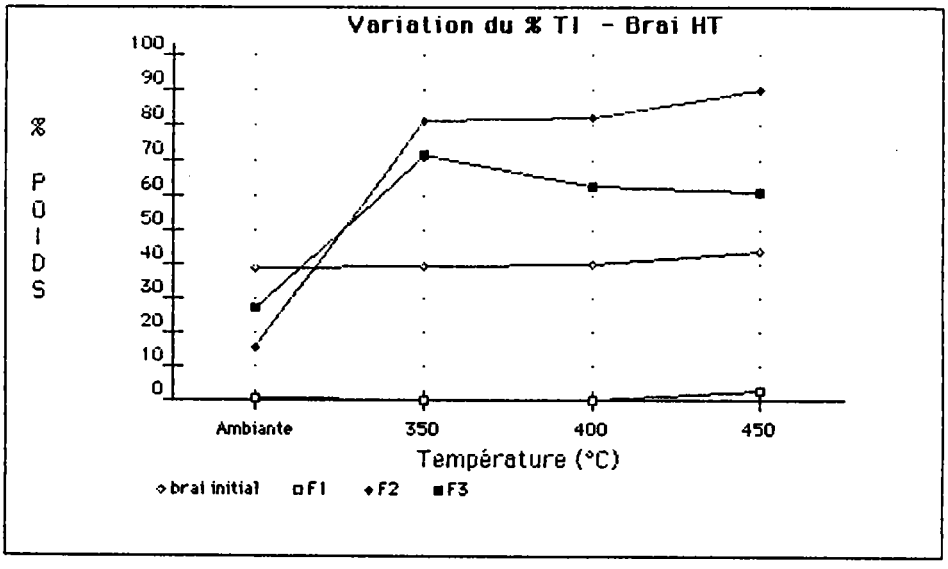
* une bonne similitude dans l'allure des courbes est observée pour les échantillons des brais (BT et HT) et leurs fractions F1 correspondantes.

* Le % de TI des fractions F2 et F3, augmentent significativement dans le cas des brais HT et BT (plus faiblement pour le brai AS). L'évolution entre 350-450°C est différente pour les trois échantillons.

Dans tous les cas, pour une température donnée (350-400-450°C), le % de TI observé pour les brais initiaux est inférieur à la valeur calculée en faisant la somme des % de TI de chaque fraction Fi (suivant leur proportion en SESC-EX), et en supposant que la somme (% F4 + Résidu) reste constante et se retrouve dans le % de TI.

D'ores et déjà, nous pouvons conclure qu'il existe une interaction (prévisible à priori), entre les différents constituants de l'échantillon, au cours du traitement thermique. De plus les fractions F1 paraissent devoir limiter d'une certaine manière la formation de composés insolubles au toluène (TI) à partir des fractions F2 et F3.





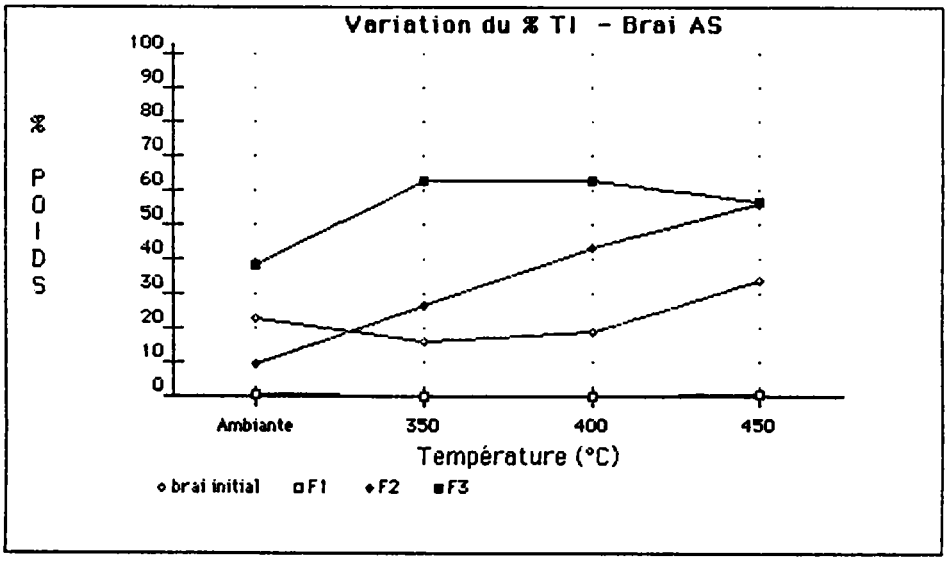


Figure 47: Variation du % de TI en fonction de la température pour les brais et leurs fractions SESC-EX.

2.3. DISCUSSION DES SPECTRES IR.

Pour tous les échantillons (brais, fractions SESC-EX) nous avons suivi l'évolution du traitement thermique, en fonction de la température par l'examen de leurs spectres I.R. (figures 48,49,50).

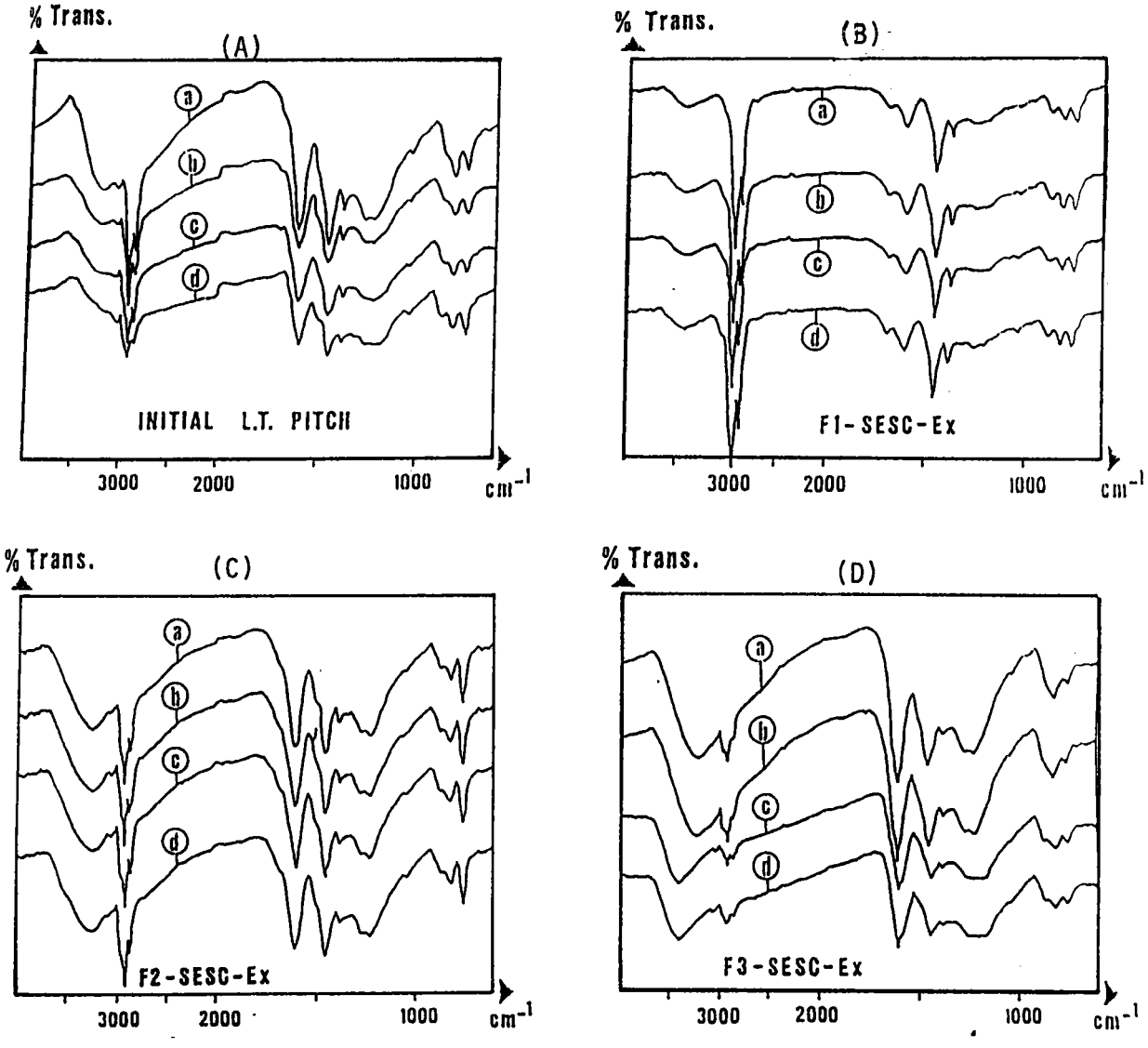


Figure 48: Spectres IR du brai BT polonais et ses fractione SESC-EX.

Légende: A: échantillon initial - noté a

SESC-EX: B = F1 C = F2 D = F3

avec : b - traitement thermique à 350 °C

c - " 400°C

d - " 450°C

Note: Sauf indication, tous les spectres ont été enregistrés à une concentration de ~1 % dans le KBr.

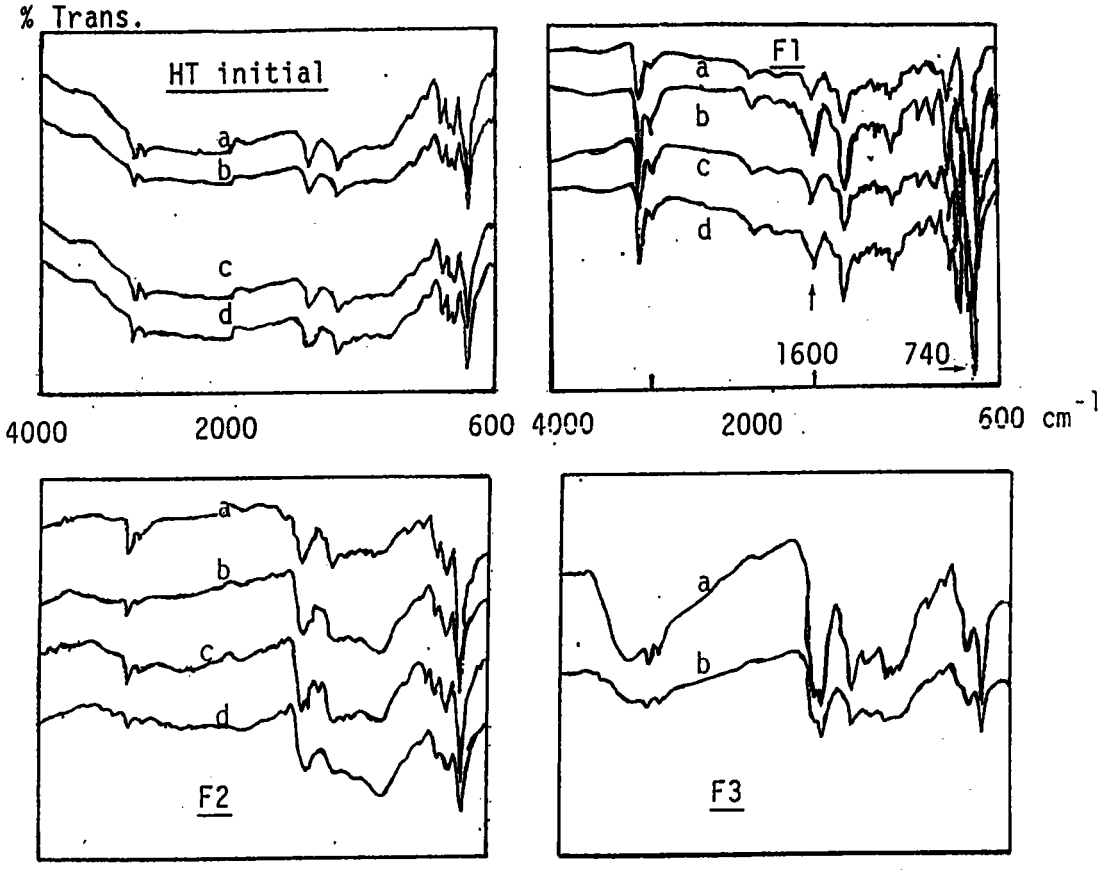


Figure 49: Spectres IR du brai HT et ses fractions SESC-EX.

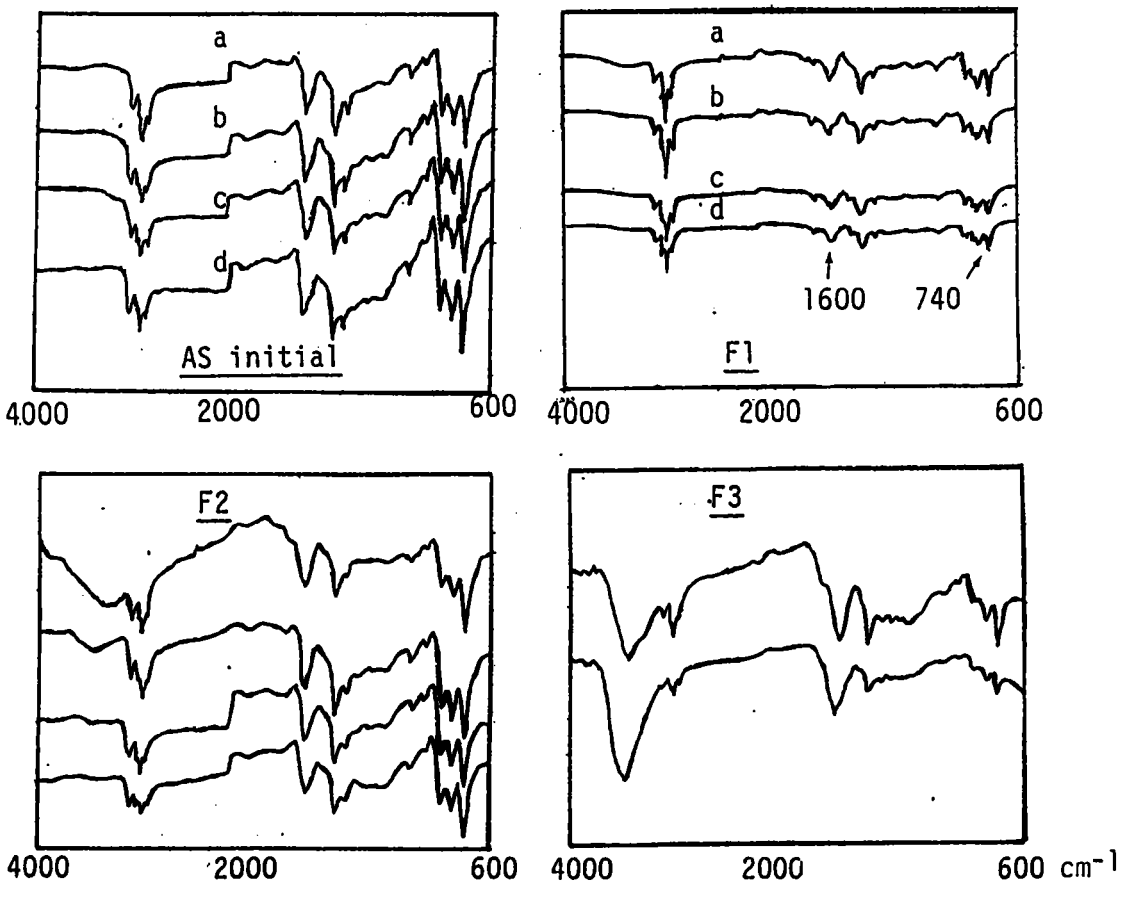


Figure 50: Spectres IR du brai AS ses fractions SESC-EX.

Les évolutions les plus significatives sont observées dans deux domaines du spectre:

* entre 3600-2800 cm^{-1}, correspondant aux bandes de vibration $\upsilon_{(CH2;CH3)}$ aliphatiques 2980-2800 cm^{-1}, υ_{CH} aromatiques (3030 cm^{-1}) et υ_{OH} (3600-3400 cm^{-1}).

* entre 900-650 cm^{-1}, bandes des vibrations γ CH aromatiques (hors du plan), caractéristiques de la substitution des noyaux aromatiques.

a) Cas du brai BT.

cet échantillon est celui qui subi le plus de variation dans les conditions des traitements thermiques utilisées.

* entre 3600-2800 cm^{-1}, on observe une décroissance nette de l'intensité des bandes des groupements alkyles $\upsilon_{(CH2\ ;\ CH3)}$ (2980-2800 cm^{-1}).

Les réactions d'aromatisation qui se produisent sont mises en évidence par la croissance de l'intensité de la bande υ_{CHar} à 3030 cm^{-1} en fonction de la température.

* entre 900-650 cm^{-1}, on observe une augmentation relative de la bande à 740 cm^{-1} attribuée à la disubstitution -1,2 du noyau aromatique.

En ce qui concerne les fractions de SESC-EX, l'évolution des spectres I.R. en fonction de la température est surtout sensible pour la fraction F1. Elle est similaire à celle du brai total: diminution de l'alkylation, augmentation de la bande à 740 cm^{-1}.

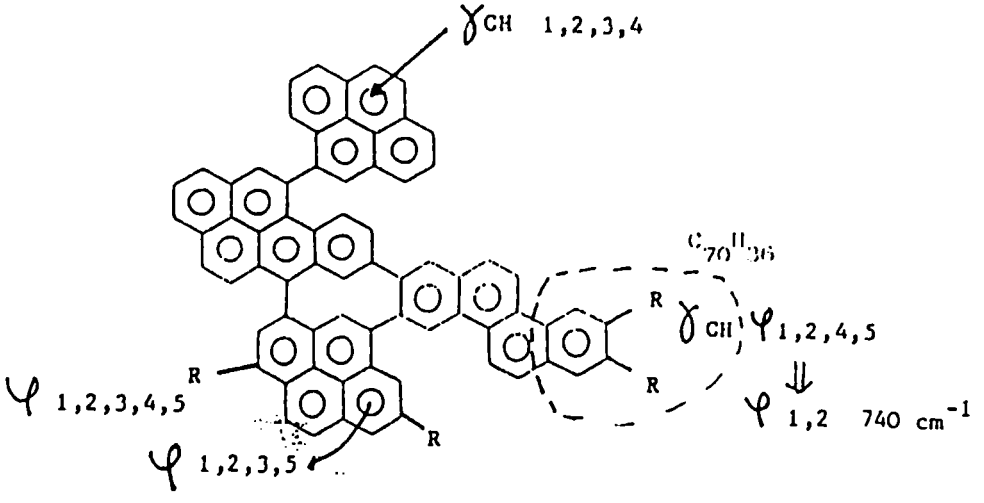
La fraction F2, caratérisée dès le départ par une forte intensité relative de la bande à 740 cm^{-1} et une plus faible alkylation que la fraction F1, demeure inchangée au cours du traitement thermique.

La fraction F3 est faiblement alkylée et montre une prédominance des bandes γ_{CH} aromatiques correspondant à une polysubstitution (1,2,4,5-(870-855cm^{-1}); 1,2,3,5-(850-840 cm^{-1}); 1,2,3,4,5(870 cm^{-1})) des noyaux aromatiques*. De plus, les fractions F2 et F3 présentent des bandes à 3600-3400 cm^{-1} caractéristiques des vibrations υ_{OH}.

Si nous mettons en relation la décroissance des bandes correspondant aux groupements alkyles et l'augmentation de la bande de disubstitution -1,2 aromatique on aurait tendance à conclure à une desalkylation des cycles aromatiques terminaux de motifs polycycliques condensés tel l'exemple ci-après:

* Autres fréquences caractéristiques en annexe 4, page 146

Formule



b) Cas du brai HT.

Avant tout traitement thermique cet échantillon présente un caractère aromatique très prononcé: bande à 3030 cm^{-1} (υ_{CH} ar.) et bandes de substitution γ_{CH} hors du plan (900-650 cm^{-1}) avec nette prédominance de la bande à 740 cm^{-1}. On peut noter le faible degré d'alkylation.

On constate la grande aromaticité de la fraction F1 et l'importance de la bande à 740 cm^{-1} dans les trois fractions F1, F2, F3. Les composés hydroxylés apparaissent dans la fraction F3 avec une forte chelation par liaison hydrogène.

Aucune évolution notable n'est mise en évidence en fonction du traitement thermique ni pour le brai ni pour ses différentes fractions Fi.

c) Cas du brai AS.

Pour ce brai on note les caractéristiques initiales suivantes: forte présence des groupements alkyles par rapport au brai HT, mais moins que dans le brai BT, forte aromaticité (υ_{CH} ar. 3030 cm^{-1}) avec des bandes de substitution des noyaux aromatiques (γ_{CH} hors du plan) assez intenses.

Au total, il y a une forte ressemblance entre les brais HT et AS si ce n'est une plus grande alkylation de ce dernier.

Dans tous les cas, avant et après traitements thermiques, la bande vibration des γ_{CH} hors du plan 740 cm^{-1} reste prédominante. *Aucune évolution importante n'a pu être observée au cours de ce traitement* . Cette stabilité se retrouve aussi dans les fractions d'extrographie. Ici encore les composés hydroxylés apparaissent dans la fraction F3.

Remarque

Nos observations sont faites sur base d'une analyse qualitative des spectres IR, par comparaison des bandes caractéristiques des différents groupements fonctionnels.

Il est important de noter que les effets des traitements thermiques peuvent également être suivis par les variations:

- du rapport H/C atomique en microanalyse,
- du facteur d'aromaticité en R.M.N.-1H.

Dans le tableau 30, nous reprenons les résultats de l'analyse élémentaire (H/C atomique) et le facteur d'aromaticité ($f_a = H_{ar}/ H_{total}$), obtenus par R.M.N.-^{1}H.

Echantillon/T°C	BT Polonais				HT E120			
	Amb.	350	400	450°C	Amb.	350	400	450
Initial *	1,13	1,03	1	0,74	0,61	0,51	0,5	0,49
F1 *	1,34	1,27	1,22	1,04	0,7	0,65	0,7	0,67
**	0,19	0,18	0,18	0,23	0,86	0,85	0,87	0,87
F2 *	0,98	0,87		0,62				
**	0,27	0,32	0,34	0,34	0,78	0,7	0,7	0,75
F3 *	0,87						-	-
**	0,29	0,36	0,36	0,38	0,59	0,65	-	-
		AS						
	Amb.	350	400	450°C				
Initial *	0,74	0,71	0,69	0,67				
F1 *	0,77	0,75	0,8	0,75				
**	0,54	0,57	0,57	0,57				
F2 *	0,68	0,66	0,65	0,61				
**	0,56	0,67	0,6	0,61				
F3 *	0,95		-	-				
**	0,38	0,44	-	-				
		* H/C atomique						
		** facteur d'aromaticité						

* : H/C ** : f_a

Tableau 30: Variation du rapport (H/C) atom. et du facteur d'aromaticité (f_a) avant et après traitement thermique.

B.U. METZ

2.4. ETUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE DES MELANGES DE LA FRACTION F1 AVEC LES FRACTIONS F2 OU F3.

Afin de préciser le rôle de la fraction F1, nous avons étudié des mélanges des fractions F1 avec les fractions F2 ou F3 dans les mêmes conditions.

Les mélanges des fractions (F1+F2 ou F1+F3) ont été réalisés en respectant les proportions de chaque fraction, déterminées par SESC-EX, dans le brai initial. On a définit ΔTI comme étant la différence entre le % de TI expérimental et le % de TI calculé.

$$\Delta TI = TI_{exp.} - TI_{calc.}$$

a) <u>cas du brai BT</u>.

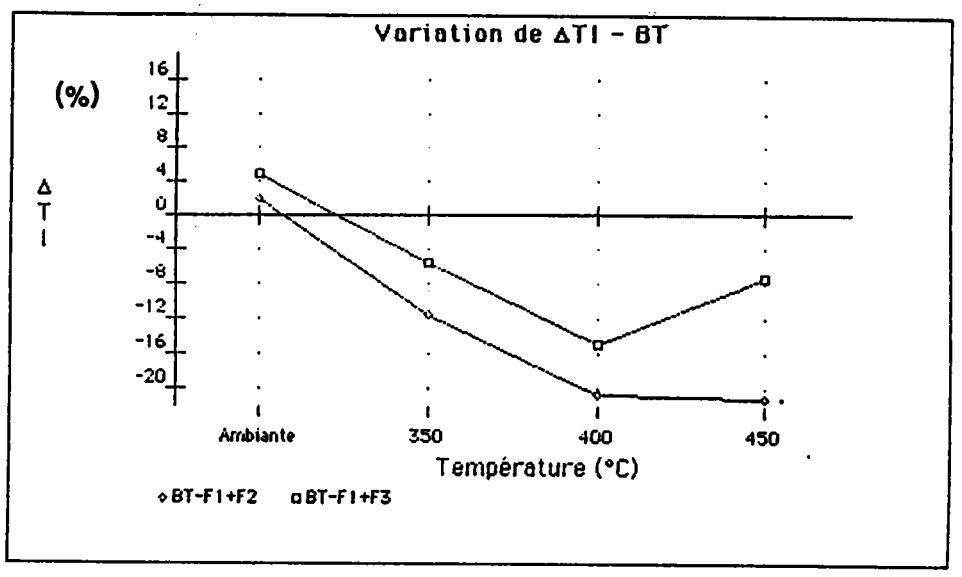
Le rôle de la fraction F1, se traduit par une diminution du % de TI,($\Delta TI<0$) sur la fraction F2 ou F3 (figure 51a). Cet effet semble prédominer sur la fraction F2 où on a une progression continue jusqu'à 450°C, alors que pour le mélange F1+F3, on a une régression à partir de cette température. (valeur minimum de ΔTI à 400°C) .

<u>b) cas du brai HT.</u>

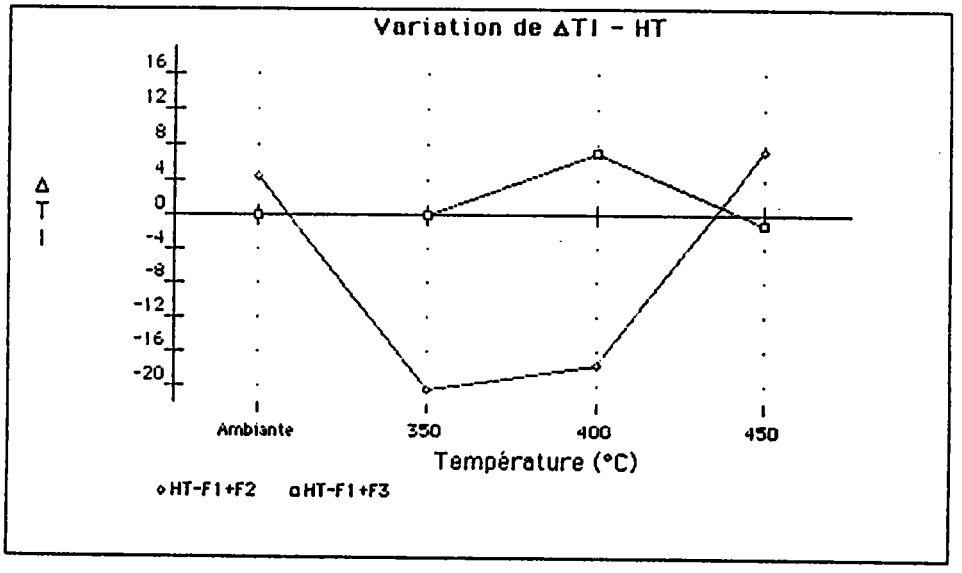
On note une différence considérable entre les figures (51a (BT) et 51b (HT)). La fraction F1 n'a pratiquement aucune influence sur la fraction F3. Par contre ($\Delta TI<0$) prédomine pour la fraction F2 à 350 et 400°C. Mais on observe une nette réaction de régression à plus forte température (400-450°C).

<u>c) cas du brai AS.</u>

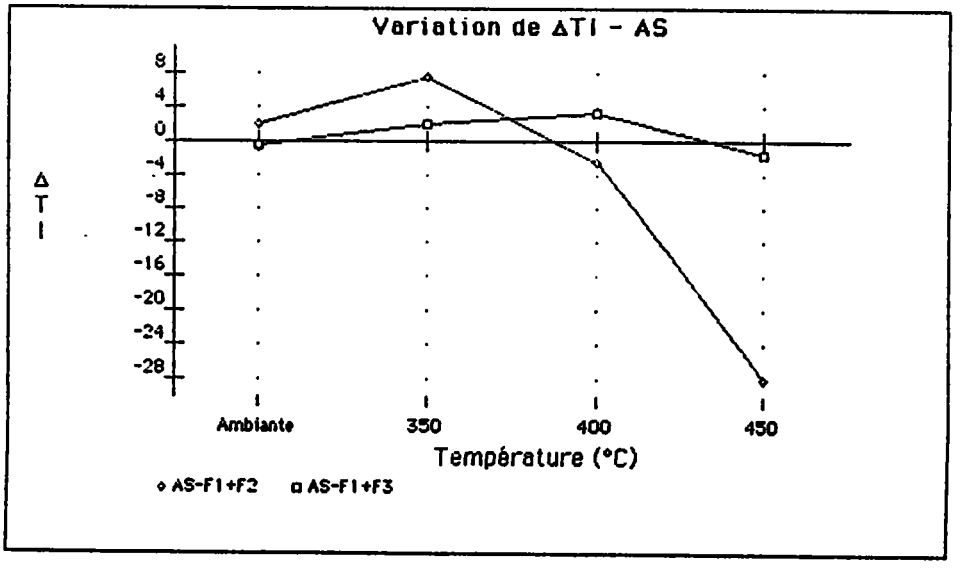
De même que dans le cas précédent (brai HT), la fraction F1 du brai AS (figure 51c) semble ne jouer aucun rôle sur la fraction F3. Par contre l'effet de la fraction F1 sur la fraction F2 n'est significatif dans le sens d'une diminution du % de TI, qu'à partir de 400°C. On note au contraire une légère augmentation du % de TI ($\Delta TI >0$) à 350°C.



a-BT



b-HT



c-AS

Figure 51: Variation de ΔTI - cas des mélanges des fractions F1 avec les fractions F2 ou F3

2.5. INFLUENCE DE L'ADDITION DE LA FRACTION F1 AU BRAI INITIAL

Compte tenu des résultats précédents mettant en valeur le rôle joué par la fraction F1 sur le comportement thermique des brais et tout particulièrement dans le cas du brai BT, nous avons poursuivi cette étude à partir de mélanges du brai BT avec sa fraction F1 en proportion variables .

Les variations de la teneur en fraction F1 dans le brai ainsi dopé sont reportées (cf. tableau 31):

F1% dans le brai initial	Rapport F1/BT	F1 % dans le brai dopé
33 %	0,2	44 %
"	0,5	55 %
"	0,75	62 %
"	1/1	66 %

Tableau 31: Variation de la teneur en fraction F1 du brai après dopage.

Les résultats sont reportés sur la figure 52. Les observations suivantes peuvent être émisent:

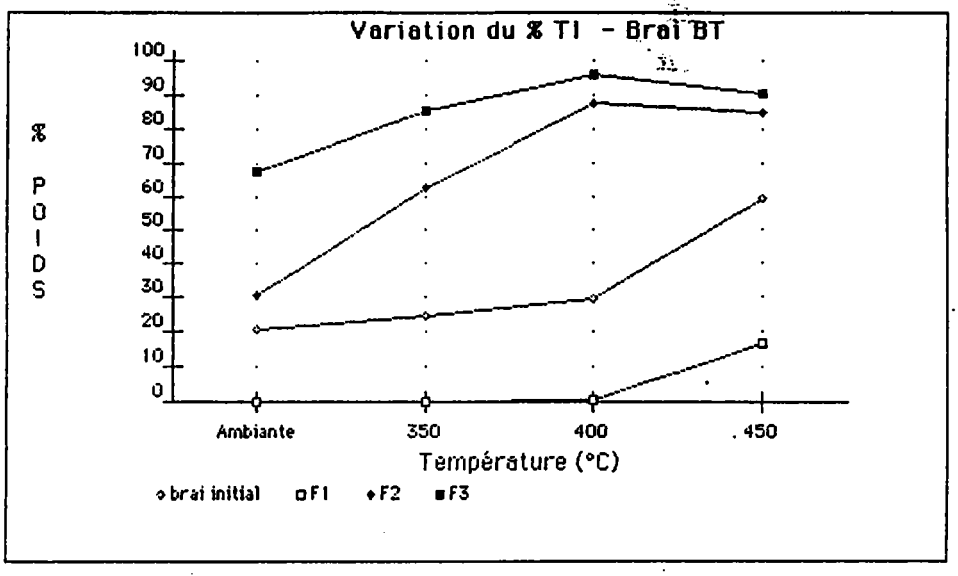
*Il n'y a aucune variation de % de TI du brai initial de la température ambiante à 350°C quel que soit l'apport de la fraction F1. Si on compare cette action de la fraction F1 sur le brai total (figure 52a) à son action sur les fractions F2 et F3 prises isolement (cf. figure 51a) rappelée (figure 52b), on est amené à conclure que *la présence dans le brai total de la fraction F4 et du résidu compense cet effet de F1 sur F2 ou F3.* (cf. figure 52c rappelant la figure 47a)

* de 350 à 400°C, les résultats sont plus ou moins aléatoires. Il nous est difficile, compte tenu de la précision de la méthode expérimentale, de leur donner une signification.

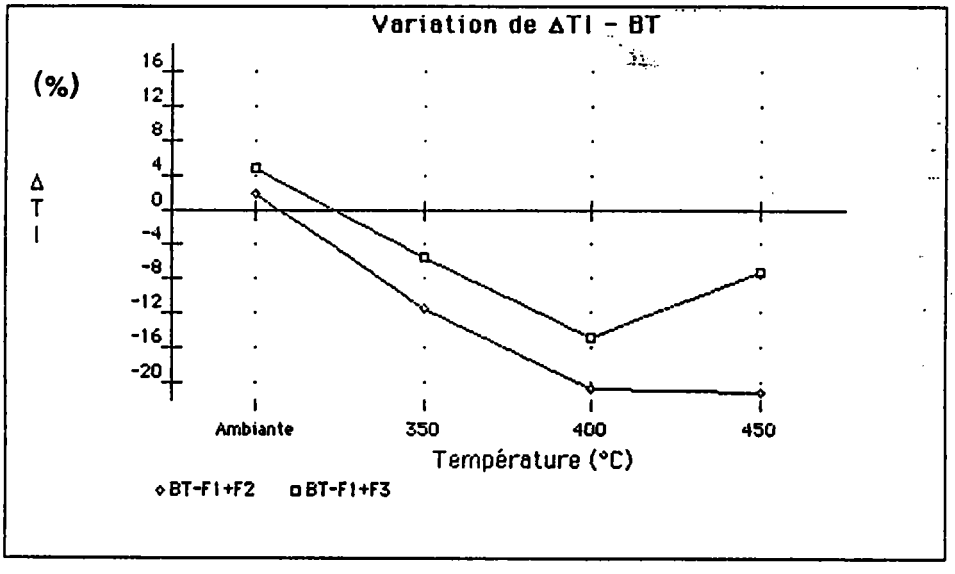
* de 400 à 450°C, on observe deux faits importants:

- il y a une action nette de F1 ($\Delta TI = 20$ %)

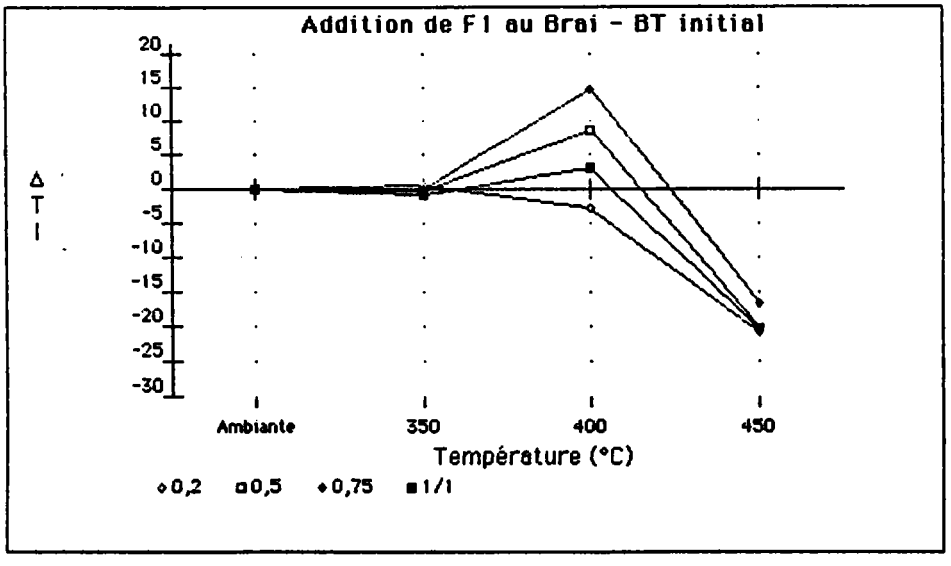
- cette action est indépendante de la concentration en F1. même résultat pour un brai à 44 % ou à 66 % de F1.



(c)



(b)



(a)

Figure 52: a) -Influence de l'addition de la fraction F1 au brai BT initial.

b) -Mélanges des fractions F1 avec F2 ou F3.

c) -Echantillon BT initial et ses fractions SESC-EX.

En résumé, la fraction F1 agit comme stabilisant des radicaux formés par réaction de craquage à 450°C aux dépens des fractions F2, F3, F4 et du résidu. Les structures moléculaires subissant ce craquage sont en quantité Q.

Cette quantité Q nécessite une certaine quantité X de substances H-donneur apportées par F1. Cette quantité est déjà présente dans le brai dopé à 0,2. c'est dire que si 33 % de F1 ne suffisent pas, 44 % sont plus que suffisants, et il n'y a aucun intérêt à dépasser cette valeur. C'est pourquoi il serait intéressant :

- de voir l'influence de l'addition de F1 à 10 % dans le brai (c'est à dire un brai qui aurait 39 % de F1),
- refaire le traitement thermique en présence de tétraline ou autre substance H-donneur.
- suivre par RPE, la formation des radicaux au cours de ce traitement

2.6. INTERPRETATION DES RESULTATS

Rôle de la fraction F1 dans le traitement thermique de brais.

Plusieurs interprétations, intervenant vraisemblablement de façon simultanée, peuvent être proposées pour le rôle de la fraction F1 d'un brai sur son comportement thermique.

Rappelons d'abord que ces fractions F1 sont essentiellement composée d' hydrocarbures polycycliques aromatiques auxquels il faut adjoindre, selon l'origine du brai, plus ou moins de composés saturés et eventuellement d'oléfines (brai BT). Par contre les fractions F2,F3 sont essentiellement polaires (cas du brai BT).

1°) rôle donneur d'hydrogène.

Tous les faits expérimentaux cités précédement suggèrent l'hypothèse d'un rôle donneur d'hydrogène joué par les fractions F1 que ce soit lors du comportement d'un brai, comparé à celui de ses fractions prises individuellemnt (cf. figure 47), ou lors du comportement des mélanges F1+F2 (cf. figure 51) ou enfin, de celui du brai dopé par addition de F1 (cf. figure 52).

F1 se comporte comme un stabilisant des radicaux libres fournis par traitement thermique à 450°C évitant ainsi les réactions de polymérisation ou de recondensation, ce qui est le propre d'un H-donneur.

2°) rôle de diluant.

Les travaux d'Ehrburger par DSC (24) réalisés sur les brais et leurs fractions séparées par extraction sélective (hexane,toluène) ont montré, qu'entre 380 et 400°C, les brais étaient le siège d'une forte réaction de polymérisation, entrainant une augmentation de l'intervalle de transition vitreuse. Cette polymérisation serait le fait des constituants

polaires (concentrés dans notre cas dans les fractions F2 et F3).

Sur la base des résultats obtenus en DSC (évaluation de Ea-energie d'activation, β paramêtre lié aux temps de relaxation, x paramêtre relié à la structure vitreuse) à partir d'un brai et de ses fractions extraites par solvants (huiles HS-TS et asphaltènes HI-TS). Ehrburger et coll. (24) ont été conduit aux constations suivantes que nous résumons par le schéma ci-après.

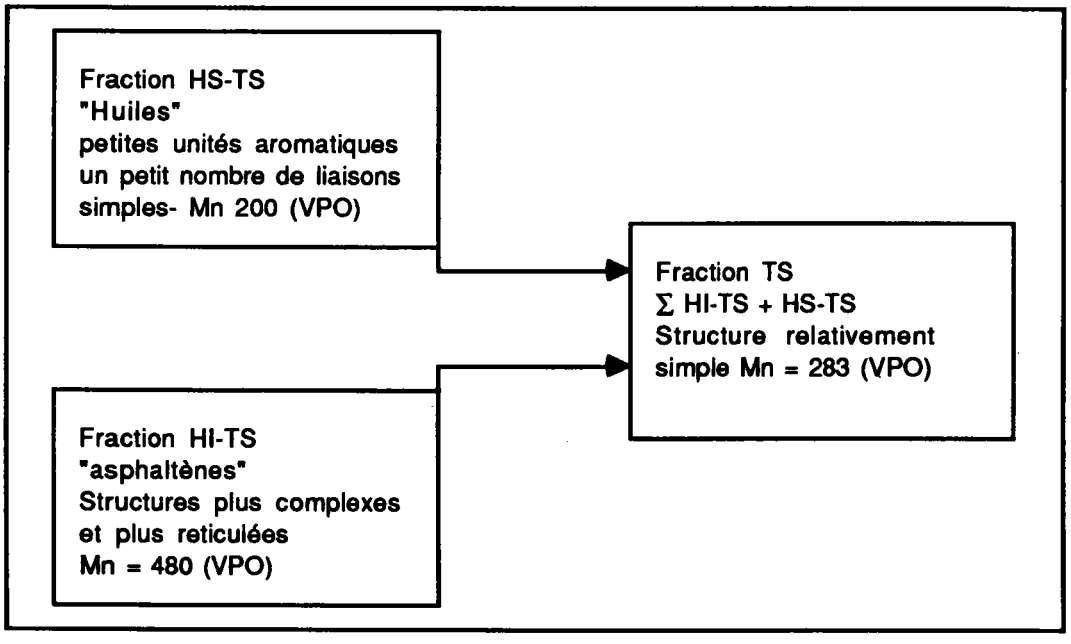


Schéma 2 : Conclusions des travaux d' Ehrburger et coll.(24)

La structure relativement simple de la fraction Toluène soluble résulterait d'un effet de "dilution" des espèces moléculaires complexes de HI-TS par la fraction HS-TS avec suppression des intéractions spécifiques dans la fraction TS. Sur la base de ces résultats, on pourrait attribuer de même un rôle de diluant des fractions F1 vis à vis des fractions F2 et du brai.

3°) rôle de l'aromaticité des fractions F1.

En nous reportant au tableau 30 (page 101), on constate que le facteur d'aromaticité [fa = Har / (Har+Hal)], déterminé par RMN^{1}H, décroit de la fraction F1 à la fraction F3 dans le cas des brais HT et AS. La teneur en hydrocarbures saturés de ces fractions, respectivement de 1,1 et 1,2 (cf. tableau 20) et en oléfines (environ 0,5 à 0,7 %), perturbe peu l'évaluation de leur facteur d'aromaticité réel.

Dans le cas du brai BT, l'aromaticité de la fraction F1 (fa=0,19) tient compte de la présence de 16% de composés saturés et 9% d'oléfines . Il y a donc un effet de "dilution" par ces constituants de l'aromaticité réelle dûe aux structures polycycliques aromatiques. Une valeur approchée de cette aromaticité réelle est donnée par le facteur d'aromaticité fa determiné sur les dernières fractions de l'histogramme (cf. figure 17) de la séparation SESC-EX de la fraction F1 (fa ~ 0,29). On peut donc considérer les fractions F1 comme ayant une aromaticité supérieure ou tout au moins égale à celle des fractions F2 et F3.

Or le rôle du facteur d'aromaticité dans le traitement thermique des brais vient de faire l'objet d'une publication récente par H. de Lopez et coll. (28). Par une étude en RMN 1H (36,4 M. Hz), avec une sonde à température variable (100-500°C), ces auteurs ont étudié l'évolution des spectres de RMN-1H de brais en fonction de la température. Ils ont relié les variations du facteur d'aromaticité, avec la fluidité et la texture des semi-cokes obtenus. Leurs conclusions nous parraissant intéressantes dans le cadre de notre étude, nous résumons ci-après l'essentiel de leurs expériences et des résultats obtenus.

- Echantillons étudiés: un brai ex-charbon (A), un brai ex-pétrole (J), leurs fractions HS-BS, HI-BS, BI-PyS, BI-PyI (avec B= benzene, Py= pyridine, H= hexane), de même que les mélanges (HI-BS) A/(BI-Py)J et (HI-BS)J /(BI-PyI)J.

La figure 53 donne à titre d'exemple la variation des spectres de RMN-1H (sans solvant) de 100 à 500°C pour le brai A et ses fractions.

La figure 54 dénote d'une part la variation de l'aromaticité des fractions (HI-BS) A et J (figure 54a,54b) d'autre part l'influence de cette aromaticité en mélange avec la fraction (BI-Py)J.

- Le brai A (HI-BS) a une aromaticité plus faible que le brai J (HI-BS) et également une température de solidification plus basse (aucun signal n'apparait à 500°C contrairement au brai J).

Donc l'aromaticité contribue de façon importante à l'augmentation de la fluidité des brais à température élevée.

- Dans le cas des mélanges on voit de même que le brai J (HI-BS) a une plus grande influence sur la fluidité de la fraction (BI-PyI)J que le brai A (HI-BS) sur cette même fraction. *Donc la fraction ayant un facteur d'aromaticité (f_a) le plus élevé est un meilleur adjuvant de co-carbonisation.*

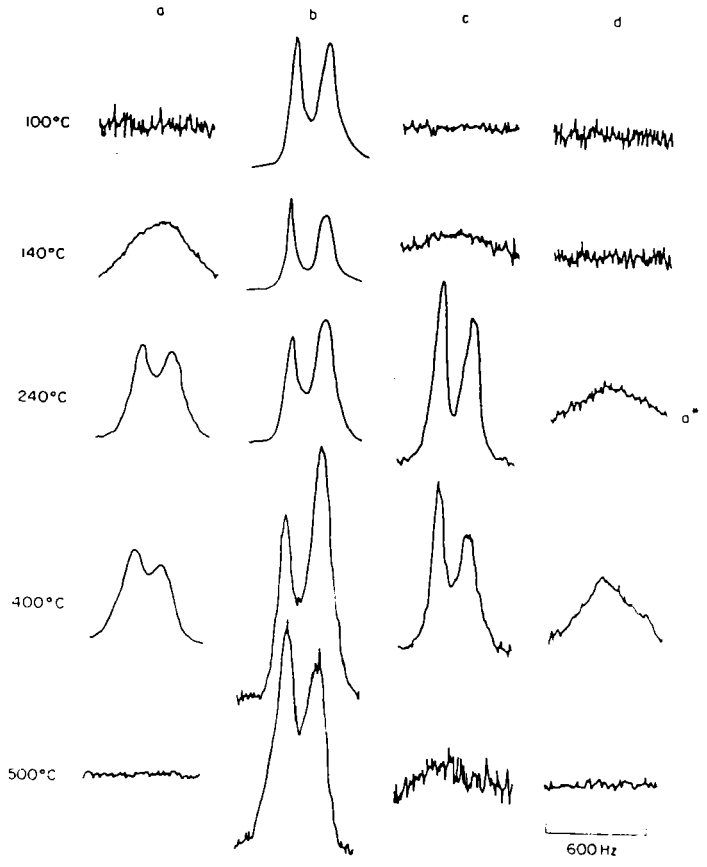


Figure 53: Variation du spectre RMN ^1H en fonction de la température.(28)
légende: a = brai initial A b = fraction HS-BS; c= fraction HI-BS
d = fraction BI-PyS a*= réalisé à 315°C au lieu de 240°C.

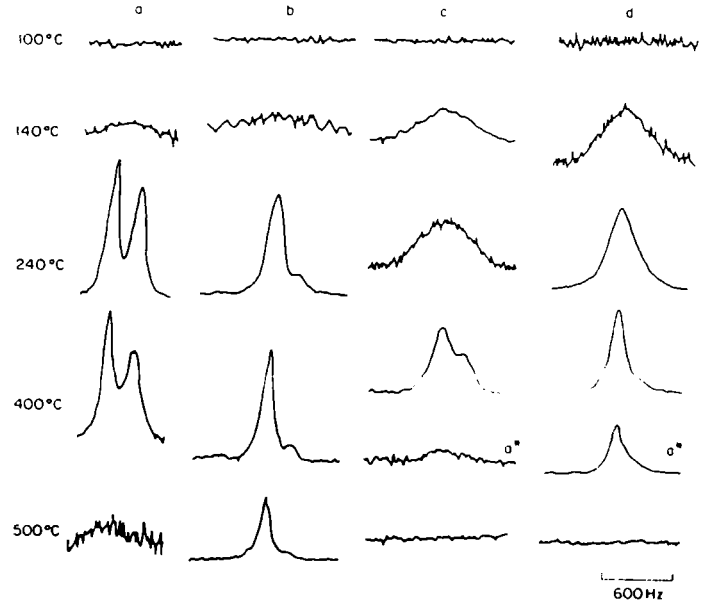


Figure 54: Variation du spectre RMN ^1H en fonction de la température.(28)
légende: a = fraction HI-BS(A); b = fraction HI-BS(J);
c= fraction HI-BS(A)/BI-PyI(J) d=fraction HI-BS(J)/BI-PyI(J)
a*= réalisé à 460°C au lieu de 400°C.

Enfin l'étude de la texture optique des semi-cokes a donné les résultats suivants:

origine du semi-coke	texture optique
(BI-PyI)J	très fines mosaïques
(HI-BS)J /(BI-PyI)J	mosaïques grossières à grains larges
(HI-BS)A /(BI-PyI)J	mosaïques fines

Remarque:

Les effets retenus pour les fractions F1: H donneur, effet de dilution, augmentation de la fluidité, intervenant au cours du traitement thermique des brais entre 400 et 450°C, rappellent l'effet de la"phase mobile" au cours de la dépolymérisation thermique des charbons aux mêmes températures.

3. CONCLUSION.

Il existe une relation entre la taille de la texture optique des produits de carbonisation et l'augmentation de la fluidité.

Les systèmes avec une fluidité augmentée, ayant des températures de solidification plus élevées conduisent à des semi-cokes avec de larges unités de texture optiques.

Ce qui peut-être résumé de la façon suivante:

- Si le facteur d'aromaticité augmente, la fluidité augmente de même que la température de solidification ce qui entraine une texture optique à unités larges (mosaïques grossières).

Nous verrons dans le chapitre suivant , la relation entre la microtexture des cokes obtenus par pyrolyse des brais et leurs fractions d'extrographie, ainsi que l'influence de la fration F1 sur la texture des cokes obtenus à partir des mélanges des fractions F1+F2 et F1+F3. Il était utile de rappeler cette étude (28) qui d'une part renforce nos conclusions et d'autre part conduit à attribuer à nos fractions F1(ayant les plus fortes valeurs de fa) un rôle sur la fluidité des brais au cours du traitement thermique. Ce rôle peut d'ailleurs être la conséquence de la limitation des réactions de craquage par effet H donneur.

1. M. Alula, R. Gruber et D. Cagniant, Fuel Proc. Techn. sous presse
2. G.W. Lawson, Solid Fuels,"Differential Thermal Analysis", Ed. R.C. Mackenzie), Academic Press, London, 1,705,(1970).
3. A.P. Rouet et R. Bovaziz " Analyse thermique" Tome 1 et Tompe 2, Ed. Gauthier Villars (1972).
4. N. Berkowitz,"An introduction to coal technology", Academic Press New-York,(1979).
5. S.K. Chakrabarty et N. Berkowitz, Am. Chem. Soc. Fuel Chemistry Div. 174thMeeting, Chicago, Illinois, (August 1977).
6. P.A. Morgan, D. S. Robertson et J.F. Unsworth, Fuel 65, 1546 (1986).
7. C.L. Wagnoner et A.F. Duzy, "Burning profiles of solid fuels", ASME Paper 67-WA/FU-4,(1976).
8. C.L. Wagnoner et E.C. Winegartner, J. Eng. Power 95,119 (1973).
9. J.W. Cumming et J. Mc Laughlin, J. Thermochimica Acta 57,253,(1982).
10. J.W Cumming, Fuel 63, 1436 (1984).
11. S.E. Smith, R.C. Neavel, E.J . Kippo, et R.N. Miller, Fuel 60, 458 (1981).
12. R.W. Bryers, B;K. Biswas et T.E. Taylor "Fuel evaluation using differential thermal techniques". Proc. the intern. Coal utilization conf. and exhibition, "Houston, TX, 17-19 october (1978).
13. J.P. Elder et M.B. Harris, Fuel 63 , 262 (1984).
14. P. Ghetti, Fuel 65 , 636 (1986).
15. O.C. Kopp et L.A. Harris , Int. J. Coal Geol. 3, 333 (1984).
16. O.P. Mahagan et P.L. Walker Jr. "Analytical Methods for coal and coal products, vol.II (Ed. C. Karr Jr.) Academic Press. Inc New - York 1978, Ch. 32, 465(1978).
17. A.T. Knight et G.D. Sergeant, Fuel 61, 145(1982).
18. G.C. Frazier, C. Mason et E.J. Badin, Fuel 61 , 145 (1982).
19. D.P.C. Fung et S.D. Kim, Fuel 63 , 1197 (1984).
20. MC. Millane, rapport final-CEE - EUR10092 EN, 1985 EGA.
21. R.M. Carangelo, P. R. Solomon et D.J. Gerson, Fuel 66 ,960 (1987).
22. O.P. Mahajan, A. Tomita et P.L. Walker,Jr, Fuel 55 ,63 (1976).
23. -P.J.J. Tromp, F. Kapstein et J.A. Moulijn, Proc. of Int. Conf. on coal Science (Ed by J.A. Moulijn et al.) Elservier Science Publ. Amsterdam ,77 (1987).
    -O.S.L. Bruinsma, P.J.J. Tromp, H.J.J De Sauvage Noltin et J.A. Moulijn,Fuel 67,334 (1988).
    -O.S.L. Bruinsma, P.J.J. Tromp, R.S. Geertsma, P. Bank et J.A. Moulijn,Fuel 67,327 (1988).
24. P. Ehrburger, C. Martin, J. Lahaye, J.L. Saint-Romain et P. Couderc, Fuel Proc. Techn., sous prese.

25. J. Lahaye, P. Ehrburger, J.L. Saint-Romain et P. Couderc, Fuel 66,1467 (1987).
26. J.L. Saint-Romain, Thèse de l'Université de Haute Alsace, (1984).
27. M. Hein et H. Weber, proc. of Int. Conf. on coal Science (Ed by J.A. Moulijn et al.) Elservier Science Publ. Amsterdam ,77 (1987).
28. H. De Lopez, Fuel 67 , 301(1988).
29. D. Dumay, Thèse de l'Université de METZ, (1985).
30. D. Meyer, D. Nicole et J.J. Delpuech, Fuel Proc. Techn. 12, 225 (1986).

PARTIE III

ANALYSES MICROTEXTURALES DES COKES DE PYROLYSE DES BRAIS ET DE LEURS FRACTIONS OBTENUES PAR EXTROGRAPHIE

Références bibliographique page 136

INTRODUCTION.

Cette partie de notre travail a été réalisée au Centre de Recherche sur les Solides à Organisation Cristalline Imparfaite (CRSOCI) au CNRS à Orléans en collaboration avec M. J.N. Rouzaud que nous remercions tout particulierement.

La microtexture (orientation mutuelle dans l'espace d'unités structurales ou de cristallites) est une des clés permettant la compréhension des propriétés des matériaux . Ainsi la réactivité à la gazéification,la résistivité électrique,la graphitabilité et les propriétés mécaniques des cokes de charbon sont liées à leur microtexture (1).

La valorisation des brais,par exemple pour la confection d'électrodes (pyrolyse d'un mélange coke-brai), nécessite la compréhension et,si possible,la prévision des qualités des cokes de brais. Pour cela, l'analyse microtexturale des cokes de brais est une étape indispensable.

Les techniques de microscopie électronique à haute résolution par transmission (MET) permettent d'imager directement les structures polyaromatiques d'une taille supérieure ou égale à 5 Å (unités structurales de base - USB) et la microtexture du matériau (visualisation des orientations mutuelles dans l'espace des structures polyaromatiques planes).

La MET couplée avec la microscopie optique (M.O) a été appliquée avec succès depuis plusieurs années par A.Oberlin et coll. à l'étude des matériaux carbonés (2). Ces travaux ont porté plus particulièrement sur la caractérisation des cokes issus de la pyrolyse du charbon (3), d'hydroliquéfiats de charbon (4) de produits lourds pétroliers (4-6)

Ces travaux ont permis d'établir:

a)- *une relation entre la nature chimique du matériau de départ et la microtexture du coke obtenu après pyrolyse à 1000° C.* Une courbe a été établie pour les charbons (3)(cf.figure 57) donnant la variation de la taille moyenne de l'orientation moléculaire (M.O) du coke en fonction du rapport O/H du précurseur.

b)- *une relation entre la microtexture et les propriétés du coke (permettant de définir le meilleur domaine d'utilisation) :* Ainsi,

i) lorsque la taille de l'OM diminue, la réactivité à la gazéification (de même que la résistivité électrique) augmente (7).

ii) la graphitabilité et les propriétés mécaniques diminuent(8,9)

Il était interessant d'étendre ces recherches sur le charbon au cas des brais et le but de la présente étude est :

1) - de caractériser d'une part la microtexture des cokes de brais initiaux , d'autre part celle des cokes préparés à partir des fractions séparées par extrographie.

2) - en comparant les microtextures de préciser "a posteriori" le rôle des différentes fractions dans le comportement thermique : rôle donneur d'hydrogène ou réticulant par exemple.

3) - de valoriser ces différentes fractions pour tel ou tel type d'application, à partir de la connaissance des relations microtexture - propriétés.

1.LES TECHNIQUES UTILISEES DANS L'ANALYSE MICROTEXTURALE.

L'analyse microtexturale est réalisée à l'aide de 2 techniques complémentaires: **microscopie électronique par transmission** (M.E.T.) et **microscopie optique** (M.O.) (10-12).

Quelques ouvrages utiles pourront être consultés sur:

- conditions de la diffraction des électrons et principes de microscopie électronique. (10,13-16)
- compréhension des techniques de microscopie optique ainsi que les données essentielles sur les propriétés optiques des cokes (17-21)
- complément sur les matériaux carbonés (10-11)

Au laboratoire Marcel Mathieu, ont été developpées les techniques de microscopie électronique en fond noir et celle de franges de réseaux en vue de leur application à l'étude des matériaux carbonés (2,22-24), les détails de ces techniques ont été largement explicités (3a).

Rappelons que ces techniques précitées permettent :

1°) - de définir des unités structurales de base (USB) (empilement des feuillets aromatiques) avec la détermination du nombre des cycles par feuillet et le nombre de feuillets par empilement d'où ***une caractérisation structurale.***

2°) - d'imager les orientations mutuelles dans l'espace, aléatoires ou non, des empilements de feuillets aromatiques c'est à dire ***une caractérisation de la microtexture***. On peut ainsi mettre en évidence des orientations locales en parallèle (des USB). Ces orientations apparaissent sous la forme d'agrégats de domaines lumineux (appellés nuages) séparés par des zones éteintes.

Dans les charbons peu évolués (stade I de la houillification dans un diagramme de Van-Krevelen) (25) et dans les brais, les USB sont généralement réparties au hasard (figure 55). Les différents charbons de ce stade ne peuvent donc pas être distingués entre eux directement par MET.

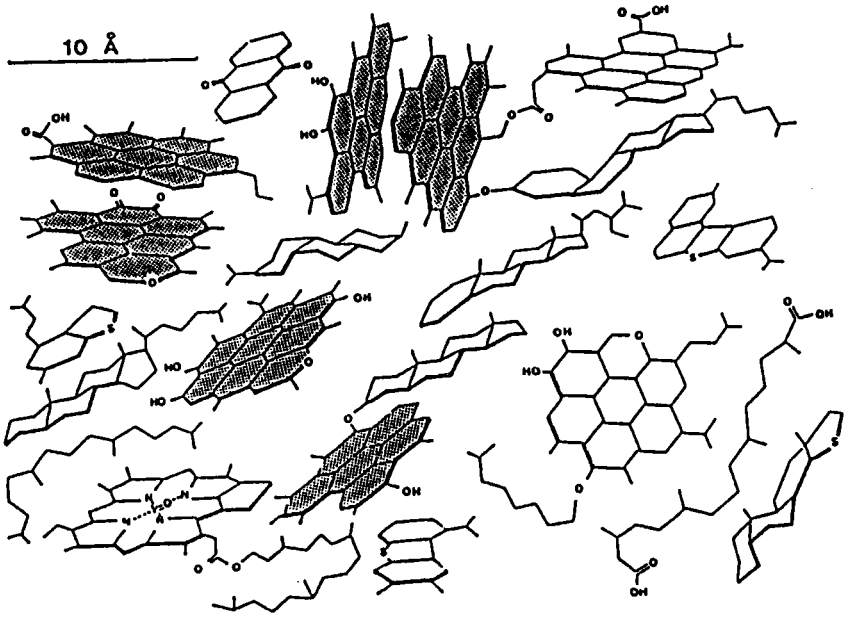


Figure 55: Modèle structural de matériau carboné peu évolué. (24,26)

Par contre les USB sont localement orientées en parallèle (figure 56) dans les charbons évolués (stade II) et dans les cokes issus de la pyrolyse à 1000 °c des charbons ou des brais. On obtient ainsi des orientations moléculaires OM dont la taille dépend étroitement de la composition chimique (rapport O/H) du précurseur. (1,27)

Lorsque le rapport O/H tend vers zero, la taille moyenne des OM dépasse 10 µm. Au contraire lorsque le rapport O/H est supérieur ou égal à 0,3 , cette taille moyenne est inférieure à 50 Å.

Grâce à la visualisation des OM , par la technique de fond noir002 (28,29) on peut :

- caractériser directement les cokes et prévoir leurs propriétés, la microtexture gouvernant ces propriétés.

- caractériser à posteriori le produit de départ par la microtexture de son coke. De plus, en ce qui concerne les brais, nous verrons qu'on peut mettre en évidence le rôle solvolysant ou réticulant (se traduisant respectivement par des tailles d'OM plus grandes ou plus petites) de leurs fractions.

On a ainsi accès à l'hydrogène et à l'oxygène "efficaces" ce que ne peut évidemment nous donner directement l'analyse élémentaire.

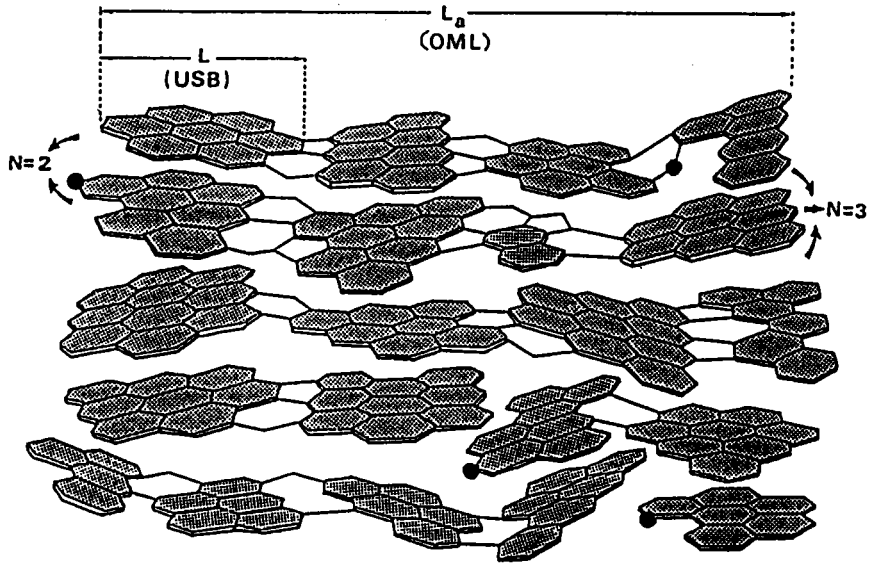


Figure 56: Structure d'un matériau très évolué. (3)

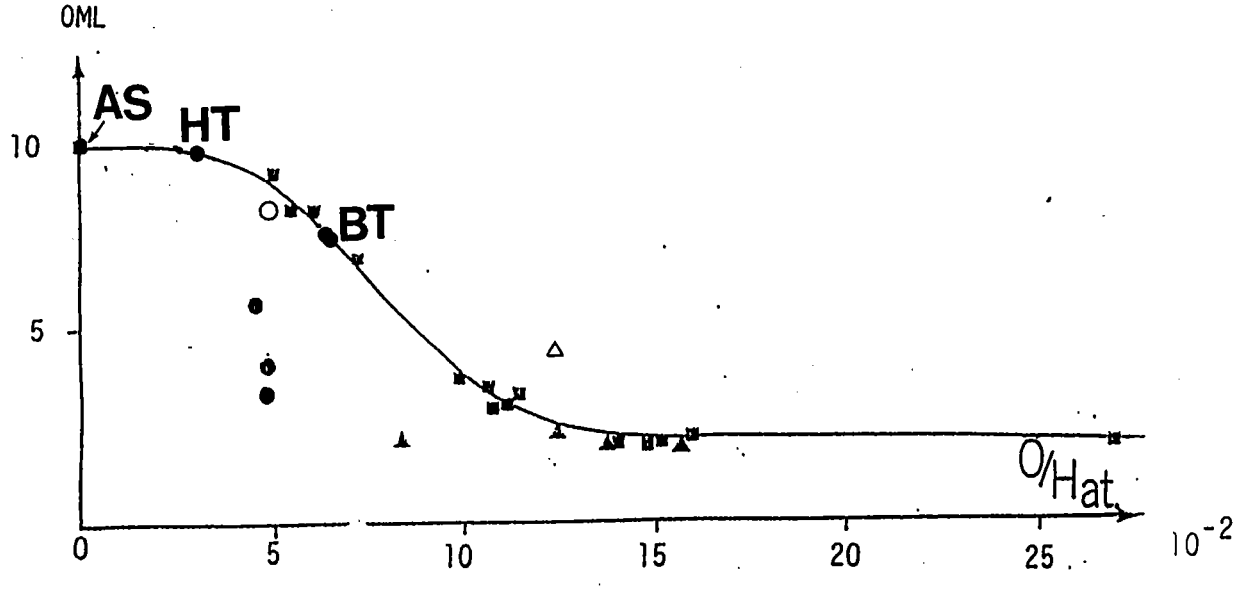


Figure 57: Courbe de variation de la taille d'OM en fonction du rapport atomique (O/H) du précurseur.(1,27)

2.HISTOGRAMME DE CLASSES DE TAILLE D'ORIENTATION MOLECULAIRE.

Des histogrammes de taille des OML ont été établis (caractéristiques pour chaque coke) à partir d'une gamme étalon de taille des OML (annexe 10, page 152)(3,4). Chaque histogramme est construit à l'aide de plus d'une centaine de particules visualisées sur des images de fond noir 002 . On aura des tailles d'O.M. variées dans un même coke si le matériau initial est hétérogène.

Les matériaux présentant les rapports O/H les plus faibles donnent des "lamelles" où toutes les unités structurales sont parallèles sur plusieurs microns . (si O/H tend vers zero, la taille des OM peut atteindre 100µm, c'est le cas des cokes d'anthracène) et ceux qui ont des rapports O/H les plus élevés ne présentent que de petites orientations moléculaires < 100 Å (si O/H ≥0,3; la taille des OML ≤ 50 Å, c'est le cas des cokes de saccharose).

Entre ces deux extrémités existent tous les intermédiaires de taille d'O.M. en fonction de la valeur du rapport O/H du précurseur.

Dix classes d'OM ont été définies permettant de (semi-)quantifier la microtexture du coke étudié. Le tableau 32 indique les domaines d'applications de la MET et de la M.O.

Chaque coke pourra être caractérisé par son pourcentage de lamelles ou par sa classe moyenne définie à partir de l'histogramme. Par exemple, les charbons cokéfiants donneront des cokes avec des taux de lamelles élevés, en accord avec les faibles rapports O/H des charbons de départ .

Des relations ont ainsi été établies entre le taux de lamelles et les propriétés des cokes.

La taille de l'OML (acquise définitivement au stade semi-coke)est entièrement responsable de l'aptitude à la graphitation des carbones. Ainsi, seuls les matériaux formés des particules de classe 10 sont progressivement et complètement graphitables par traitement thermique jusqu'à 3000°C. Tous les autres matériaux s'arrêtent d'autant plus loin du stade graphite que leur OM moyenne est plus petite (6).

Les O.M. apparaissent en microscopie optique (microscope polarisant équipé en polariseur et analyseur croisés) sous le forme de domaines homogènes isochromatiques.

La nomenclature de descriptions des classes en microscopie optique est donnée dans le tableau 33.

Il est à noter que la microscopie électronique ne permet la visualisation que du squelette aromatique. Aussi, des techniques complémentaires sont nécessaire telles que la spectroscopie infrarouge (IR), pour identifier et quantifier les groupements chimiques fixés sur ce squelette.

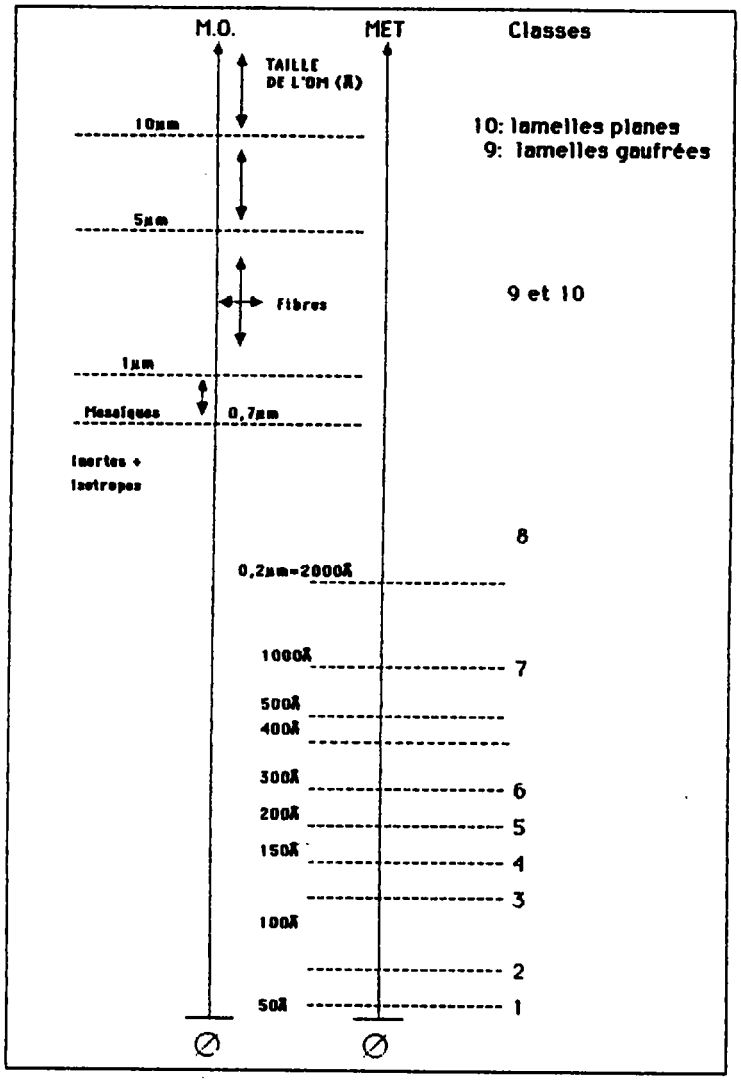


Tableau 32: Domaines d'application de la MET et de la M.O.

1° Textures isotropes: contiennent des plages d'une taille inférieure au pouvoir séparateur du microscope optique, soit 1 µm...

2° Mosaïques fines: taille de domaine isochromatique < 1 µm

3° Mosaïques moyennes: taille comprise entre 1 et 5 µm

4° Mosaïques grossières: taille comprise entre 5 et 20 µm

5° Mosaïques orientées: unités allongées de 3 à 20 µm, la réflectance de ce domaine présente simultanément un maximum et un minimum dans la même direction

6° Fibres: longueur > 200 µm et largeur < 5 µm
textures constituées de domaines allongés, aux extrémités effilées

7° Bandes: longueur > 20 µm et largeur < 5 µm

Tableau 33: Nomenclature de description des textures des cokes en microscopie optique (4).

3. INTERPRETATION DES MODIFICATIONS MICROTEXTURALES OBSERVEES AU COURS DE LA PYROLYSE DES CHARBONS.

Ces modifications microtexturales peuvent s'expliquer par la théorie colloïdale du métaplaste qui fut introduite par D.Fitzgerald et D.W. Van Krevelen en 1959. (25,30)

Cette théorie explique la plasticité du charbon durant la pyrolyse par la formation d'un produit ressemblant aux brais : **"le métaplaste".**

Le métaplaste est dû aux réactions de cracking qui produisent des molécules, assez lourdes de manière à ne pas être éliminées immédiatement et suffisamment légères pour assurer la plastification de ces molécules ou des micelles de masse moléculaires plus élevées.

Au cours de la pyrolyse, le métaplaste thermiquement instable, donne des cokes et des gaz. La concentration maximum de métaplaste correspond au maximum de plasticité. Les auteurs cités (25,30) avancent le rôle de l'oxygène comme antagoniste de celui du métaplaste, conduisant à des réactions de condensation.

Le rôle de l'oxygène a été bien demontré par les études de Loison et coll. (31) : la plasticité des charbons de bas rang (riches en oxygène) ou des charbons oxydés est diminuée par la présence d'oxygène. Pour des charbons de rang croissant, le potentiel en métaplaste du charbon passe par un maximum puis diminue (avec la dimunition de la teneur en hydrogène). La plasticité de ces charbons au cours de la pyrolyse décroît. Par contre ils peuvent être plastifiés par addition de brais qui joueront le rôle de métaplaste. Les charbons de rang élevé (semi-anthracites) sont très condensés. Leur potentiel en métaplaste est nul et l'ajout des brais devient alors sans effet.

La théorie du métaplaste est confirmée et visualisée par la MET. Les USB peuvent être assimilées aux micelles comme proposé par Fitzgerald et Van Krevelen (25,30). Durant la pyrolyse, les groupements chimiques qui maintenaient les USB en désordre mutuel sont rompus. Les USB deviennent plus ou moins libres de se réorienter pour donner les orientations moléculaires. Après la solidification, le semi-coke obtenu montre une texture microporeuse, chaque paroi de pore étant formée par une orientation moléculaire (OM). Le rôle du métaplaste, favorisant la mobilité des USB, et celui de l'oxygène, responsable de leur reticulation, sont confirmés.

Le potentiel en métaplaste d'un charbon peut-être estimé par sa teneur en résines ß (fraction soluble dans l'huile anthracénique à 400°C et insoluble dans le toluène).(1)

4. ANALYSE MICROTEXTURALE DES COKES OBTENUS A PARTIR DES BRAIS ET DE LEURS FRACTIONS D'EXTROGRAPHIE.

L'objectif poursuivi est de voir s'il existe :

- une différence de microtexture entre les cokes des brais haute et basse température.
- une relation entre la microtexture du coke obtenu à partir du brai initial et celle des cokes obtenus à partir de leurs fractions séparées par extrographie.
- une interaction mutuelle entre ces fractions par l'observation des textures des cokes des fractions SESC-EX séparées, et ceux issus des mélanges des fractions F1 avec les fractions F2 ou F3.

4.1. ECHANTILLONS ETUDIES.

Nous avons soumis les échantillons à une pyrolyse à 1000°c. sous balayage d'azote (1 litre/ min), à 4°C/min avec 15 minutes de palier à 1000°C, suivi d'une trempe (sous azote). Le coke obtenu est observé en MET et M.O. après des préparations spécifiques.

a) Pour la MET, le coke est broyé dans un mortier d'agate, sous alcool, afin d'obtenir des grains plus petits que 1 µm (pour qu'ils soient transparents aux électrons).Les fines ainsi obtenues sont dispersées sur une surface d'eau (les particules carbonées sont hydrophobes) et recueillies sur une grille porte objet de microscopie électronique préalablement revêtue d'une couche très mince (= 100Å) de carbone amorphe.

b) en M.O., les échantillons sont enrobés dans une résine thermodurcissable puis soigneusement polis. Les sections polies utilisées ici ont été réalisées au BRGM à Orléans.

Seuls les brais initiaux et les fractions F2 et F3 ainsi que les mélanges : F1+F2 et F1+F3 ont pu être étudiés. En effet, compte tenu dela volatilité des fractions F1 testées par analyse thermogravimétrique, leur étude par pyrolyse est exclue. D'autre part les fractions F4 sont en trop faible teneur dans les brais initiaux pour être étudiées. Enfin les résidus de SESC-EX, adsorbés sur la phase stationnaire n'ont pu être séparés de leur support.

Remarque : Les familles éluées par un même solvant pour le brai BT n'ont pas la même composition chimique que celles issues des brais AS ou HT. Ainsi, la fraction F1 ex BT contient des paraffines et des oléfines alors que la fraction F1 ex-HT, essentiellement aromatique, n'en contient que moins de 2%.

Les caractéristiques des brais étudiées sont reportés dans le tableau 34 ci-après:

	RESULTATS DE L'ANALYSE ELEMENTAIRE						
	C	H	O	H/C	O/H	O/C	%SESC-EX
BT POLONAIS	81,41	7,21	8,04	1,06	0,07	0,074	
	81,54	7,23	8,35	1,06	0,072	0,077	
*	81,6	7,6	7,14	1,12	0,059	0,066	
F1	86,76	9,24	3,76	1,28	0,025	0,032	33,1
	86,85	9,38	3,76	1,3	0,025	0,033	
*	84,05	9,36	6,59	1,34	0,044	0,059	
F2	79,99	6,73	8,06	1,01	0,075	0,076	38,9
	79,87	6,66	8	1	0,075	0,075	
*	80,66	6,53	9,59	0,97	0,092	0,089	
F3	74,55	6,02	11,65		0,121		13,3
	74,83	6,02	11,6		0,12		
*	75,82	6,5	16,31	0,87	0,156	0,136	
F4	78,83	6,98	9,86	1,06	0,088	0,093	2
	78,8	6,97	9,89	1,06	0,089	0,094	
	81,01	6,5	11,2	0,96	0,108	0,104	
							Résidu 13%
HTE120	C	H	O	H/C	O/H	O/C	
initial	93,44	4,31	1,94	0,55	0,028	0,015	
*	91,9	4,65	1,53	0,61	0,021	0,013	
F1	93,34	5,23	1,33	0,67	0,016	0,011	23
	93,37	5,19		0,67	0,019	0,013	
*	90,25	5,28	4,47	0,7	0,053	0,037	
F2	88,14	4,26	1,54	0,58	0,023	0,013	46,3
	88,05	4,24	1,54	0,58	0,023	0,013	
*	87,98	4,51	6,58	0,62	0,091	0,056	
F3	66,69	5,34	14,24	0,96	0,167	0,160	2,3
	67,08	5,36	14,31		0,167	0,000	
*	76,42	4,79	15,75	0,75	0,206	0,155	
F4	88,57	4,39	4,22	0,59	0,06	0,035	6,2
	88,15	4,41	4,32	0,6	0,061	0,037	
*	87,53	4,26	7,09	0,1	0,104	0,010	
							Résidu 22,3%
Brai AS	C	H	O	H/C	O/H	O/C	
initial	92,91	5,29	0,31	0,68	0,004	0,003	
	92,61	5,34	0,39	0,69	0,005	0,003	
*	91,37	5,6	2,29	0,74	0,026	0,019	
F1	91,21	6,31	0,58	0,83	0,013	0,011	23,5
	91,6	6,24	0,52	0,82	0,05	0,041	
*	89,74	5,78	2,48	0,77	0,027	0,021	
F2	85,5	4,7	0,96	0,66	0,013	0,009	64
	85,27	4,58	0,98	0,64	0,013	0,008	
*	87,23	5,78	7,37	0,8	0,08	0,064	
F3	53,9	5,56	17,61	1,24**			2,3
	36,93	5,35		1,74**			
	44,04	5,53					
*	46,61	3,85	48,81	0,99	0,79	0,782	
F4	89,35	5,11	3,21	0,69	0,039	0,027	4,7
	98,37	5	3		0,038		
*	89,48	4,8	4,85	0,64	0,063	0,040	
							Résidu 5,5
	** Résultat inexploitable						
	* LCSO Oxygène dosé par différence à 100						
	Autres résultats dosages CNRS, oxygène par dosage direct						

Tableau 34: Caractéristique des échantillons étudiés.

Le bilan pondéral du fractionnement des brais par SESC-EX, les masses molaires obtenues par VPO; et les facteurs d'aromaticités (R.M.N -^{1}H) des différentes fractions SESC-EX ont été reportés tableau 25.

4.2. RESULTATS.

4.2.1. Analyse microtexturale des cokes de brais globaux.

L'ensemble des résultats obtenus par la MET et la M.O. (cf. tableau 35)sont donnés sous forme d'histogrammes de distribution de taille d'OM (figures 58,59,60).

Echantillon	Brai BT polonais	Brai HT-E120	Brai AS
Initial	MET OM=6,3 M.O. Isotrope mosaïques fines	OM=9,6 "Noirs" Mosaiques Bandes+"Noirs"	OM=10 Bandes
F2	MET OM=8,7 M.O. Mosaïques fines	OM=10 Bandes+mosaïques très grossières ≤ AS-F2	OM=9,9 Bandes+mosaiques très grossières
F3	MET OM=8,8 M.O. Mosaïques très fines (homogènes)	OM=4,9 nd	OM=9,3 Mosaïques moyennes (40-50)+bandes (50-60)
F(1+F2)	MET OM=8,8	nd	nd
F(1+F3)	MET OM=8	OM=8,8	nd

Tableau 35: Résultats des analyses microtexturales par MET et par M.O.

Les histogrammes de distribution de taille des cokes issus des brais globaux sont présentés figures 58A,59A et 60A. Nous constatons une grande différence entre les histogramme des cokes issus du brai BT (cf. figure 58A) d'une part et ceux issus des brais AS et HT (cf. figures 59A, 60A), d'autre part .

a) **pour les brais HT et AS** (avec respectivement des rapports O/H de 0,028 et de0,004), la taille des OM des cokes appartient essentiellement à la classe 10 .

b) **le brai BT** qui a un fort rapport O/H donne un coke qui ne présente pas de lamelles L mais qui est caractérisé par un histogramme très étalé entre les classes 1 à 8, la classe moyenne d'OM est de 6,2.

Ces résultats sont en bon accord avec la courbe établie pour les charbons et représentative de la classe moyenne de l'histogramme du coke en fonction du rapport O/H du précurseur (figure 57) puisque nos points expérimentaux se placent sur cette courbe.

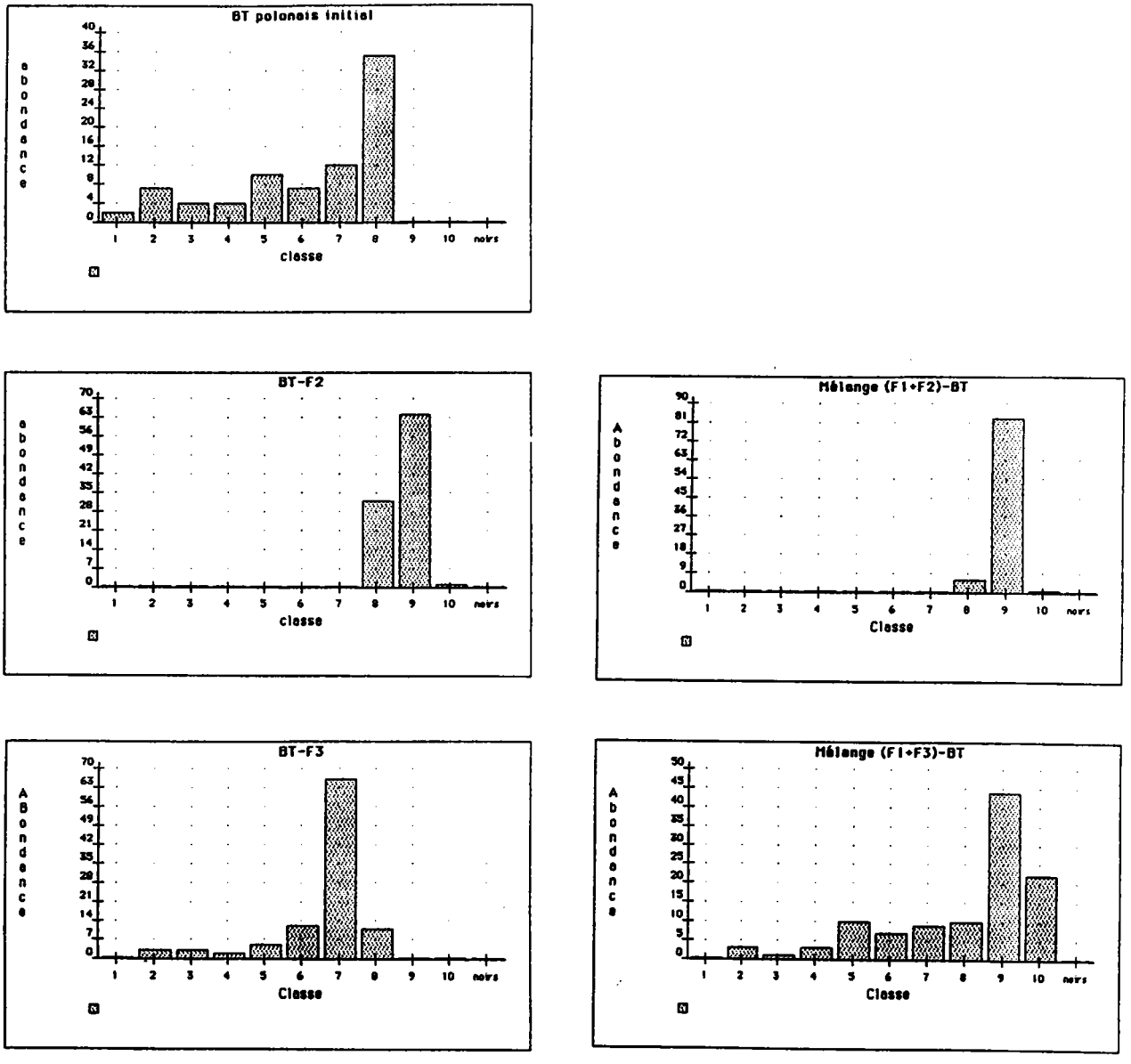
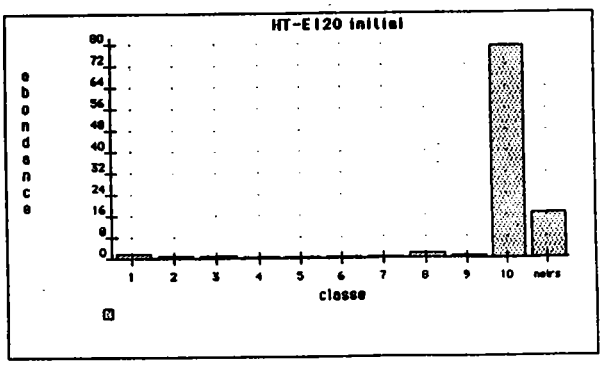
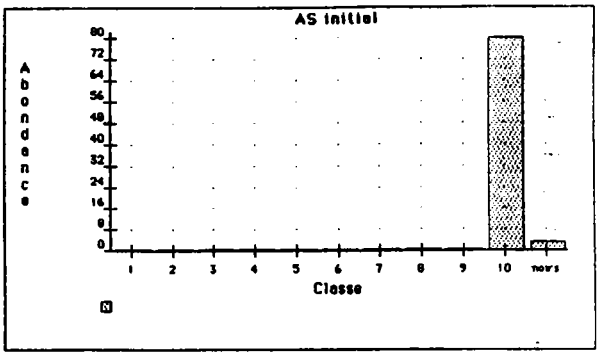
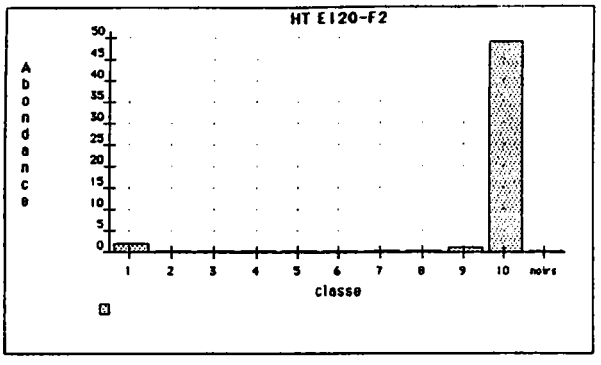
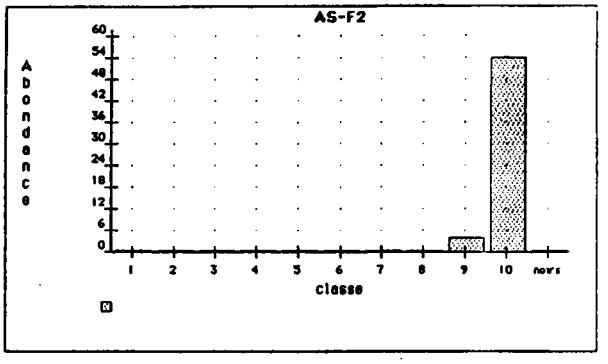


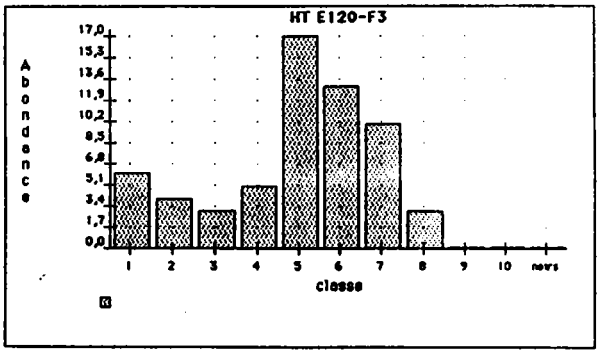
Figure 58: Histogramme de distribution de taille d'OM. Cas du brai BT

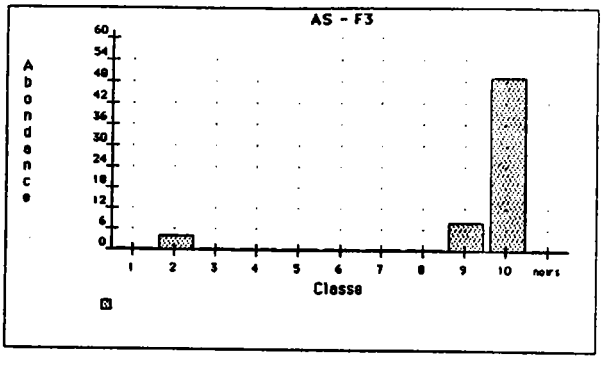


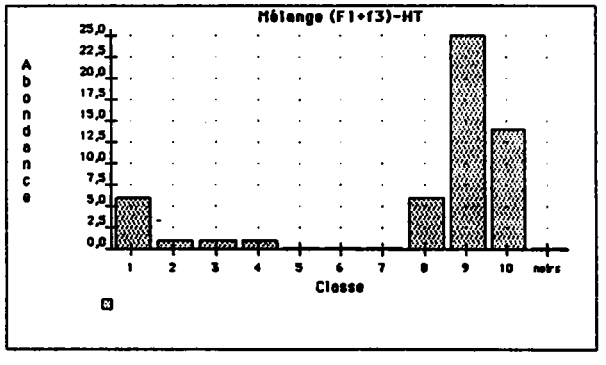












BRAI HT **BRAI AS**

Figure 59: Histogramme de distribution de taille d'OM. Cas du brai HT.

Figure 60: Histogramme de distribution de taille d'OM. Cas du brai AS.

1) Examen en MET.

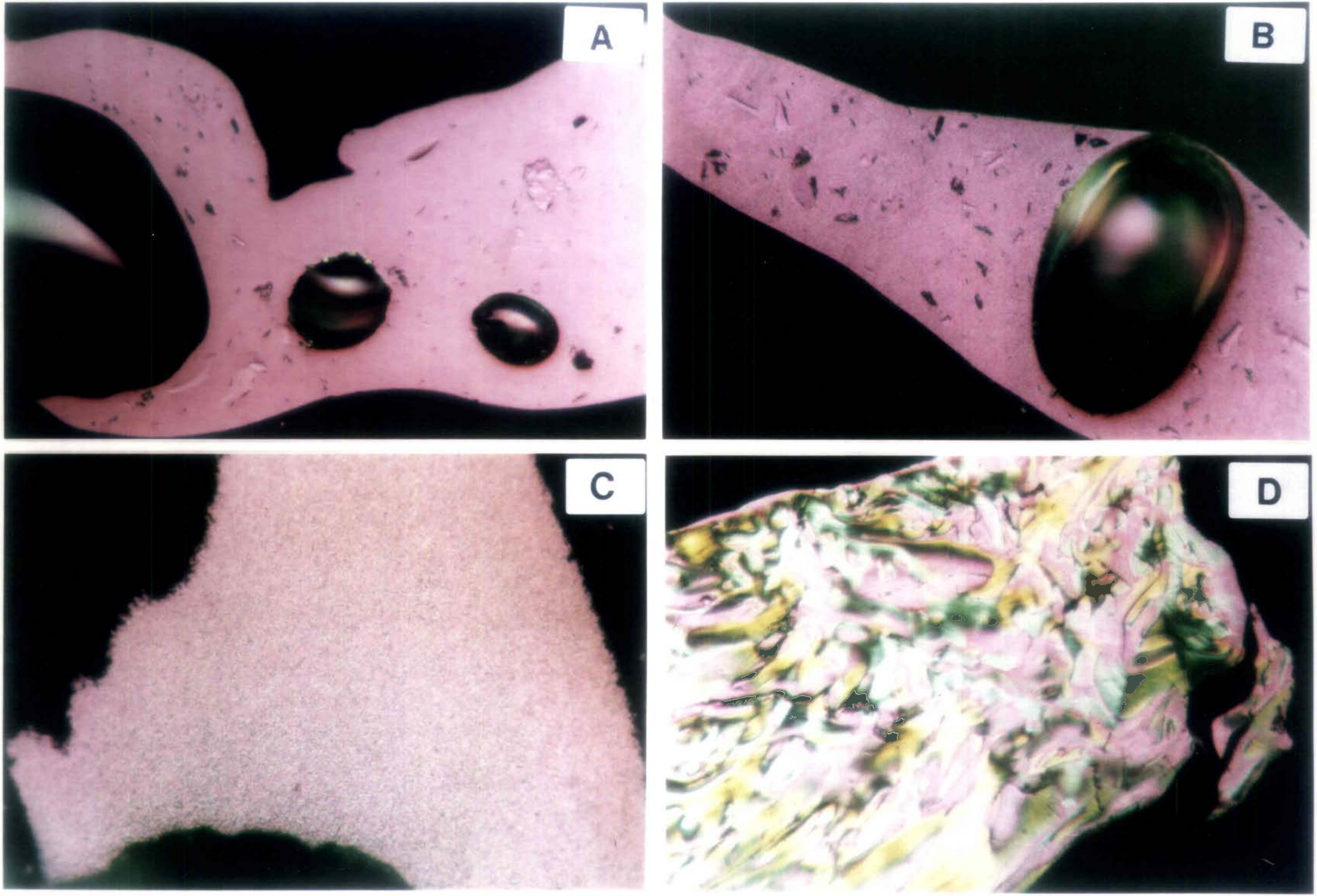
Les microtextures observées en MET sont données figure 61(pages 126,127).

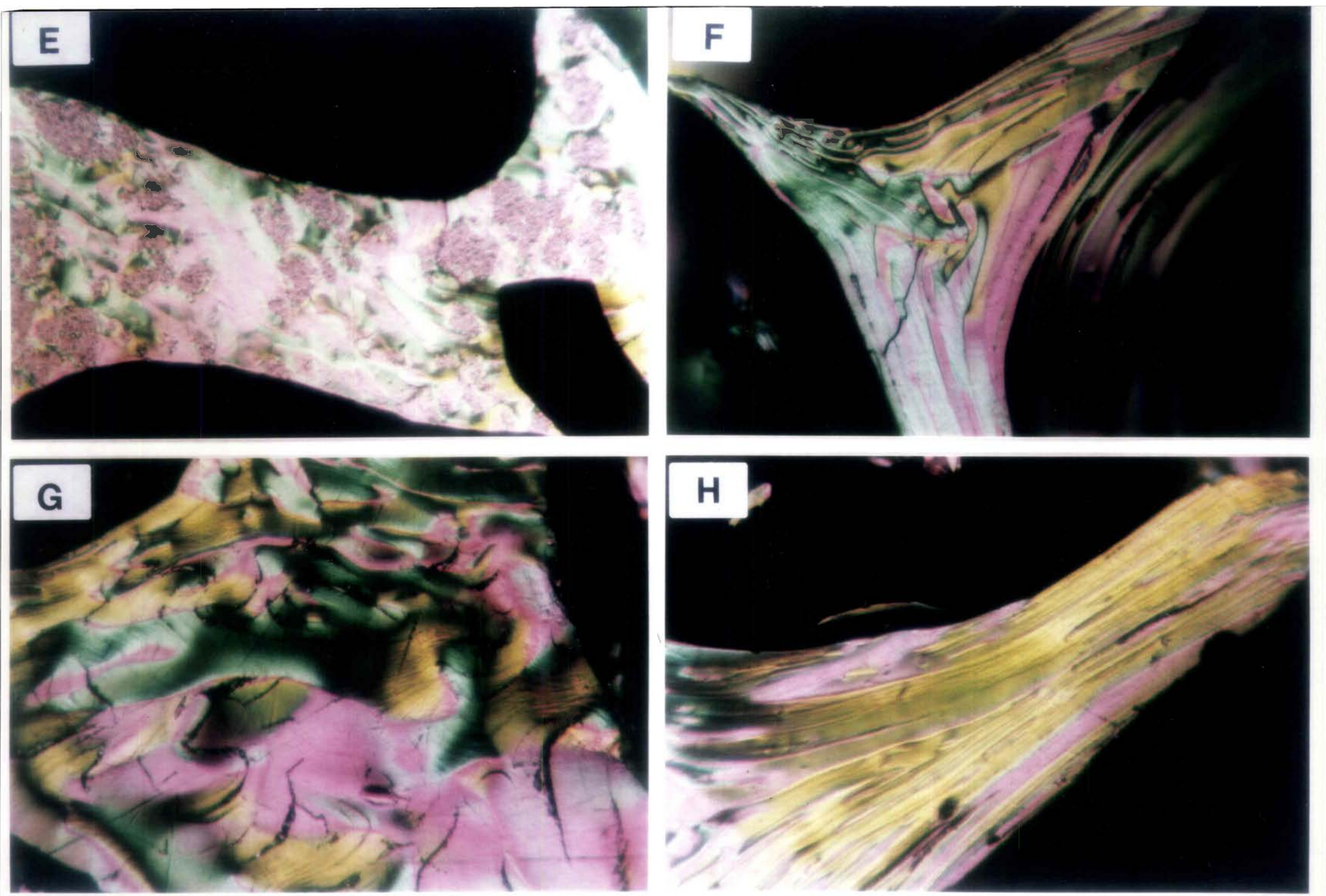
Figure 61: microtexture observée en MET.

Légende:

A -Brai BT ----- textures isotropes ---------OM < 1µm
B -Brai BT -----mosaïques très fines------ OM ~ 1µm
C -fraction F2 du brai BT------ mosaïques fines ~quelques µm
D -fraction F2 du brai HT------mosaïques ---OM ~ 10µm
E -Brai HT-----mosaïques grosières avec des agrégats "noirs"
F -Brai AS-----bandes
G -fraction F2 du brai AS-----transition grosse mosaïque-bandes
H -fraction F2 du brai AS bandes ----------OM > 200µm

Nous remarquons en outre que l'observation en MET du coke ex brai HT montre la présence de particules concentriques (de quelques milliers d'angströms de diamètre) de texture comparable aux noirs de carbone (figure 62) (cette observation est confirmée en microscopie optique ou des particules sphériques sont visibles voir figure 63). Ces particules concentriques sont absentes dans le coke ex brai AS (figure 60).


A
B
C
D


E
F
G
H

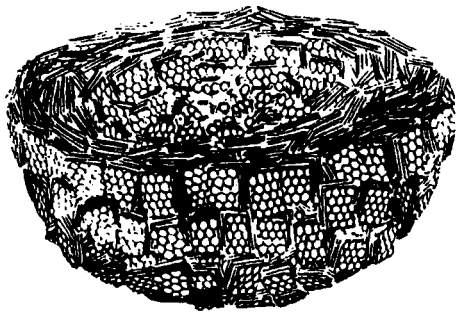


Figure 62: Modèle de la microtexture d'un "noir de carbone".

Remarque.

Nous avons précédement indiqué que la limite d'observation d'un échantillon en MET était de l'ordre de 1 µm d'épaisseur au maximum. Il s'ensuit que des OM > 1µm (10 µm ou 100µm) se retrouvent toutes dans la classe 10 et ne peuvent plus être distinguées par MET.

Avec les cokes des brais AS et HT, contenant presqu'exclusivement des OM de classe 10, on a donc atteint la limite de la MET et l'étude en microscopie optique devient alors nécessaire (cf. tableau 32)

2) Examen en microscopie optique (M.O.).

a) cas des cokes des brais HT et AS.

La M.O. confirme les textures observées en MET. Le coke du brai HT est constitué à parties égales de mosaïques grossières et de bandes (50/50) (figure 61 E) alors que le coke du brai AS contient essentiellement des bandes (figure 61 F), c'est à dire les plus grandes OM possibles.

Ce coke est très semblable au coke d'anthracène, coke de référence couramment utilisé dans les laboratoires spécialisés dans la caractérisation des cokes.

b) cas du coke du brai BT.

il présente au contraire une microtexture isotrope. Ses orientations moléculaires (OM ≥ 1000 A°- classes 1-8, figure 58A) étant plus petites que la limite de résolution de l'appareil (~1µm), la zone observée contient statistiquement des OM orientées dans toutes les directions de l'espace et le coke apparait donc isotrope (figure 61 A).

Les microtextures observées en MO, pour quelques cokes, sont données figure 63 .

Figure 63: Microtextures de quelques cokes obtenus par **M.O.**

légende:

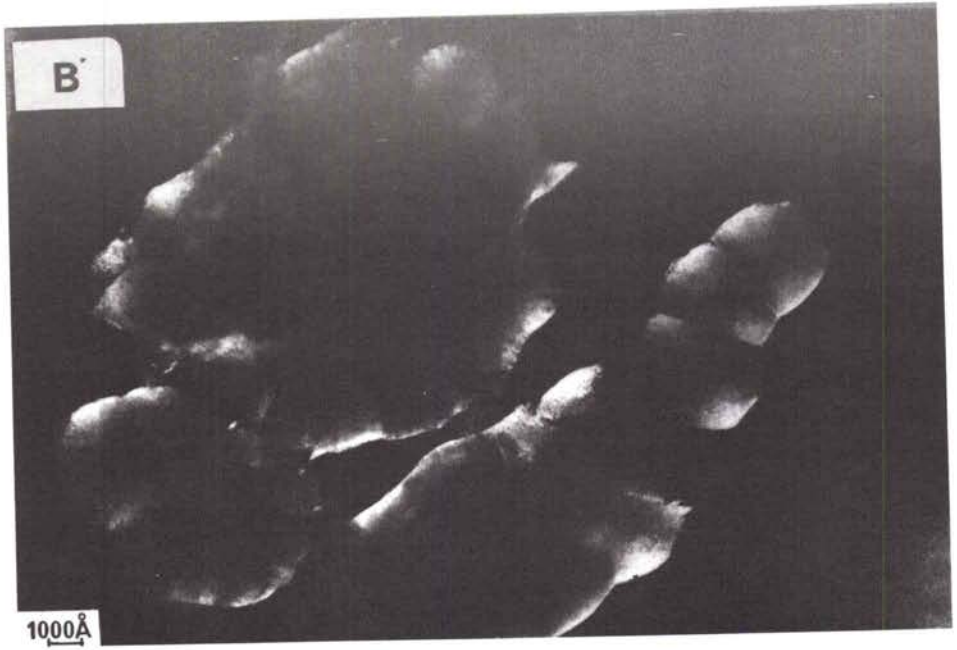
A' - BT-F2 ---------> textures isotropes ou mosaïques très fines

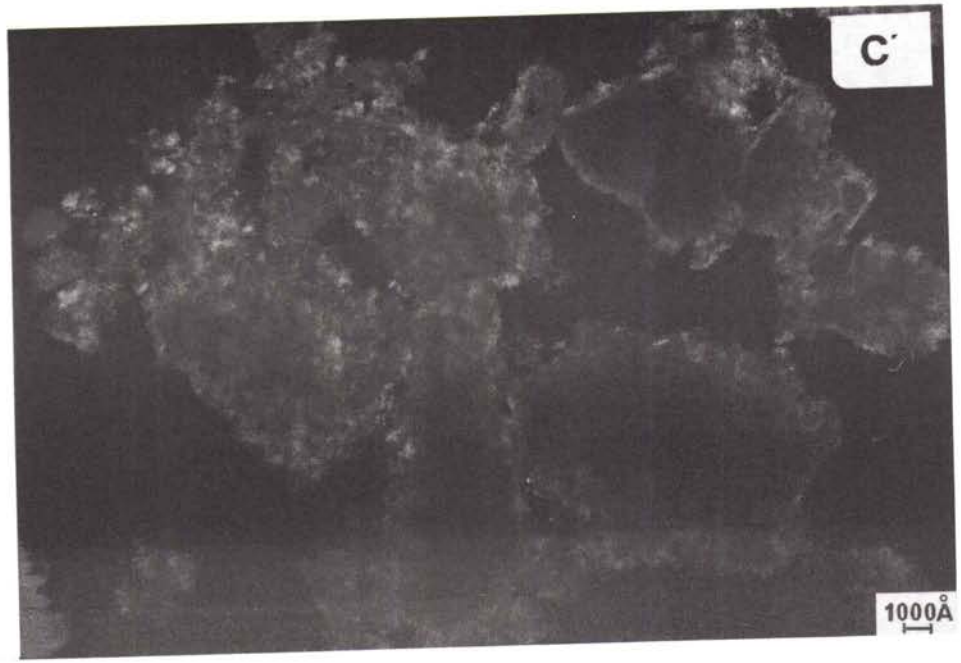
B' - BT-F3 ---------> isotropes

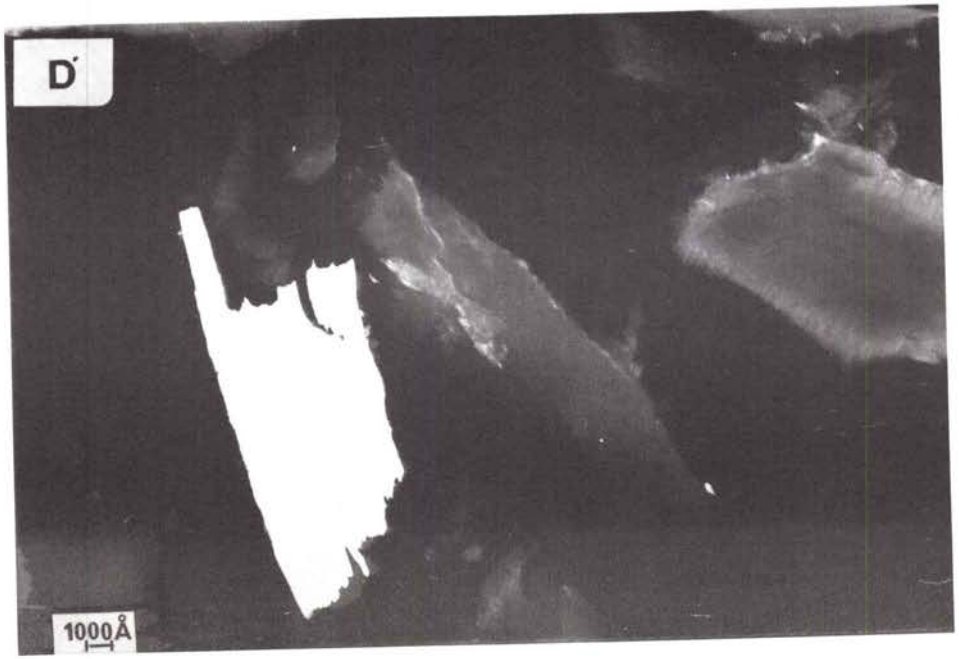
C' - HT ---------> Particules concentriques "noirs"

D' - AS ---------> Lamelles.

A´
1000Å


B´
1000Å


C´
1000Å


D´
1000Å

4.2.2. Analyse des cokes issus des fractions d'extrographie.

En ce qui concerne les fractions F2 et F3 du brai BT, elles sont constituées d'un mélange d'hydrocarbures polycycliques aromatiques (HPA) condensés et des composés polaires : la fraction **F2** contient 30,5% HPA et **69,5%** polaires (H-HPA; N-HPA) et la fraction **F3** contient 17% HPA et **83%** H-HPA.

OM-F2 > OM brai global > OM-F3

La teneur en oxygène et la quantité de composés polaires de la fraction F3 sont supérieures à celles de la fraction F2. On observe une dispersion de l'histogramme de distribution de taille d'OM vers les petites classes pour les fractions riches en oxygène. Ceci traduit ainsi les effets réticulant de l'oxygène.

Les fractions F4 n'ont pas été étudiées mais les travaux réalisés sur les hydroliquéfiats du charbon montrent que la taille des OM est liée à la masse moléculaire de la fraction étudiée (3,5). Pour un même échantillon, plus le produit est lourd, plus l'OM du coke est petite.

Les insolubles au THF sont les produits les plus oxygénés, et donnent des cokes qui montrent les OM les plus petites.(32)

Dans les fractions F2 et F3 des brais HT et AS, on ne trouve pas les particules concentriques dont la présence est signalée dans l'échantillon global, il en est de même en microscopie optique. Ces particules de très haut poids moléculaire devraient donc se retrouver dans la fraction F4 ou plus vraisemblablement dans le résidu.

Le brai AS présente un rapport O/H faible et relativement constant, la classe moyenne d'OM de la fraction F2, composée de 98% HPA, est 9,9 et celle de la fraction F3, contenant environ 80% HPA, est 9,3. Ces classes moyennes (F2-F3) restent proche de celle de l'échantillon global (10).

La classe 10 serait donc constituée par les cokes des HPA présents en quantité importante dans les brais HT et AS (>96%).

La fraction F1 étant la plus légère et la moins oxygénée, on pourrait s'attendre à ce que :

OM - F1 > OM - F2

ce que nous ne pouvons confirmer par MET, la réalisation de cokes de F1 étant impossible (fraction complètement volatile à 1000°C).

Nous nous proposons de montrer les effets, supposés solvolysant et réticulant, respectivement de F1 et de F3 en étudiant les mélanges de F1 et F2, et de F1 et F3.

4.2.3. Cas des mélanges des fractions d'extrographie.

A) Cas du mélange des fractions F1 et F2.

Pour les brais HT et AS : ces essais n'ont pas été réalisés car la taille moyenne des OM des cokes des brais globaux étant quasi identique à celle de leurs fractions F2 (classe 10), on peut conclure que leurs fractions F1 ont peu d'influence sur la microtexture des fractions F2.

Il est probable que les cokes obtenus à partir du mélange de F1 et F2, noté (F1+F2), apartiendraient aussi à la Classe 10.

En ce qui concerne le brai BT:

OM (F1+F2) ≥ 0M F2 ≥ OM brai global

F1 donne donc un coke avec les OM les plus grandes, ce qui confirme un rôle donneur d'hydrogène de cette fraction, une partie au moins de l'hydrogène detecté par microanalyse est transférée de la fraction F1 aux fractions plus lourdes. Cette solvolyse permet le développement d'0M étendues.

B) Cas du mélange des fractions F1 et F3.

Les essais réalisés dans les cas des brais BT et HT, ont montré que :

$$OM\text{-}(F1+F3) > OM\text{-}F3$$

Le rôle H-donneur de F1 est à nouveau mis en évidence ici.

4.2.4. Estimation de la classe moyenne des fractions F1 et F4.

A partir des résultats précédents, on peut estimer par calcul, la classe moyenne des fractions F1 non étudiées. Ceci à partir des valeurs de classes moyennes des différentes fractions et de celles des mélanges (cf. tableau 35) ainsi que le % respectif de celles-ci en SESC-EX.

Ceci implique une hypothèse d'additivité. Les travaux récents de J.N. Rouzaud (32) montrent que l'additivité est une hypothèse raisonnable pour les cokes issus de mélanges de charbons fusibles pas trop riches en oxygène.

On peut donc l'admettre pour les cokes issus du mélange des différentes fractions des brais qui sont elles aussi fusibles et pas trop riches en oxygène.

Exemple , cas du brai BT :

composition en SESC-EX:

fraction	% SESC-EX	OM
F1	33	?
F2	39	8,7
F3	13	6,6
F4	2	?

OM (F1+F2) = 8,8 OM (F1+F3) = 8,0

a) calcul de OM-F1 à partir des fractions F2 et (F1+F2)

$$72 * \%\ (F1+F2) = 33 * \%\ F1 + 39 * \%\ F2$$

$$F1 = \{0,72 * (F1+F2) - 0,9 * 8,7 \}/ 0,33$$

$$F1 = \{0,72 * 8,8 - 0,39 * 8,7\}/ 0,33$$

$$F1 = 8,9$$

on a plus généralement une équation du type :

$$X * OM\ Fx + Y * OM\ Fy = (X+Y) * OM\ (Fx+Fy)$$

où on peut tirer OM Fx , on aura:

$$OM\text{-}Fx = \{(X+Y)*OM\ (Fx+Fy) - Y*OM\ Fy\} / X$$

b) calcul de OM-F1 à partir de F3 et (F1+F3).

$$46\ \%\ (F1+F3) = 33\ \%\ F1 + 13\ \%\ F3$$

$$F1 = (0,46 * 8 - 0,13 * 6,6) / 0,33$$

$$F1 = 9,3$$

On a donc OM F1 d'environ 9, ce qui confirme le rôle H-donneur de F1.

De la même manière, le calcul de l'OM théorique du mélange (F1+F2+F3) peut être effectué à partir de :

1°) soit de F3 et (F1+F2), une OM (F1+F2+F3) de 8,46 est alors obtenue.

2°) soit de F2 et (F1+F3), une OM (F1+F2+F3) de 8,32 est alors obtenue.

La cohérence des valeurs calculées pour (F1+F2+F3) à partir de produits différents renforcent l'hypothèse de l'additivité que nous avions retenue.

De même, on pourrait espérer calculer OM F4, mais on trouve une valeur négative :

$$OM\ F4 < 0$$

L'expérience sur les cokes issus de mélanges de charbons contenant un charbon riche en oxygène, a montré que les règles d'additivité ne sont plus remplies.

La valeur expérimentale étant inférieure à la valeur théorique obtenue par additivité (effet réticulant de l'oxygène). F4 serait donc très réticulante ce qui est en bon accord avec sa richesse en oxygène). Ceci explique le fait que le brai BT global a une OMmoyenne (6,3) assez basse malgré les teneurs élevées en F2 et F3, donnant respectivement des OMmoyenne de 8,7 et 6,6.

Le même type de calcul pour le coke de brai HT donne :

OM F1 ~ 9,2

On notera que OM F1 calculée pour HT semble sensiblement inférieure à celles de OM F2. Ceci ne peut s'expliquer que par un effet de masse moléculaire, une partie de l'hydrogène de F1est contenue dans des molécules légères, évaporée durant la pyrolyse avant de pouvoir interagir.

Pour avoir un effet solvolysant d'un constituant d'un mélange, un rapport O/H faible est une condition nécessaire, mais pas suffisante. Si la masse moléculaire de ce constituant est trop faible, il libère son hydrogène sous forme de matières volatiles à des températures plus faibles que celles correspondant à la "fusion" des autres fractions (rupture de leurs "macromolécules"formées des USB liées entre elles par différents groupements chimiques). L'effet est par conséquent nul. C'est probablement en partie le cas des fractions F1. Par contre les fractions plus lourdes comme F2 solvolysent probablement mieux les fractions F3 de poids moléculaires voisines.

Remarque :

Il est possible de confronter les rapports O/H obtenus à partir de l'analyse microtexturale aux valeurs obtenues par analyse élémentaire et controler ainsi les parts efficaces de l'hydrogène et de l'oxygène.

Quand l'hypothèse d'additivité peut être invoquée (ex: cas des mélanges des fractions F1+F2 et F1+F3) , on peut calculer la taille de OM-F1, et évaluer grâce à la microtexture des cokes la fraction effectivement donneur d'hydrogène au cours de la pyrolyse.

5. CONCLUSION.

L'analyse microtexturale (par MET et M.O.) permet :

- de caractériser directement les cokes des brais et donc de prévoir leurs propriétés (réactivité, resistivité, graphitabilité) dont la connaissance est indispensable pour leur utilisation (p.ex. sous forme d'électrodes);

- de caractériser "a posteriori" les brais et les différentes fractions qu'on a pu séparer par extrographie. On a révelé ainsi le rôle donneur d'hydrogène des fractions F1 et F2, et le rôle réticulant des fractions F3 et F4.

- Par rapport aux analyses élémentaires qui donnent le "potentiel en hydrogène ou en oxygène", l'analyse microtexturale permet de (semi-) quantifier l'effet réellement solvolysant ou réticulant de ces fractions.

1. J.N. Rouzaud et D. Vogt, Fuel Proc techn sous presse
2. A. Oberlin, J.L Boulmier et B. Durand, Geochim. Cosmo Chim. Acta 38 ,647 (1974).
3. J.N. Rouzaud, Thèse d'Etat Université d'Orléans (1984).
3a. J.N. Rouzaud, F. Bensaid, et A. Oberlin, Entropie 113-114 , 33 (1983).
4. D. Vogt, Thèse Université d'Orléans (1985).
5. M. Monthioux, M. Oberlin, A . Oberlin et X. Bourrat, Carbon 20 , 167 (1982).
6. S. Bonamy, Thèse d'Etat Université d'Orléans (1987).
7. D. Vogt, B. Duval, Fuel Proc Techn sous presse
8. D. Joseph et A. Oberlin, Carbon 21 , 559 (1983).
9. D. Joseph et A. Oberlin, Carbon 21 , 565 (1983).
10. A. Guinier," Théorie et technique de la radio-cristallographie", Dunod, Paris (1986).
11. R. Gay et H. Gasparoux, "Les Carbones 1", GFEC, A. Pacault Ed. Masson, Paris , 63-128 (1965).
12. J.Mering et J. Maire , "Les Carbones 1", GFEC, A. Pacault Ed. Masson, Paris 129-192 (1965).
13. G. Magnan, "Traité de Microscopie électronique", Herman, Paris (1961).
14. P.B. Hirsch, A. Howie, R.B. Nicholson, D. W. Pashley et M.J.Whelan, "Electron Microscopy of thin crystals", Butterworths, Londres (1965).
15. P. Grivet, M.Y. Bernard, F. Bertein, P. Castaing, M. Gauzit et A. Septier, "Optique électronique". Bordas, PARIS (1958).
16. A. Oberlin,"La microscopie électronique moderne comme moyen d'analyse", Analusis 5, 65-161(1977).
17. G. Bruhat, Optique,Ed. Masson, Paris (1965).
18. S. Mackowsky, "Coal Petrology", Gebrüder Borntrager, Berlin (1975).
19. R. Loison, P. Foch et A. Boyer, "Le Coke", Dunod Paris (1970).
20. R. Zimmerman, "Evaluation and testing the coking properties of coal". Miller Freeman Pub., San Francisco 197.
21. G. Magnan Thèse Docteur Ingénieur, Orléans (1982).
22. A. Oberlin,"Carbonization and graphitization", Carbon 22 , 521, 1984.
23. F. Bensaid, thèse Université Orléans (1983).
24. A. Oberlin, J.L. Boulmier et M. Villey, "Electron microscopy study of kerogen Microtexture in : Kerogen, Duval B. Editor, Technip Paris,191 (1980).
25. D.W. Van Krevelen, "Coal", Elsevier Amsterdam, 514 (1961).
26. M. Van den Broecke ," In kerogen" (Ed. B. Durand),Technip. Paris 415 (1980).
27. A. Oberlin, A.C.S. Symposium Series n° 303,85-98.
28. A. Oberlin, Carbon 17, 7 (1979).
29. J.L. Boulmier, A. Oberlin, J.N. Rouzaud et M. Villey, SEM inc., AMF O'Hare (Chicago),p. 1523 (1982).
30. D. Fizgerald et D.W. Van Krevelen, Metaplast theory - Fuel 38,17(1959).

31. R. Loison, P. Foch et A. Boyer, Le coke Dunod, Paris ,567 (1970).
32. J.N. Rouzaud, travaux en cours de publication (Elsevier).

CONCLUSION GENERALE

Au terme de ce travail il est bon de faire le point sur les résultats obtenus en fonction des objectifs proposés que nous rappelons brièvement. Il s'agissait d'une part, de proposer un protocole permettant la caractérisation de brais de pyrolyse, protocole aisément exploitable au niveau industriel, d'autre part, d'apporter une contribution à la connaissance la constitution chimique des brais. Ceci devait permettre de préciser le rôle joué par les diverses familles chimiques présentes dans les brais, selon leur origine, au cours de divers traitements auxquels sont soumis les brais pour en augmenter la valeur d'usage en particulier lors des traitements thermiques.

Le premier objectif a été atteint par la mise au point de la technique de chromatographie par élution séquentielle par extrographie. Cette méthode se caractérise par la simplicité de sa mise en oeuvre, sa rapidité et sa sélectivité. Elle est applicable tant à l'échelle analytique (1-2g) que préparative (30-60g).

Appliquée à l'analyse des brais de pyrolyse du charbon (ou du pétrole) avec l'appui complémentaire de la spectroscopie IR, elle permet de déterminer rapidement l'origine d'un brai selon le procédé d'obtention (BT ou HT). D'où son intérêt comme méthode de contrôle sur le plan industriel. Cette caractérisation repose sur le bilan massique de la séparation d'un brai en quatre fractions d'élution dont la composition chimique des deux premières a pu être précisée par l'apport de la chromatographie HPLC sur silice et sur phase greffée aminosilane, par la chromatographie gazeuse sur colonne capillaire et par spectrométrie de masse.

Ceci permet de définir la carte "d'identité" d'un brai, présentée ci-après (figure 64) en fonction du degré d'information que l'on désire obtenir.

La possibilité de pratiquer l'extrographie sur une quantité importante d'échantillon (30g dans notre cas) nous a permis d'atteindre le second objectif de notre étude. Il nous a été possible de comparer le comportement d'un brai lors de traitements thermiques par rapport à ses fractions d'extrographie, prises isolement.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a apporté une confirmation de la sélectivité chimique de la séparation des brais par extrographie: une bonne similitude a été observée dans les thermogrammes obtenus à partir des fractions issues d'un même éluant en SESC-EX. De même, cette technique nous a permis de mettre évidence une relation entre le % de résidu à 950°C et le rapport H/C de de l'échantillon initial. Mise à part la prévision de la volatilité d'un échantillon, l'ATG permettrait, en couplage avec la spectrométrie de masse ou la chromatographie capillaire, de définir la nature et de la composition du gaz émis lors de la montée en température, en relation avec les phénomènes observés.

L'exploitation de la DSC, dans l'évaluation de la variation d'enthaplie des brais lors de la montée en température, a permis de montrer que le brai BT était le siége de réactions du type endothermique alors que celles des brais HT sont de nature exothermique. La variation de la fluidité des brais lors de la montée en température a montré que le brai HT fond à plus

basse température que le brai BT (résultats en rapport avec l'aromaticité de ces échantillons).

Une première étude menée à trois températures 350-400-450 °C, en atmosphère inerte, a montré le comportement différent des fractions et du brai d'origine (BT ou HT) selon leur constitution chimique. En particulier, le rôle fondamental de la fraction F1 a pu être mis en évidence et précisé dans le cas du brai BT, par l'étude du comportement, dans les mêmes conditions de traitement, de mélanges de fractions ou de brai dopé avec des quantités variables de F1.

Trois rôles ont été attribués à cette fraction: le rôle donneur d'hydrogène, rôle de diluant, rôle de fluidifiant en relation avec le facteur d'aromaticité. Ceci est d'autant plus important dans un processus de carbonisation, au cours duquel l'obtention d'une phase plastique dès le début du traitement thermique est fondamental, que la teneur en F1 est loin d'être négligeable (~23% pour un brai HT, ~30% pour un brai BT).

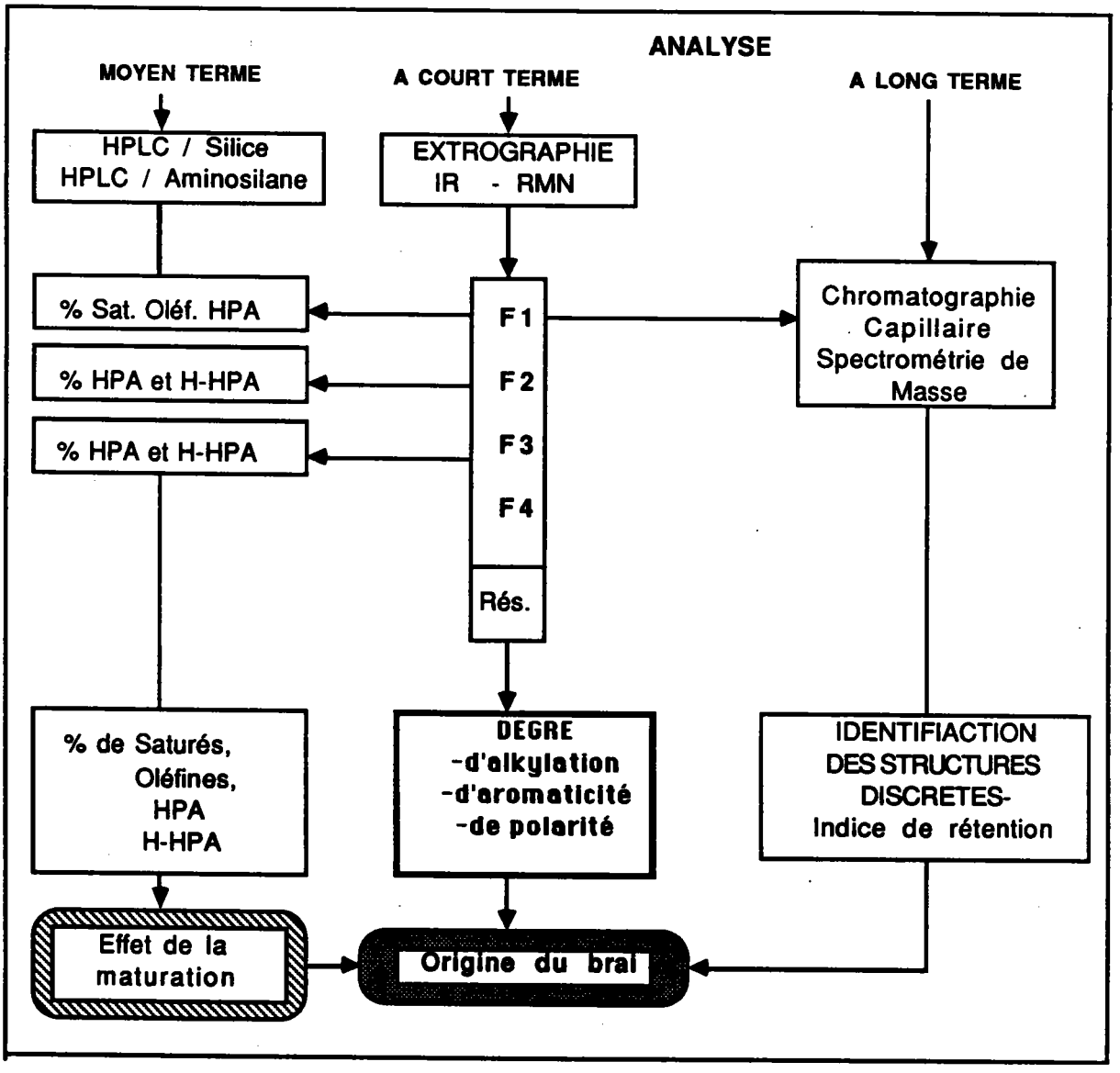


Figure 64: Carte d'identité possible d'un brai.

Une deuxième étude, menée à 1000°C, en relation avec l'examen microtextural (microscopie optique et microscopie électronique par transmission) des cokes obtenus a permis de caractériser ces derniers par leurs histogrammes de tailles d'orientation moléculaires. Ici encore l'étude réalisée sur les brais (BT ou HT) permet une nette différenciation: taille 10 pour les brais HT et AS à faible rapport O/H , tailles variant de 1 à 8 pour les brais BT à rapport O/H plus élevé.

La même étude réalisée sur les fractions d'extrographie isolées (à l'exclusion de F1 trop volatile) et sur des mélanges des fractions F1+F2 et F1+F3 ont permis de confirmer les observations précédentes quand au rôle donneur d'hydrogène de la fraction F1. Le même rôle est attribué à la fraction F2 alors que les fractions F3 et F4 auraient un rôle réticulant.

Enfin le traitement thermique d'un brai (BT) aux trois températures 350-400-450°C avec détermination dans chaque cas de la répartition en hexane soluble, toluène soluble, THF soluble et insoluble a permis de suivre l'évolution de ces fractions en fonction de la température.

Les résultats obtenus au cours de cette deuxième partie de notre étude ouvrent la voie à d'autre recherches. A titre d'exemple, la méthodologie mise au point devrait être appliquée à l'étude de brais dopés avec des additifs variés apportant une contribution analogue à celle des fractions F1. De même le comportement thermique des "résidus" d'extrographie, non accessibles, pourrait être envisagé (approximativement) à partir des fractions THF insolubles d'extraction sélective.

ANNEXES

ANNEXE 1.
DETERMINATION DE LA TRANSITION VITREUSE

La détermination de la transition vitreuse apporte un moyen complémentaire dans la caractérisation des brais et de leurs fractions extraites par solvant.

On appelle, **transformation du premier ordre**, les changements de structure qui se traduisent par une discontinuité des dérivées premières de la fonction de G (enthalpie libre de formation G=H-T*S). On a une chaleur latente de changement des phases qui se manifeste par des accidents sur les courbes d'analyse thermique.

En dehors de tout changement de phase, d'autres phénomènes peuvent intervenir, notamment les **transformations du second ordre**. Les discontinuités apparaissent alors dans les dérivées du second ordre de la fonction G.

Les transformations du second ordre ont pour caractère essentiel que l'on n'y trouve jamais deux phases en présence. Le phénomène se produit à l'intérieur d'une phase unique où est réalisé un passage ordre / désordre.

1) Etat cristallin et état vitreux

Lors de la fusion certains matériaux forment des liquides de viscosité peu élevée. Lors du refroidissement, même à grande vitesse, ces liquides cristallisent très rapidement à une température définie comme étant la température de congélation (T_C). On peut observer des retards à la cristallisation dans certaines conditions. Cette cristallisation devient complète par une prolongation de refroidissement du système (disparition de l'état de surfusion).

Par contre, d'autres composés, comme les brais ou certains polymères, donnent des liquides de viscosité élevée. Au refroidissement, on observe une variation continue de la viscosité jusqu'à des valeurs très élevées. on assiste à un figeage progressif jusqu'à l'état solide, sans qu'il soit possible d'observer le phénomène de cristallisation. L'état physique obtenu correspond à l'état vitreux.

2) Transition vitreuse (Tg):

A basse température, le brai se comporte comme un verre (organique) et possède ainsi un point de transition vitreuse. Dans le sens thermodynamique, le point de transition vitreuse possède partiellement le caractère d'une transition de second ordre avec un saut dans la dérivée seconde de l'énergie de Gibbs.

D'autre part, le point de transition vitreuse est influencé par les effets cinétiques. Lors du refroidissement des polymères, il est bien connu que la mobilité des chaines est gelée au point de transition et présente une conformation "métastable" dépendant de la vitesse de refroidissement.

La viscosité décroit énormement au point de transition vitreuse et en dessous de ce point, le mouvement des molécules reste possible mais limité.

Les substances ayant au moins partiellement des structures cristallines disposent d'un point de fusion représentant un point de transition du 1er ordre.

En thermodynamique, le point de fusion peut être identifié par un pic endothermique causé par la consommation de la chaleur de fusion.

Remarque

La T_g correspond à la température à laquelle la vitesse de réarrangements moléculaires devient du même ordre de grandeur que la vitesse de refroidissement. De ce fait,il est normal que la position du point de transition soit placé vers des températures plus basses ou plus hautes lorsque l'on refroidit le système à des vitesses plus ou moins lentes. il est donc préférable de substituer à la notion de température de transition vitreuse celle d'intervalle de transition vitreuse [ΔT_g].

Les bornes de cet intervalle correspondent aux températures de transition observées respectivement pour les vitesses de refroidissement les plus lentes et les plus rapides.

3)Principe de mesure.

Les phénomènes exothermiques (au refroidissement) ou endothermiques (à l'échauffement) sont mis en évidence.

Le signal peut être enregistré en fonction de la variation de température (ΔT) ou de l'enthalpie (DSC- ΔH) de l'échantillon par rapport à un corps de référence.

les températures sont mesurées à l'aide d'une pile thermoélectrique déposée sur la sonde de mesure DSC. Le signal DSC-ΔH, on ne s'interesse qu'à la différence d'enthalpie ΔH entre deux états. *On aura donc dans le cas :*

-d'une fusion --> ΔH (positive) --> réaction endothermique

-d'une solidification --> ΔH (négative) --> réaction exothermique

ANNEXE 2
TECHNIQUES D'ANALYSES THERMIQUES

Les essais ont été réalisés sur un système de thermoanalyse METTLER TA 3000 constitué d'un appareil de commande et d'exploitation, du TA-processeur et d'une série de cellule de mesure reliée à une imprimante (édition des résultats et divers paramêtres d'essais).

TA Processeur - TC10

Programmes de température	linéaires et isothermes
Détection de température Thermocouple	Pt100
Précision d'affichage de la température	0,1 °C.
Affichage	alphanumérique , à 20 positions
Programmes d'évaluation	16 programmes mémorisés
Mémoire de méthodes	15 à 23 méthodes

Cellule de mesure DSC

Température: Plage - 170 ..... + 600°C

Reproductibilité: ± 0,2°C

Vitesse de chauffage: 0 ..... 100°C/min

Vitesse de refroidissement - sans régulation de + 600....-150°C en 15 min

- avec régulation 20°C/min jusqu'à 0°C

10°C/min jusqu'à -150°C

Agent réfrigérant Azote liquide.

Consommation: de 20 à -170°C typ. 0,7kg N2

-170°C isotherme typ. 70g/min

Information calorimétrique:

Plage ± 60 mW

Résolution digitale 18000 points

Bruit de fond RMS 0,05 mW

Mesure d'enthalpie

- Précision 2 %
- Reproductibilité 0,5 %

Représentation de courbe Ordonnées en mW; Abscisses en °C ou en min,

Creusets standards Aluminium, volume utile 40 pl, ferméture pouvant atteindre une étanchéité de 2 bars

Cellule de mesure: Connexion pour gaz de balayage. -Four en alliage spécial

Cellule de mesure TG50

Température :	Entre la température ambiante et 1000°C
Précision	± 2°C
Vitesse de chauffage et de refroidissement	0.....100°C/min
Temps de refroidissement du four de 1000 à 100°C	8 min
Agent réfrigérant	Air (ventilateur)
Information pondérale:	
Plage de pesée dynamique	0....150 mg
Précision d'affichage	1 µg
Reproductibilité par conditions constantes	± 1µg
Sortie de données	Interface Mettler 03

Chambre de mesure: Connexion pour gaz de balayage (gaz inertes et réactifs)

ANNEXE 3

FLUORESCENCE UV-SYNCHRONE

Appliquée aux liquéfiats du charbon, cette technique fait apppel à la technique d'excitation-émission. La longueur d'onde d'excitation varie de 230 à 500 nm, la vitesse de balayage étant fixée à 30 nm/min. Pour l'analyse de mélanges polyaromatiques, la différence constante entre la longueur d'onde d'excitation et celle d'émission ($\Delta\lambda$) doit-être comprise entre 20 et 25 nm .

Après analyse de composés modèles par fluorescence UV en mode synchrone, on a défini les zones dans lesquelles fluorescent certaines familles de composés aromatiques polycycliques. Chaque zone est caractéristique du nombre de noyaux aromatiques condensés par molécule.

Les spectres de fluorescence UV sont donc décomposés en quatre zones:

la zone 1: 253 nm < λ em < 300 nm : 1 noyau aromatique

2: 300 nm < λ em < 340 nm : 2 noyaux aromatiques

3: 340 nm < λ em < 400 nm : 3/4 noyaux aromatiques

4: 400 nm < λ em : < 523 nm : 5 noyaux et plus

Identification de certains composés par comparaison aux spectres des fractions à ceux des modèles.

ANNEXE 4

SPECTROSCOPIE IR

Appareil: Spectrophotomètre IR -PERKIN ELMER 881

Concentration : - liquide: 10 mg d'échantillon pour 10ml de solvant

- solide : 1 % d'échantillon dans le KBr

Les principales fréquences des groupements chimiques observées dans les produits ex-charbon ou ex-pétroles sont reportées ci-après.(1,2)*

(1)

Band position (λ)		
cm^{-1}	μm	Assignment
3300	3.0	—OH (stretching), —NH (stretching)
3030	3.3	Aromatic C—H (stretching)
2940	3.4	Aliphatic C—H (stretching)
2925	3.42	$-CH_3$ (stretching), $-CH_2$ (stretching)
2860	3.5	Aliphatic C—H (stretching)
1700	5.9	C=O (stretching)
1600[a]	6.25	Aromatic C=C (stretching), C=O . . . HO—
1500	6.65	Aromatic C=C (stretching)
1450	6.9	Aromatic C=C (stretching); $-CH_3$ (asymmetric deformation) $-CH_2$ (scissor deformation)
1380	7.25	$-CH_3$ (symmetric deformation); cyclic $-CH_2$
1300–1000	7.7–10.0	Phenolic and alcoholic C—O (stretching) $C_{ar}—O—C_{ar}$ (stretching); $C_{al}—O—C_{al}$ (stretching) $C_{ar}—O—C_{al}$ (stretching)
900–700	11.1–14.3	"Aromatic" bands[b]

[b] Some tentative specific assignments in this region are

860	11.6	Aromatic HCC (rocking) in single and condensed rings
820	12.2	
750	13.3	
873	11.5	Substituted benzene ring with isolated or two neighboring H atoms; *o*-substituted benzene ring
816	12.3	
751	13.3	
893	11.2	Angular condensed ring system; monosubstituted benzene ring; condensed system
758	13.2	

(2)

CHARACTERISTIC LOW FREQUENCY BANDS IN THE INFRARED SPECTRA OF AROMATIC COMPOUNDS

Structure	Bands assigned to the C—H out-of-plane in-phase vibration ν_{max}	Other characteristic bands ν_{max}
Benzene	671	—
Monosubstituted	747–737	701–694
1,2-Disubstituted	760–740	—
1,3-Disubstituted	800–770	710–690
1,4-Disubstituted	833–810	—
1,2,3-Trisubstituted	780–760	745–705
1,2,4-Trisubstituted	825–805	885–870
1,3,5-Trisubstituted	850–830	700–680
1,2,3,4-Tetrasubstituted	(810–800)	—
1,2,3,5-Tetrasubstituted	850–840	—
1,2,4,5-Tetrasubstituted	870–855	—
Pentasubstituted	870	—

*(1)- N. Berkowitz, "An Introduction to Coal Technology", Academic Press, New-York,1979.

(2)- R.J. Norman et C. Sandorey, "Technique of Organic Chemistry",vol IX, p391, Ed. W. West-Intersc. Publ. Inc,1956.

ANNEXE 5.

LA SPECTROSCOPIE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE.

Appareil Spectromètre BRUCKER WP 80 SY.

Tête de proton reglée à 80,13 MHz

Solvants: CDCl3 + TMS

Les zones de déplacements chimiques observées pour les protons aliphatiques ou aromatiques sont reportées ci-dessous.

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.

ANNEXE 6
SPECTROMETRIE DE MASSE

Spectromètre de masse de type MAT CH4 (NORSOLOR).

- Système d'introduction : haute température (350°C)
- Système d'introduction : impact électronique bas voltage (9eV)
- Analyseur : champ magnétique
- Gaz vecteur : hélium

Les différentes modes d'ionisation possible et leur domaines d'applications sont données dans les tableaux ci-dessous .

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)

ANNEXE 7

LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE SUR COLONNE CAPILLAIRE (CC)

Appareil : CARLO-ERBA GC-6000 Vega Series 2

Gaz vecteur : hélium

Injecteur "On column"

Programmation de température * : Ti = 60°C(3min) Tf = 320°C

Ti-Tf : 5°C/min

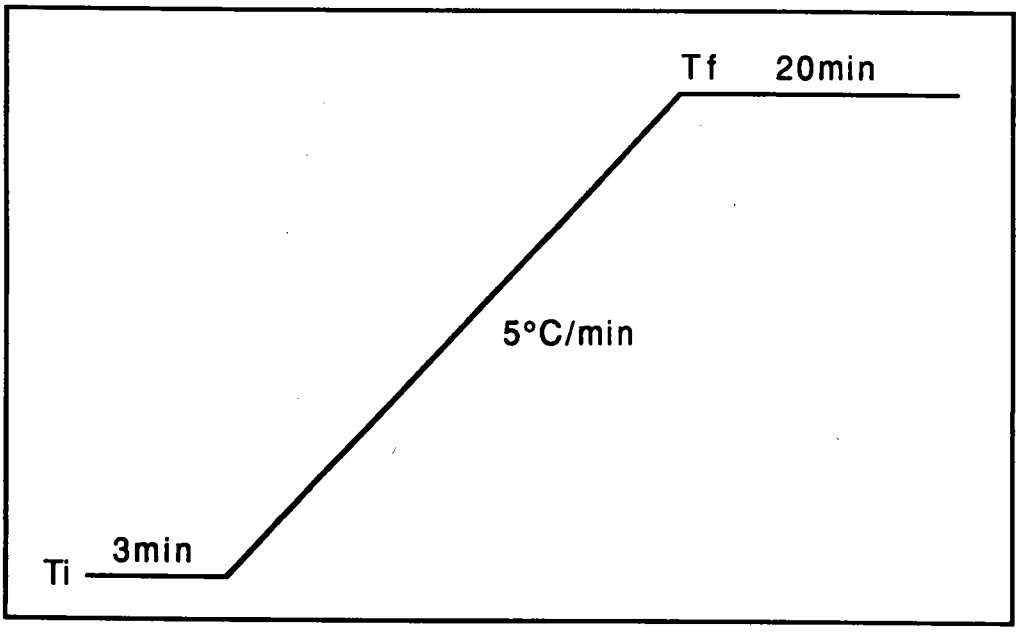
Palier à Tf: 20 min

Détecteur : à Ionisation de flamme

Température: 325°C

Concentration ~10mg/ml de solvant (CH2Cl2)

Acquisition et traitement des données: Integrateur Shimadzu C-R4A CHROMATOPAC



* Ti = température intiale Tf = température finale

ANNEXE 8

1) Chromatographie HPLC sur silice

Echantillons étudiés: Fractions des brais éluées au mélange pentane-toluène4%

Conditions opératoires :

- Chromatographe = Spectra Physics SP 8000(Norsolor)
  = Waters 6000 (L.C.S.O)
- Colonne : gel de silice Si60-10µm
  3 colonnes de 40 cm , Ø 3/8 "
- Détection : Réfractométrie différentielle (RI)
  WATERS R401 - sensibilité 32x
- Débit : 6ml/minute
- Vitesse d'enreigistrement : 1cm/min.
- Solvant : cyclohexane (CHX)
- Concentration : 1g/10ml de solvant - Injection : 1 ml

2. Chromatographie HPLC sur aminosilane des fractions SESC-EX

Echantillons étudiés: fractions (F2) et (F3) (des brais BT et HT) éluées au CHCl3 au MeOH respectivement.

Conditions opératoires

- Chromatographe = Spectra Physics SP 8000(Norsolor) -
  = Waters 6000 (L.C.S.O)
- Colonnes : lichrosorb- NH_2 25-40µm
  2 colonnes de 40 cm - Ø ext : 1/2"
- Détection : Ultraviolet (U.V.) spectromètre PERKIN - ELMER
  LC-75 à 280 mm - S 512 X.
- Débit : 15ml/minute
- Vitesse d'enregistrement : 1cm/min.
- Eluants : gradients

a) fraction CHCl3 de SESC-EX

1 - CH2Cl2 /CHX (50/50) avec CHX= cyclohexane

2 - MeOH (Backflush)

b) fraction MeOH de SESC-EX

1 - CH2Cl2/MeOH (50/50) 2 - MeOH (Backflush)

Note: Pour chaque échantillon, trois à six injections sont nécessaires pour obtenir des fractions en quantités suffisantes pour les analyses. Ces fractions sont regroupées, évaporées, séchées puis pesées.

ANNEXE 9

SILYLATION DES PHENOLS

Les réactions de silylation sont spécifiquement utilisées (sur des composés présentant des groupements polaires) pour améliorer l'analyse chromatographique (ou spectroscopique) par une augmentation de la sensibilité du détecteur, et par un accroissement de la volatilité d'un échantillon donné.

Nous avons utilisé le mélange ternaire de pyridine ; hexaméthyldisilazane et du triméthylchlorosilane (Pyridine/HMDS:TMCS-4/2/1), selon la réaction :

$$3\ ROH + Me_3SiNHSiMe_3 + Me_3SiCl \xrightarrow{\text{pyridine}} 3\ ROSiMe_3 + NH_4Cl$$

HMDS TMCS dérivés silylés

MODE OPERATOIRE

Dans une fiole de 25 ml, on ajoute à 100mg d'échantillon, 4ml de Pyridine, 2ml HMDS et 1m1 TMCS. Le mélange est soumis aux ultrasons pendant 1 minute puis mis à l'étuve pendant 3 heures à 40°C.

-On ajoute 15 ml d'hexane, puis on lave avec HCl dilué (1/100)puis avec H_2O (pour éliminer le NH_4Cl, la pyridine).

-L'hexane et le solvant en excès sont chassés au rotavapor (40°C sous vide). Le dérivé silylé est récupéré dans $CHC1_3$.

ANNEXE 10

Microscopie Optique et Microscopie Electronique par Transmission

1. APPAREILLAGE.

Pour la MET: utilisation d'un microscope électronique Philips EM 300, équipé d'une platine haute résolution,

la focale de l'objectif : 1,1 mm.

constante d'aberration de sphéricité: Cs= 1,1 mm.

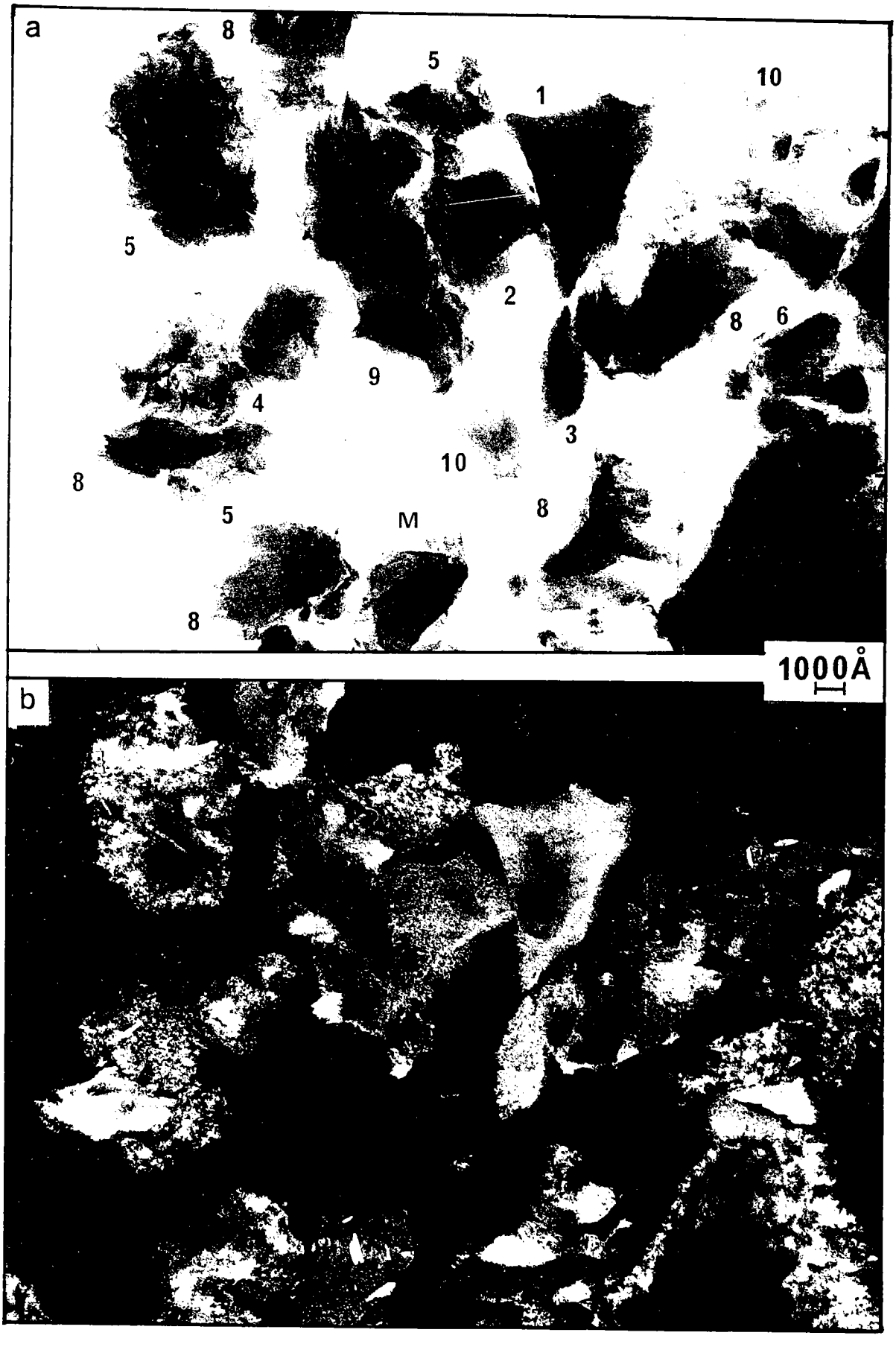
le grandissement du travail est de 23.000 x.

Pour la M.O.: utilisation d' un microscope LEITZ ORTHOPLAN

objectif: x50 à immersion à l'huile .

observation en lumière polarisée avec une lame d'onde.

2. GAMME ETALON utilisé en Microscopie Electronique par Transmission



ANNEXE 11
ANALYSE CENTESIMALE

Appareil : CARLO-ERBA

Gaz vecteur : Helium

Température du four : 1050 °C

Elements analysés : C,H,N par detection chromatographique de CO2,H2O,N2

ANNEXE 12
OSMOMETRIE DE TENSION DE VAPEUR

Appareil : KNAUER

Solvant : Toluène à 37°C ou Pyridine

Liste des figures

Figure	Titre	page
1	Pourcentage de produits de carbonisation haute et basse (% en poids).....	2
2	Modélisation des réactions ayant lieu lors de la pyrolyse.....	3
3	Mécanisme de pyrolyse du charbon selon Juntgen.....	4
4.	Formation de la mésophase au cours du traitement thermique.....	11
5	Structure des QI" selon Qian - type Ovalene	14
6	Structures de QI d'un brai maturé	14
7	Structures de QI d'un brai non maturé	14
8	Masse molaire en nombre des fractions isotropes et anisotropes (mésophase) au cours du processus de croissance à 400 °C	15
9	Influence du transfert d'hydrogène sur la formation des produits carbonés durant la pyrolyse.....	16
10	Variation de ΔQI en fonction du KS.....	19
11	Schéma alkylation et hydrogénation des QI	20
12	Schémas des procédures d'extraction au solvant sélectifs.....	23
13	Teneur en huiles, asphaltènes, carbènes et carboïdes des échantillons étudiés	34
14	Spectres RMN des huiles et asphaltènes de quelques brais.....	36
15	Spectres IR des fractions HS et TS.....	37
16	Schéma de principe de l'extrographie	41
17	Histogrammes de distribution de masse des brais BT polonais et HT N°26...	42
18	Spectres IR des fractions de SESC-EX	43
19	Spectres RMN ^{1}H de quelques fractions d'extrographie.....	44
20	Histogramme de répartition de masses en SESC-EX.....	46
21	Chromatogramme de la fraction F1-brai BT polonais.....	48
22	Chromatogrammes des fractions F1 des brais HT(E120-N°26) et AS	49
23	Chromatogrammes de séparation sur silice des fractions PT 4%	52
24	Chromatogrammes sur phase aminosilane des fractions éluées au CHCl3 (F2) et au MeOH(F3).....	53
25	Histogramme de distribution des masses des différentes classes chimiques obtenues par HPLC sur silice et sur aminosilane.....	54
26	Spectres IR des fractions obtenues après Fractionnement par HPLC sur silice et sur aminosilane.....	54
27	Spectres RMN des fractions obtenues après séparation par HPLC sur silice et sur aminosilane -cas du brai BT	55
28	Spectres RMN des fractions obtenues après séparation par HPLC sur silice et sur aminosilane -cas du brai HT	56

28 Spectres RMN des fractions obtenues après séparation par HPLC sur silice et sur aminosilane -**cas du brai HT** 56

29 Courbe d'étalonnage de la CPG.....58

30 Chromatogramme des sous fractions de (f2-f24-f66 du brai BT et f2-f27 du brai HT)..... 60

31 CPG des fractions globales..... 61

32 Spectre de masse de la fraction f2-HPA obtenues après HPLC sur silice-brai BT..... 64

33 Spectre de masse de la fraction f24- HPA obtenues après HPLC sur aminosilane-brai BT..... 65

34 Spectre de masse de la fraction f24 H-HPA obtenues après HPLC sur aminosilane..... 65

35 Analyse de gaz lors d'un traitement thermique d'un brai 76

36 Application conjointe de la DSC et de l'ATG..... 77

37 Thermogramme de perte de poids en fonction de la température -cas du brai BT polonais..... 78

38 Thermogrammes des brais BT et leurs fractions d'extrographie..... 79

39 Thermogrammes des brais HT et leurs fractions d'extrographie 80

40 Variation du rapport H/C en fonction du % de résidu des brais..... 83

41 Variation du flux thermique en fonction de la température..... 85

42 Courbes de variation de Cp et ΔH en fonction de la température..... 86

43 Courbe de variation de la fluidité des brais en fonction de la température.. 87

44 Schéma du protocole analytique utilisé.....91

45 Schéma du réacteur..... 92

46 Courbe d'évolution de la teneur en HS, TS, THF-S et THF-I de brais en fonction de la température.....94

47 Variation du % de TI en fonction de la température pour les brais et leurs fractions SESC-EX..... 96

48 Spectres IR du brai BT polonais et ses fractions SESC-EX..... 97

49 Spectres IR du brai HT et ses fractions SESC-EX..... 98

50 Spectres IR du brai AS ses fractions SESC-EX 98

51 Variation de ΔTI dans le cas du mélange des fractions F1 avec F2 et F3 du brai BT..... 103

52 Influence de l'addition de la fraction F1au brai BT initial.....105

53 Variation du spectre RMN ^1H en fonction de la température..... 109

54 Variation de l'aromaticité en fonction de la température..... 109

55 Modèle structural de matériau carboné peu évolué.....116

56 Structure d'un matériau très évolué..... 117

57 Courbe de variation de la taille d'OM en fonction du rapport atomique (O/H) du précurseur 117
58 Histogramme de distribution des tailles d'OM des cokes issus du brai BT et ses fractions SESC-EX 24
59 Histogramme de distribution des tailles d'OM des cokes issus du brai HT et ses fractions SESC-EX..... 125
60 Histogramme de distribution des tailles d'OM des cokes issus du brai AS et ses fractions SESC-EX..... 125
61 Microtextures observées en MET..... 127
62 Modèle de la structure d'un "noir de carbone" 29
63 Microtextures observées en M.O 131
64 Carte d'Identité possible d'un brai..... 140
Annexes Gamme étalon utilisée en MET..... 152

Liste des tableaux.

Tableau	Titre	page
1	Différentes utilisations des brais	5
2	Principaux tests de caractérisation des brais dans l'industrie	9
3	Définition des matériaux carbonés	13
4	Teneur en QI et KS des goudrons et brais	18
5	Méthodes de fractionnement primaires de brais	22
6	Méthodes de fractionnement secondaire de brais	24
7	Méthodes de caractérisation struturale des brais	25
8	Origine des brais utilisés	33
9	Caractéristiques des échantillons étudiés	34
10	Bilan de l'extraction aux solvants sélectifs	34
11	Variation de la solubilité des brais en fonction de la nature du solvant	35
12	Bilan pondéral de l'extraction au Soxhlet	38
13	Appplications de l'extrographie aux produits ex-charbon et ex-pétrole	40
14	Rendement de SESC-EX obtenu avec cette gamme de solvant	42
15	Bilan pondéral de la SESC-EX sur les brais HT et BT	45
16	Gradient d'élution pour la chromatographie d'adsorption préparative sur alumine selon Farcassiu	47
17	Gradients d'élution utilisés en SESC-EX	47
18	Identification des structures des fractions F1 par CC	50
19	Quantification des résultats de la CC par zone d'indice de rétention	51
20	Bilan du fractionnement par HPLC sur silice des fraction F1	57
21	Bilan du fractionnement par HPLC sur amino-silanes des fractions F2	57
22	Estimation de pertes de poids des échantillons par ATG	63
23	Répartition des composés par famille des fractions aromatiques HPLC sur silice (f2) et sur aminosilane(f24)	63
24	Analyses élémentaires et masses molaires moyennes de quelques fractions discrètes de SESC-EX	66
25	Caractéristiques analytiques des fractions de SESC-EX.(suite)	67-68
26	Bilan global des % de résidu observés à 950° C pour les brais et leurs fractions SESC-EX correspondantes	81
27	Quantification des pertes de poids à diverses températures	82
28	Variation de- Enthalpie (A) - chaleur spécifique (B) - fluidité des brais (C), en fonction de la température	88

29 Transformation des HS, TS, THF-S et THF-I au cours du traitement thermique dans le cas du brai BT 93

30 Variation du rapport (H/C) atomique et du facteur d'aromaticité (f_a) 101

31 Variation de la teneur en fraction F1 du brai après dopage 104

32 Domaines d'application de la MET et de la M.O 119

33 Nomenclature de description des textures des cokes en microscopie optique 119

34 Caractéristique des échantillons étudiés en analyse microtexturale 122

35 Résultats des analyses microtexturales par MET et par M.O 123

Liste des schémas

1. Caractérisation des brais de pyrolyse du charbon ou du pétrole 70

2. Conclusions des travaux d'Ehrburger et coll. 107

RESUME:

La valorisation des produits issus de la pyrolyse, en particulier des brais, qu'ils soient de haute ou basse température, présente un enjeu économique important et peut-être le point de départ de développement de nouveaux matériaux carbonés.

La connaissance approfondie de la structure chimique et physicochimique des brais d'une part, l'influence de cette structure sur leur comportement au cours des divers traitements destinés à en améliorer la valeur d'usage d'autre part, constituent les objectifs de notre étude.

Nous avons développé la technique de chromatographie par élution séquentielle par extrographie. Appliquée à l'analyse des brais de pyrolyse du charbon (ou du pétrole) avec l'appui complémentaire de la spectroscopie IR, elle permet de déterminer rapidement l'origine d'un brai selon le procédé d'obtention (BT ou HT). D'où son intérêt comme méthode de contrôle sur le plan industriel.

Cette caractérisation repose sur le bilan massique de la séparation d'un brai avec l'appui des méthodes chromatographiques (HPLC sur silice et sur phase greffée aminosilane, chromatographie gazeuse sur colonne capillaire) et spectroscopiques (IR, RMN-^{1}H, spectrométrie de masse).

Les résultats obtenus nous permettent de présenter une méthode d'analyse adaptée à la caractérisation rapide des brais de pyrolyse du charbon et du pétrole.

Quatre familles chimiques ont pu être distinguées. Nous avons montré leur interaction, au cours des divers traitements thermiques à 300-400 et 450°C d'une part, à 1000°C d'autre part, leur influence sur la microtexture des cokes obtenus et le rôle solvolysant ou réticulant de certaines d'entre-elles.

MOTS CLES:

Brais de Pyrolyse
Extrographie
Spectroscopies IR, RMN-^{1}H
Spectrométrie de masse
Chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire
Analyse Thermogravimétrique
Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC)
Analyse microtexturale
- Microscopie Electronique par Transmision
- Microscopie Optique