UNIVERSITÉ DE LORRAINE

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

UNIVERSITE DE METZ

.....

THESE

UNIVERSITE DE METZ
BIBLIOTHEQUE

PRESENTEE POUR L'OBTENTION DU GRADE DE

DOCTEUR

MENTION CHIMIE-MOLECULAIRE

HYDROLIQUEFACTION DU CHARBON - METHODES ANALYTIQUES D'EVALUATION DE L'ACTIVITE CATALYTIQUE.

Par

MOUSTAPHA DIACK

Ingénieur Industriel I.P.C.I

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ

N° inv.	19900185
Cote	S/M3 90/8
Loc	Magasin

Soutenue le 6 juillet 1990
devant la commission d'examen :

Examinateurs :	*Mme* D.CAGNIANT	: *Professeur Emérite Université de METZ*
	MM.	
	M.CAUDE (Rapporteur)	: *Directeur de Recherche (CNRS).*
	G.DJEGA-MARIADASSOU (Rapporteur)	: Professeur, Université de PARIS VI.
	R.GRUBER	: Maître de Conférence, Université de METZ.
	J.C.LAUER	: Directeur du Service Analytique Norsolor-MARIENAU.

Le chercheur, au cours de ses travaux et expériences, doit résoudre un grand nombre de **problèmes** avec les **moyens du bord**, tout en gardant en perspective le **but final**. La difficulté est que le but est une cible mouvante : on part d' une idée préconçue...et celle-ci n'est jamais tout à fait confirmée.

Pr.L.Montagnier.(Pour la Science/145/Novembre 1989)

Metz, le 19 Juin 1990

La partie "remerciements" est souvent difficile à rédiger dans une thèse. Durant cette période formatrice, on rencontre tant de monde, de qualités humaines et scientifiques, qu'il est toujours difficile de se résumer en quelques lignes. Je voudrais malgré tout témoigner ma reconnaissance à toutes ces personnes que j'ai cotoyées.

Quand je suis arrivé au **laboratoire LCO** (LCSO à l'époque), je fus accueilli par **Mme D. Cagniant**, Directrice à l'époque. Je lui dois beaucoup (discussions souvent passionnées, conduisant à une meilleure conception critique, forte volonté de donner à ses chercheurs une bonne formation).

La thèse a été dirigée également par **Monsieur R.Gruber** (le mot pour rire, la disponibilité, des conseils judicieux).

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à l'ensemble des personnes suivantes :

Laboratoire LCO (LCSO) (METZ)

Que **MM. D. Paquer** (Directeur), **P. Faller, G. Kirsch, J.V. Weber, J.C. Wilhelm** y trouvent mes sincères remerciements pour leur encadrement durant toutes ces années passées ensemble. J'associe à mes remerciements **MM. J.L. Mieloszynski, M. Schneider.**

Aux techniciens du laboratoire qui ont contribué d'une façon considérable à la réalisation de ce travail, **Mesdames M. Waniowsky, V. Poddig, C. Terver, C. Lucas** et **G. Guarato.** Je tiens particulièrement à remercier vivement **Mme F. Wunsch** pour son aide et sa patience pour la dactylographie de cette thèse. Que **mes camarades chercheurs** trouvent ici également l'expression de ma reconnaissance pour leur sympathie.

Institut de Recherche sur la Catalyse (IRC-LYON)

A **Monsieur H. Charcosset**, qu'il me soit permis de présenter mes remerciements et amitié pour l'intérêt tout particulier qu'il a porté à ce travail et son aide financière, par le biais du Gréco et des Communautés Européennes.

A Monsieur **R. Bacaud** pour sa collaboration, ses conseils et sa disponibilité qu'il m'a témoigné durant toutes ces années et de la réalisation des différents échantillons étudiés. De même, qu'il me soit permis d'y associer Melles J. Jamond et B. Nickel pour leur amitié.

Laboratoire d'Analyse Norsolor (MARIENAU)

Ce travail a bénéficié de la collaboration de Monsieur J.C.Lauer. Je tiens à le remercier de l'aide qu'il m'a apporté pour la réalisation et l'interprétation de nombreux spectres de masse. Mes remerciements vont également au personnel du laboratoire pour leur convivialité et pour leur sympathie à mon égard.

Laboratoire de Réactivité de Surface et Structure (Université Paris VI)

J'adresse mes vifs remerciements à **Monsieur Djega-Mariadassou** pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail dont il a été rapporteur et pour sa participation à ce jury.

Monsieur D. Brodzky pour son apport considérable dans ce travail (spectrométrie de masse).

Université de NANCY

Mes remerciements s'adressent à **Monsieur Nicole** pour avoir mis à ma disposition son équipement, ainsi qu'à **Madame Epigere** et **Monsieur Tekely** pour leur participation à la réalisation des spectres RMN.

J'ai également pu apprécier l'aide de monsieur Ziegler pour la réalisation de certains spectres de masse.

Monsieur M. Caude, Directeur de Recherche au CNRS, voudra bien accepter mes remerciements pour sa présence dans ce jury et pour avoir accepté d'être "rapporteur" de cette thèse.

Et enfin qu'il me soit permis de remercier, **Monsieur V. Stalone** (Université Libre de Bruxelles) pour son amitié et sa disponibilité, **Monsieur G. Felix** (Université de Bordeaux) pour ses conseils.

Metz, le 17 Juin 1990

Que **mes parents, mes sœurs, frères et cousins** trouvent dans ce mémoire l'aboutissement d'un sacrifice qui m' a longtemps éloigné d'eux. Je tiens à exprimer mes trés sincères remerciements à **J. Bocandè** (et famille) pour sa chaleureuse amitié durant toutes ces années de thèse, à **B.Siéja et famille** également de m'avoir apporté une ambiance de réconfort. A ceux là j'associe tous mes amis: **Momar, Bouba, Danielle, Chantal, Thiouby, Lowitz, Jeannot, Babacar, Melssa** .....

A **Sophie**, mes remerciements pour sa patience et son aide tout au long de ces derniers mois.

A ma mère.

Avant propos

.....

L'un des facteurs le plus important lié au développement des procédés d'hydroliquéfaction du charbon est le rôle joué par les catalyseurs.

Cette question a donné lieu à un nombre considérable de travaux, menés aussi bien sur un plan fondamental, en relation avec l'étude du mécanisme des réactions impliquées dans l'hydroliquéfaction ,que sur celui de la recherche et developpement, axé vers la mise au point de nouveaux procédés industriels et à la valorisation des produits par hydrotraitement.

En effet, la perspective d' un développement futur de l' hydroliquéfaction du charbon est liée à la mise au point de catalyseurs de plus en plus performants (et bon marché), permettant d'assurer la rentabilité des procédés.

Il se pose donc le problème de l'évaluation de l'efficacité des catalyseurs.

Les études que nous avons développées et qui font l'objet de ce mémoire de Doctorat sont axées sur la recherche de critères d'évaluation de l'efficacité de plusieurs catalyseurs selectionnés et utilisés dans différentes conditions d'hydroliquéfaction en continu (autoclaves).

Il est à remarquer que la notion de critères est subjective puisque liée à un aspect particulier de l'utilisation des produits.

Ainsi à titre d'exemple, le critère ne sera pas le même si l' efficacité est liée à la notion de prépondérance de structures légères ou bien à celle de structures hydroaromatiques ou à la diminution de la teneur en hétéroatomes.

Il en résulte que plusieurs critères d'efficacité ont été envisagés, critères non exclusifs mais complémentaires.

Ce travail s'inscrit initialement dans le cadre des thèmes développés par le "Greco hydroconversion et pyrolyse du charbon " et a été poursuivi en collaboration avec l'Institut de Recherche sur la Catalyse (IRC-Lyon) dans le cadre d'un contrat des communautés européennes.

.....

SOMMAIRE

INTRODUCTION

1 Hydroliquéfaction du charbon en 1990, sujet futur ou sujet fossilisé..... 1
2 Perspectives sur la politique charbonnière à moyen et à long termes..... 3
3 Origine et structure du charbon - Relations avec l'hydroliquéfaction..... 5
a) Composition centésimale..... 5
b) La structure du charbon à l'échelle microscopique
- Les macéraux et l'hydroliquéfaction..... 6
c) La structure du charbon à l'échelle moléculaire
- Modélisation - Phase rigide - Phase mobile et hydroliquéfaction..... 7
d) Les matières minérales..... 8

CHAPITRE 1

MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE **10**

Partie A. Hydroliquéfaction du charbon.

I.1 Principes de l'hydroliquéfaction..... 11
I.2 Influence des variables opératoires.....14
1) Le rang du charbon..... 14
2) Temps de réaction (temps de résidence)..... 14
3) La température et la pression.....14
4) L'hydrogène gazeux..... 15
5) Le solvant..... 15
6) Le catalyseur..... 17
6.1 Nature..... 17
6.2 Fonctions..... 17

6.3 Impacts sur les produits d'hydroliquéfaction..... 19
I.3 Procédés d'hydroliquéfaction..... 21
1) Généralités..... 21
2) Procédés d'hydroliquéfaction à deux étapes..... 23
a) Les réactions intervenant dans les deux étapes..... 24
b) Rôle du catalyseur..... 25
c) Exemples de configuration à deux étapes.... 26
d) Résultats comparatifs des procédés à une étape et deux étapes..... 28
3) Autres procédés d'hydroliquéfaction.....29
3.1 Hydroliquéfaction bactériologique..... 29
3.2 Hydroliquéfaction supercritique..... 30

Conclusion partie A. 31
Bibliographie partie A. 32-37

Partie B. Méthodes analytiques.

1 Introduction..... 38
2 Méthodes d'extraction aux solvants selectifs..... 39
3 Méthodes chromatographiques..... 42
3.1 Chromatographie d'adsorption..... 42
3.1.1 Chromatographie par élution séquentielle (SESC)..... 43
3.1.2 Extrographie..... 45
3.2 Chromatographie gazeuse..... 46
3.2 Chromatographie liquide haute performance (HPLC)....49
3.3.1 HPLC sur phases gréffèes..... 50
a) HPLC en phase inverse..... 52
b) HPLC en phase normale..... 52
3.3.2 Chromatographie par perméation de gel (GPC)..... 55
4 Chromatographie de complexation par transfert de charge (CTC)..... 60
4.1 Généralités..... 60

4.2 Séparation des composés hydroaromatiques par complexe de transfert de charge..... 61
4.2.1 Intérêts de la séparation..... 61
4.2.2 Principes de la séparation..... 64
5 Autres méthodes d'évaluation des hydroaromatiques 65
5.1 Méthodes par RMN..... 65
5.2 Méthodes par Spectrométrie de masse..... 66
6 Méthodes de caractérisation..... 67

CHAPITRE 2

EVALUATION DE L'ACTIVITE CATALYTIQUE.

1 - Origine et caractéristiques des échantillons.

1.1 Le charbon..... 76
1.2 Conditions - Appareillages et caractéristiques des échantillons..... 76
1.2.1 Conditions..... 76
1.2.2 Appareillages..... 77
a) Autoclave n°1..... 77
b) Autoclave n°2..... 79
1.3 Le solvant..... 80
1.3.1 Justification de son choix..... 80
1.3.2 Elimination du solvant d'hydroliquéfaction..... 81

2 - Application des méthodes analytiques - Analyse des résultats et discussion

I - Etude du comportement du solvant dans les conditions d'hydroliquéfaction (essai à blanc)..... 86

I.1 Objectifs..... 86
I.2 Résultats de l'analyse..... 87
I.3 Discussion et interprétation des résultats..... 96
1. Série des binaphtyles..... 97
2. Série des benzofluoranthènes..... 97
3.Autres produits..... 98
Conclusion **99**

II - Méthodes de fractionnement des échantillons
II.1 Extrographie..... 100
a) Optimisation..... 100
b) Application aux échantillons..... 104
II.2 Extraction par Ultra-sons (Sonication)..... 106
II.3 Critères d'évaluation des catalyseurs (n°1).....107
Conclusion **108**

III - Analyse des fractions.....109
III.1 Apport de la chromatographie capillaire (GC/CC)..... 109
1. Pourcentages de structures non dosées..... 112
2. Pourcentages de paraffines..... 113
3. Distribution en classes de composés..... 113 (critère n°2)
III.2 Apport du couplage chromatographie capillaire/ spectrométrie de masse (GC/MS)..... 114
1. Résultats..... 114
2. Discussion..... 117
3. Distribution (corrigée) des classes de composés par zone d'indexe..... 117
III.3 Apport de la chromatographie liquide par perméation de gel (GPC) (critère n°3)..... 119
1. Rappels..... 119
2. Application..... 119
3. Résultats et discussion..... 120
Conclusion **122**

IV Analyse des fractions F1 par chromatographie liquide haute performance sur phase greffée aminosilane (HPLC-NH_2) 123

IV.1 Organigramme de la séparation 125

IV.2 Suivi de la qualité des séparations 127

a) HPLC-NH_2 (mode analytique) 127

b) GC/CC 129

c) Spectroscopie IR 133

d) Apport de la GC/MS 134

IV.3 Bilan des séparations 136

IV.4 Analyse des fractions A3 (critère n°4) 136

Conclusion **140**

V - Chromatographie par tranfert de charge sur colonne d'acide picrique (CTC) 141

V.1 Séparation du mélange d'hydrocarbures 142

V.2 Séparation de l'huile anthracénique 144

V.3 Application aux hydroliquéfiats 147

1. Bilan des séparations 147

2. Analyse des fractions Ti (critère n°5) 148

VI - Hydrogénation du benzo (a) et du benzo (e) pyrène. Séparation et caractérisation des produits obtenus par l'emploi successif de : la GC/MS, la CTC et la HPLC-NH_2 couplée à un détecteur à photodiodes 154

Conclusion générale 156

Bibliographie **162**

CHAPITRE 3

ANNEXES.

1. *Publications :*

annexe 1: "Efficiency of sequential elution chromatography-extrography technique for the characterization of hydroliquefaction and pyrolysis products"..... 163

annexe 16: Catalytic hydrogenation of benzo (a) and benzo (e) pyrènes. Analysis of the hydrogenated products by charge transfer chromatography and HPLC on amino bonded phase..... 176

2. *Méthode de calcul des pourcentages d'hydrogéne:* ***annexe 2***... 169

3. *Distillation du 1-MeN :* ***annexe 3***.....169

4. *Méthodes d'extraction aux ultra-sons :* ***annexe 5***..... 171

5. *Méthodes chromatographiques :*

annexe 4: *Mode opératoire de l'extrographie*.....170

annexe 14: *Méthode SARA*.....175

annexe 13: *Mode opératoire de la CTC*.....174

annexe 6: *HPLC-NH2 (mode semi-préparatif)*.....171

annexe 7: *HPLC-NH2 (mode analytique)*.....172

annexe 8: *Chromatographie par perméation de gel*.....172

annexe 9: *Chromatographie capillaire (GC/CC)*.....172

annexe 11: *Couplage GC/MS*.....173

annexe 15: *Analyse élémentaire*.....175

6. *Méthodes spectroscopiques :*

annexe 12: *RMN ^1H*.....174

annexe 10: *IR* 173

Liste des tableaux.....187

Liste des figures.....189

Introduction.

1. Hydroliquéfaction catalytique du charbon en 1990, sujet futur ou sujet fossilisé.

(pages 1-2)

2. Perspectives sur la politique charbonnière à moyen et à long termes.

(pages 3-4)

3. Origine et structure du charbon - Relation avec l'hydroliquéfaction.

(pages 5-9)

Introduction

1. Hydroliquéfaction catalytique du charbon en 1990, sujet futur ou sujet fossilisé.

La politique charbonnière, tant sur le plan mondial que sur le plan national, a suivi une évolution fluctuante au cours de la dernière décennie, évolution que nous décomposerons en trois périodes.

D'abord ***une situation euphorique*** consécutive aux deux chocs pétroliers qui a engendré le développement de nouveaux projets de valorisation soit par gazéification, soit par hydroliquéfaction. Ces projets, généralement motivés par l'ambition de substituer un "fuel charbonnier" au "fuel pétrolier", ont à leur tour entrainé un regain d'intérêt sur le plan de la recherche fondamentale dans les domaines de la connaissance du charbon et de sa conversion, domaines tombés en désuétude depuis le développement de la Pétrochimie. Ce fut pour le CNRS l'origine de **la création du GRECO "Hydroconversion du charbon" (1981-85)**.

La progressive stabilisation des prix des bruts pétroliers et de leur approvisionnement, jointe à la politique menée sur le plan des économies d'énergie, a conduit à ***une période de stagnation***. Si au niveau fondamental les recherches ont continué sur leur lancée, s'élargissant d'ailleurs vers la voie de la pyrolyse (**création du deuxième GRECO "Hydroconversion et Pyrolyse du charbon" (1985-89)**), les opérations de Recherche et Développement sur le plan industriel ont été limitées à quelques procédés pilotes (ex. : H-Coal aux USA) qui n'ont pas eu le temps de démontrer leur compétitivité avant l'avènement de la troisième période, tandis que nombre d'autres sont restés à l'état de projets.

La troisième période ou ***période de déclin*** conduit à la situation actuelle où, à quelques exceptions près (cf p.21), tous les projets pilotes sont arrêtés au plan mondial et plus particulièrement au plan européen.

Quant aux recherches fondamentales, en dehors de la

carbonisation, elles sont limitées à un état de veille technologique.

La question peut donc se poser, compte tenu de cette évolution, de **l'intérêt de présenter en 1990 un travail de recherche consacré à l'hydroliquéfaction catalytique du charbon.**

Il convient de souligner au préalable que la recherche universitaire s'accomode mal d'orientations "en coups de boutoir". Le développement d'un travail de Doctorat, planifié sur une période minimum de trois ans et conduit dans le cadre de recherches interdisciplinaires (GRECO), avec participation à un programme soutenu par des Communautés Européennes, ne peut suivre les aléas de conditions économiques variables et imprévisibles.

Indépendemment de ces constatations de faits, d'une façon générale, les résultats acquis tant du point de vue fondamental que technologique, constituent une base de données immédiatement valorisables lors d'un futur "renouveau du charbon".

Ce renouveau, utopique à court terme, est considéré quasi unanimement comme inéluctable à moyen et long termes pour les raisons énumérées dans le chapitre suivant.

Enfin, la réalisation de ce travail a conduit au développement de méthodes analytiques adaptables à l'étude de mélanges complexes quelles que soient leurs origines.

2. Perspectives sur la politique charbonnière à moyen et à long termeS.

A moyen terme la situation énergétique mondiale reste incertaine compte tenu des évolutions opposées des sources de production d'une part et de la consommation d'autre part.

En effet, malgré les efforts déployés depuis le dernier choc pétrolier (1979), il ne s'est pas produit de miracle : du côté de l'accroissement des ressources, les estimations des réserves mondiales d'hydrocarbures (Pétrole, Gaz naturel), ne couvrent les besoins prévisibles que pour quelques décennies (**1**) ; les réserves de pétrole à faible coût d'exploitation continuent à être concentrées principalement dans une seule région du globe, le Moyen Orient ; la filière nucléaire ne s'est pas banalisée et conserve son image de technologie lourde impliquant un système de gestion contraignante et posant de nombreux problèmes sur le plan de l'environnement ; les énergies renouvelables (hydraulique, solaire, éolienne), de mise en oeuvre souvent coûteuse, demeurent limitées à un usage ponctuel.

Malgré cette situation, la consommation mondiale d'énergie ne cesse d'augmenter à un rythme soutenu. La croissance de la consommation des pays industrialisés, ralentie à la suite des différents chocs pétroliers, semble repartir. La poursuite de la progression des consommations paraît également inscrite dans l'accroissement des populations des pays en voie de développement et dans l'évolution de leurs économies et de leur mode de vie (figure 1) (**1**). Dans ce contexte difficile, il apparaît que le système énergétique mondial devra continuer à s'appuyer sur l'ensemble des réserves d'énergie fossile.

Le charbon, le plus abondant (10 à 50 fois les réserves de pétrole et gaz naturel) et le mieux réparti des combustibles fossiles, fournit actuellement le tiers de la consommation mondiale d'énergie primaire (**1**). Les progrès de la technologie dans le domaine de l'extraction et de la manutention ont contribué à rendre son utilisation plus aisée.

Ces améliorations ainsi que les innovations dans le domaine des réactions de conversion, tendent à faire du charbon une matière première pour l'approvisionnement énergétique du futur.

En particulier le charbon est considéré à long termes, comme devant pallier l'épuisement des gisements pétroliers et assurer la relève pour une durée minimum de 200 ans, l'estimation des ressources planétaires exploitables étant loin d'être totalement connue.

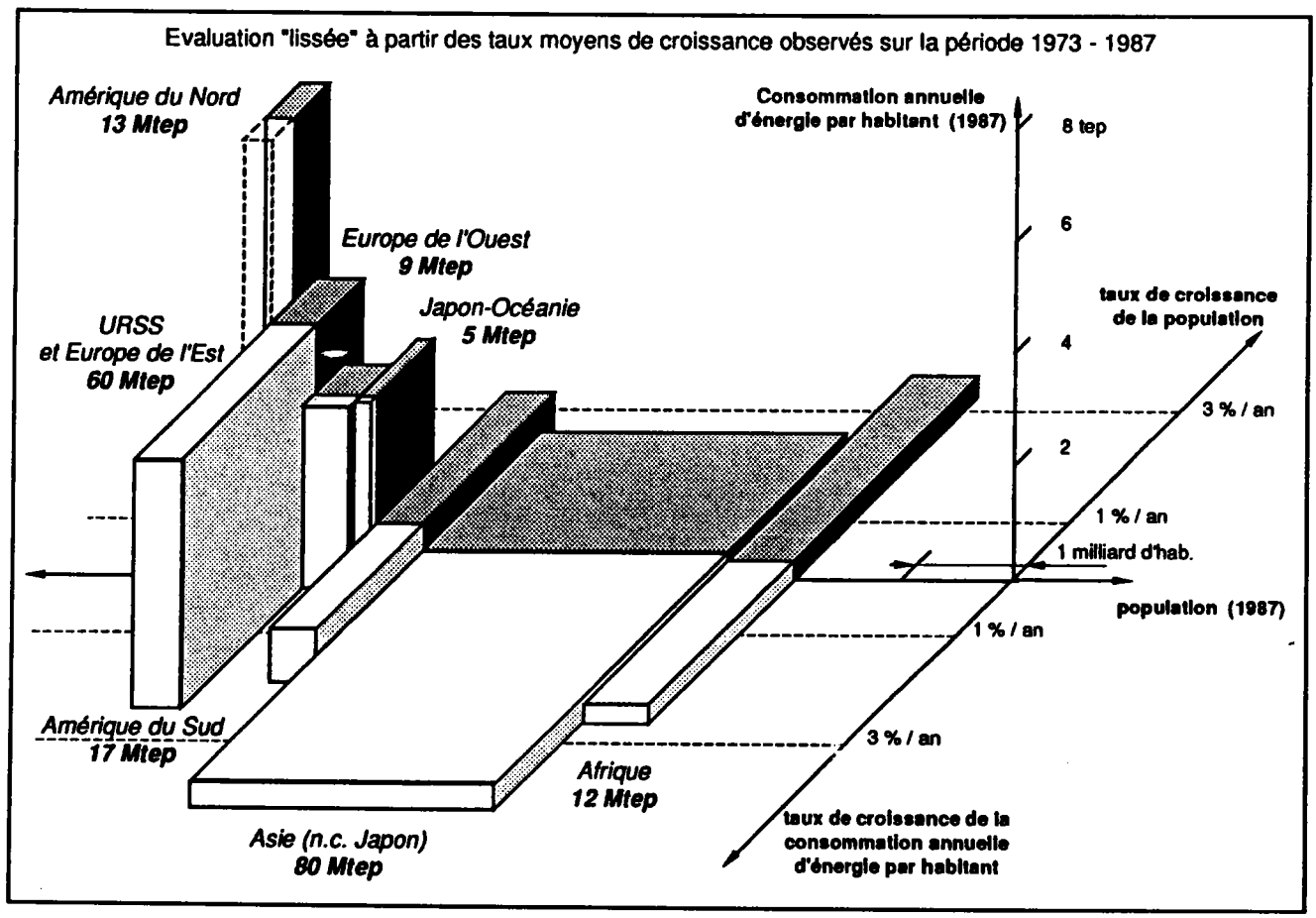


Figure 1. Accroissement annuel de la consommation d'énergie, par grandes régions. tep = tonne équivalent pétrole = 1,460t.charbon (selon **1**)

3. Origine et structure du charbon - Relations avec l'hydroliquéfaction

Le processus bien connu de formation du charbon est rappelé figure 2 (**2**). Il n'est pas surprenant de retrouver trace de l'origine principalement végétale, tant dans **la composition élémentaire que dans la structure** du charbon envisagée, aussi bien à **l'échelle microscopique qu'à l'échelle moléculaire**.

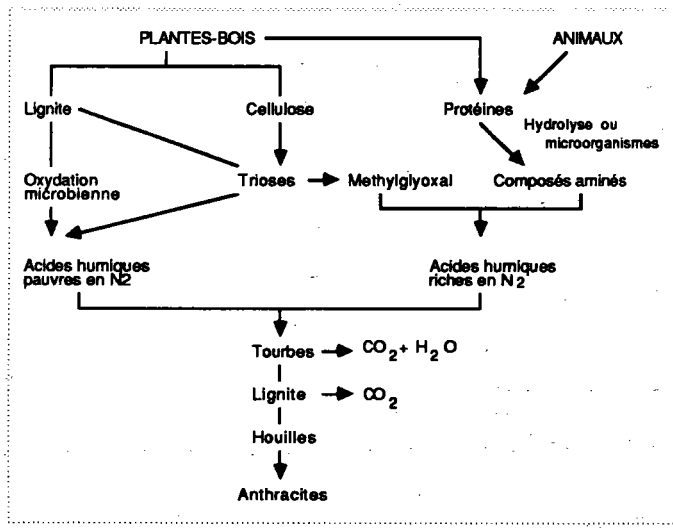


Figure 2. Processus de formation du charbon (selon **2**)

A ceci il convient d'ajouter l'apport de **matières minérales** sédimentaires au cours du long processus de la houillification.

Ces différents paramètres, liés à l'origine du charbon, interviennent à des titres divers dans le processus d'hydroliquéfaction.

a) La composition centésimale

Les principaux éléments constitutifs des végétaux : carbone, hydrogène, oxygène, azote, se retrouvent dans le charbon. Le tableau 1 en donne l'évolution au cours de la houillification quand on passe du bois à l'anthracite (la teneur en carbone constituant un paramètre de rang). C'est dans la catégorie des "houilles" que l'on trouve les charbons les mieux adaptés à l'hydroliquéfaction.

Dans l'optique d'une utilisation du charbon comme substitut d'un carburant pétrolier, **l'évolution du rapport H/C (atomique) quand on passe du charbon ("houille") à l'essence (cf tableau 2) montre la nécessité d'un apport d'hydrogène, ce qui est le propre même de l'hydroliquéfaction.**

Si on dispose de peu d'informations sur la nature de l'azote, on peut penser que cet élément est présent principalement dans des systèmes hétérocycliques condensés (se reporter ci-après à la structure moléculaire du charbon) qui se retrouveront sous forme de structures plus ou moins complexes dans les produits de l'hydroliquéfaction. Ces substances, dans l'éventualité d'une exploitation industrielle du processus, pourront poser problème sur le plan de la toxicité (propriétés carcinogènes).

Tableau 1. Evolution des % C, H, O, N du bois à l'anthracite.

Elements	Bois	Tourbes	Lignites	Houilles	Anthracites
C %	50	55/60	65/75	80/90	90/95
H %	7	5/6	5	5	2/5
O %	40	30/38	25	5/10	2/3
N %	3	2	2	1	0

Tableau 2. Evolution des rapports H/C du charbon au pétrole.

	Charbon	Tourbe	Sables asphaltiques	Schistes bitumineux - Pétrole lourd	Pétrole léger	Essences
H/C atomique	0.8	1.1	1.5	1.6	1.9	2.0

b) la structure du charbon à l'échelle microscopique

- les macéraux et l'hydroliquéfaction

On peut identifier, **à l'échelle microscopique**, des fragments originaires des plantes fossilisées. Leurs aspects caractéristiques a conduit à définir trois classes principales de macéraux :

- **la vitrinite** qui provient des résidus du bois est le macéral majoritaire dans les charbons de l'hemisphère nord (65 à 85%).
- **l'exinite** qui provient des algues, des cuticules des plantes, des résines, des spores ou du pollen.

- **l'inertinite** dont l'origine est encore débattue, proviendrait d'un début de carbonisation.Sa concentration est particulièrement élevée dans les charbons de l'hémisphère sud.

L'analyse macérale est fondamentale, l'aptitude d'un charbon à la liquéfaction étant fonction des proportions relatives et de la qualité de ses macéraux. De très nombreuses études ont été développées sur ce sujet notamment en ce qui concerne la séparation des macéraux et leur comportement en hydroliquéfaction. Cet aspect du problème n'entrant pas dans le cadre de notre étude, nous citerons seulement "les travaux de pionniers" de Winans et al. (**3**).

c) la structure du charbon à l'échelle moléculaire - Modèlisation - Phase rigide, phase mobile et hydroliquéfaction

A l'échelle moléculaire, le charbon est constitué principalement de composés organiques, dont l'organisation dans la "macromolécule" charbon a donné lieu à plusieurs hypothèses successives, au fur et à mesure de l'affinement des méthodes d'analyse.

Aux premières hypothèses (**4**) de Dryden et Van Krevelen, attribuant respectivement au charbon une structure de type micellaire ou une structure polymérique, au sein de laquelle se trouvent piégés les oligomères, a succédé la notion de composés macromoléculaires fortement réticulés (**5**). Ce réseau serait constitué de systèmes aromatiques (2 à 5 noyaux) à côté de systèmes hydroaromatiques, hétérocycliques et de chaînes alkyles souvent réduites à de simples groupes méthyles. Ces différents agrégats seraient maintenus entre eux par des liaisons de faible énergie (liaison hydrogène, interaction π-π entre noyaux aromatiques).

Cette hypothèse est à l'origine de plusieurs modèles de structures dont le modèle aromatique/hydroaromatique de Wiser (**6**) est le plus répandu (figure.3). Sans prétendre représenter la structure réelle du charbon, ce modèle donne une visualisation des types de structures probables, des types de liaison qui les relient et permet de prévoir les points de rupture lors des traitements thermiques qui interviennent dans tous les processus de valorisation du charbon (pyrolyse, liquéfaction).

Le développement des techniques de RMN ^{1}H et ^{13}C, et des analyses basées sur la spectrométrie de masse (Py-SM), conduisent actuellement à considérer le charbon comme étant constitué de deux composants : **une phase rigide** que l'on peut visualiser sous la forme imaginée par Wiser et au sein de laquelle seraient "piégées" des molécules de taille relativement petites et dont une partie serait extractible par des solvants organiques (**phase mobile**). Les termes de **phase rigide** et **phase mobile** utilisés pour qualifier ces deux composantes ont pour origine les études de RMN ^{1}H mettant en évidence deux types de protons selon leur temps de relaxation. L'ensemble des travaux paru sur cette question a fait l'objet de deux mises au point récentes (**7, 8**).

L'hypothèse d'une composante mobile, plus riche en hydrogène et plus aliphatique que la matrice rigide, est confortée par les expériences d'hydroliquéfaction réalisées sans solvant (**9, 10**). Elles mettent en évidence le rôle joué par les liquides mobiles dans le charbon et libérés par un traitement thermique modéré (350°C).

Cette phase mobile constituerait 5 à 15 % de la matière organique du charbon (**10**) voire 35 à 45% pour des charbons bitumineux très volatils (**7, 11**) , ces valeurs dépendant des charbons et des conditions d'extraction.

Il est à noter que le modèle présenté par Schinn (**12**) rend compte de cette structure du charbon à deux composantes (figure 4).

d) la matière minérale

La teneur en matière minérale des charbons, généralement comprise entre 7-8%, peut aller jusqu'à 35% pour des charbons peu évolués. Elle est principalement constituée d'aluminosilicates, de carbonates, de sulfures et de phosphates (**13**). Le rôle de ces matières minérales est certainement important par leurs effets catalytiques dans les processus d'hydroliquéfaction, notamment en ce qui concerne la pyrite. L'effet de la matière minérale peut d'ailleurs être négatif (p.26), correspondant à une désactivation des catalyseurs ajoutés.

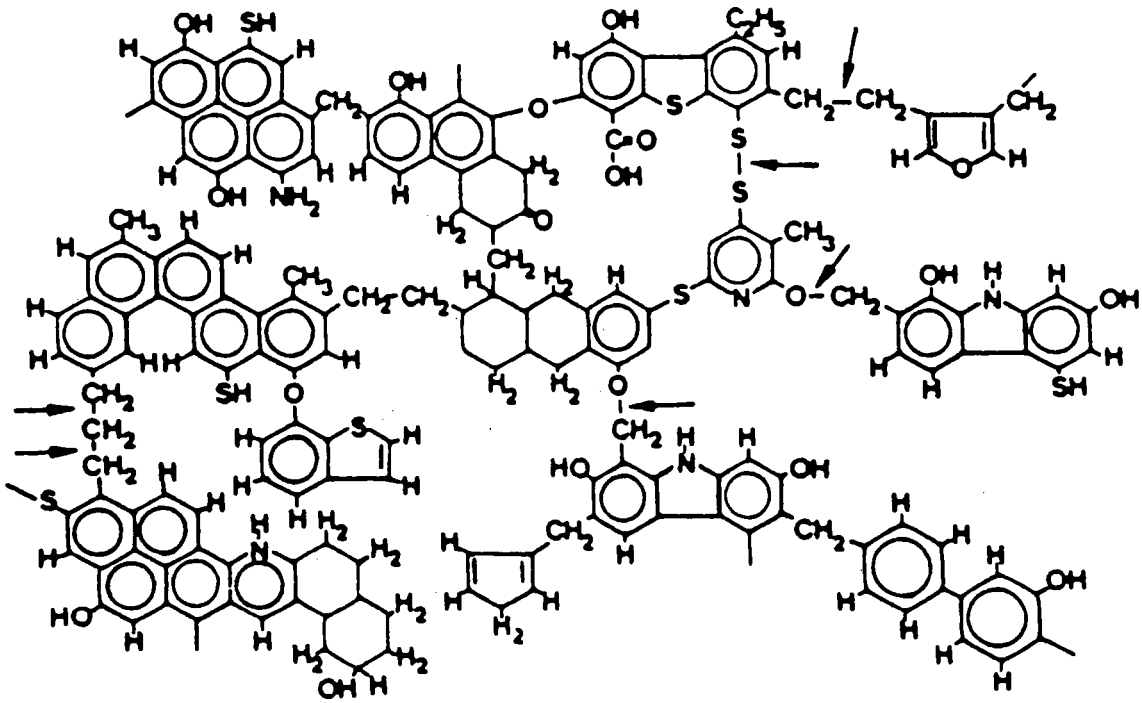


Figure 3. Modèle aromatique/hydroaromatique de Wiser (6)

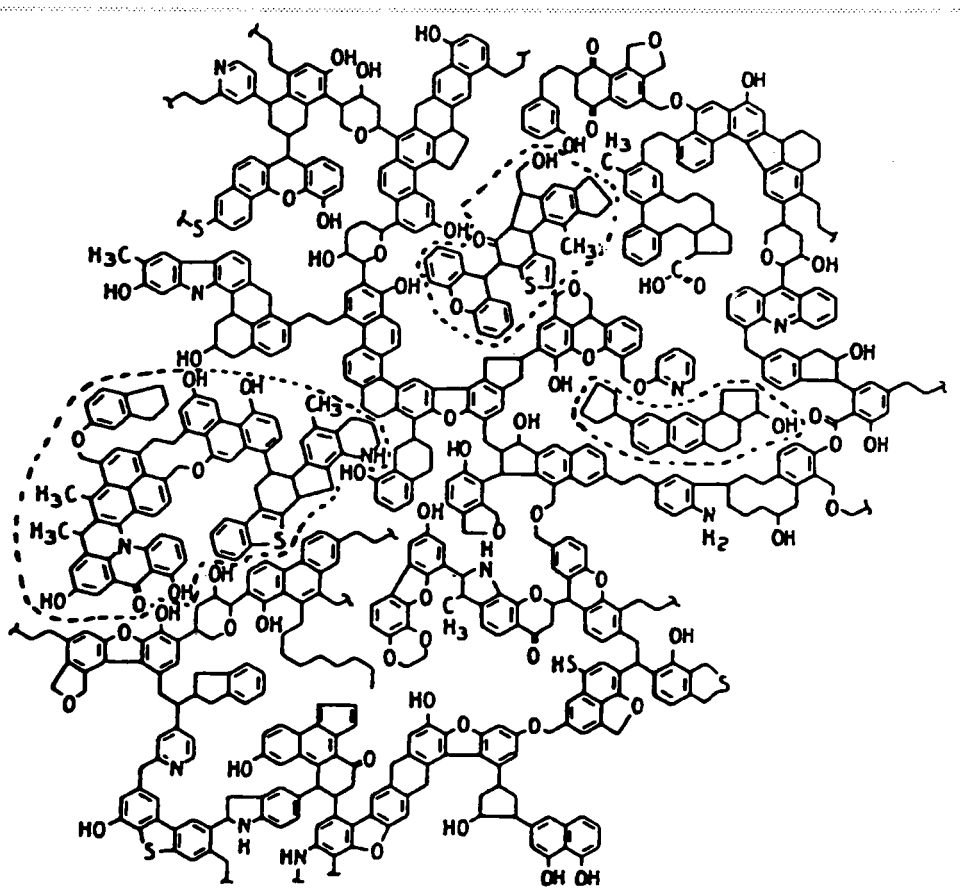


Figure 4. Modèle de Schinn (tenant compte du concept de phase mobile) (12)

Chapitre 1

Mise au point bibliographique.

Partie A. Hydroliquéfaction du charbon.

(Pages 10-31)

(Bibliographie. pages 32-37)

Partie B. Méthodes analytiques

(Pages 38-69)

(Bibliographie. pages 70-75)

CHAPITRE 1

Partie A.

Hydroliquéfaction du charbon.

La figure 5 a pour simple objet de situer l'hydroliquéfaction par rapport à l'ensemble des traitements valorisants des charbons.Rappelons que l'utilisation principale du charbon à l'échelle mondiale réside dans sa combustion directe (40% de la demande énergétique mondiale).

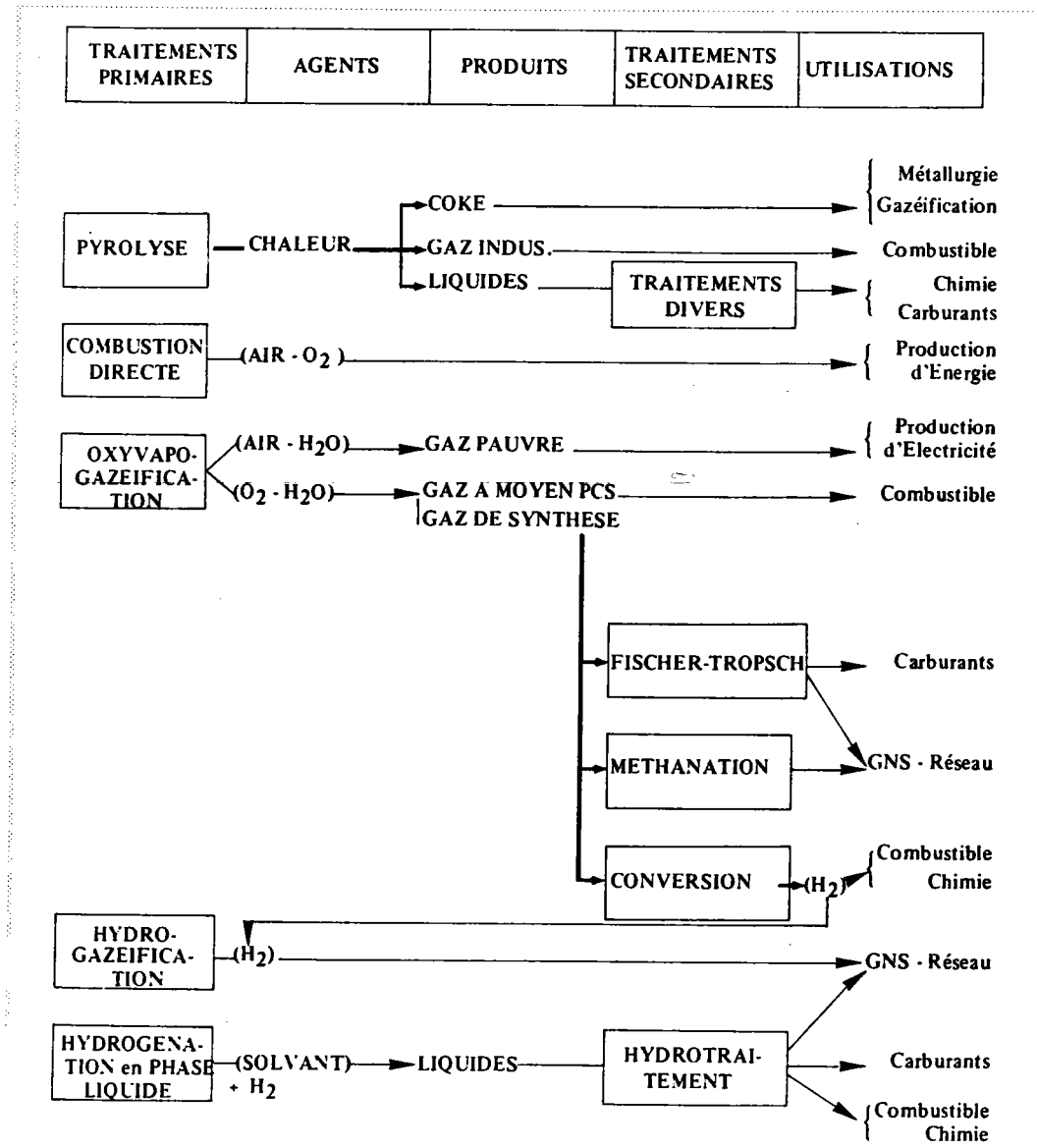


Figure 5. traitements valorisants des charbons (selon **14**).

Les deux autres voies actuellement exploitées à l'échelle industrielle sont celles de la pyrolyse et du procédé Fischer Tropsch (en Afrique du sud).

Dans le cadre de notre sujet, nous développerons successivement les points suivants :

I.1 Principes de l'hydroliquéfaction.

I.2 Influence des variables opératoires

I.3 Procédés d'hydroliquéfaction.

I.1 Principes de l'hydroliquéfaction

Nous considérons ici des réactions conduites au stade laboratoire en discontinu (autoclaves).

Schwager et al. (**15**) décrivent l'hydroliquéfaction comme un processus thermochimique, produisant un liquide qui contient généralement une variété de produits désirables et non désirables.

La composante désirable (huiles) est constituée de paraffines, d'hydrocarbures polycycliques aromatiques et d'hydroaromatiques de faibles masses moléculaires. Les structures indésirables sont les préasphaltènes et asphaltènes constituées essentiellement d'hydrocarbures polyaromatiques condensés avec une forte teneur en hétéroatomes.

Nous rappelons à ce propos figure 6 (**16**), la classification bien connue des produits charbonniers (et pétroliers) telle qu'elle résulte des processus de solubilisation dans les solvants.

On peut distinguer plusieurs étapes dans le processus thermochimique en fonction de la température.

1ère étape : en dessous de 350°C.

Il y a début de dépolymérisation du charbon avec participation de la phase mobile . Selon les auteurs cette phase s'accompagne ou non de transformations chimiques.Le rang du charbon constitue également un facteur essentiel durant ce processus.

Pour certains, cette étape se fait sans transformation chimique (**17**) avec des taux de conversions[1] pouvant atteindre 40% de la

(1) pourcentage de produits solubilisés dans un solvant donné.

matière organique du charbon et conduisant essentiellement à des préasphaltènes (**18**). Selon d'autres (**19,20**), cette phase serait caractérisée plutôt par des réactions d'éliminations d'hétéroatomes, d'où l'intérêt de la préliquéfaction (**21**), pour atténuer les phénomènes de désactivation des catalyseurs à haute température (**22**).

2éme étape : entre 350°C et 450°C.

Au cours de cette étape, il y a rupture des chaînes aliphatiques, élimination d'hétéroatomes, production importante de radicaux libres, précurseurs des structures de faibles masses moléculaires après stabilisation par l'hydrogène provenant du solvant donneur ou de la phase gaz.

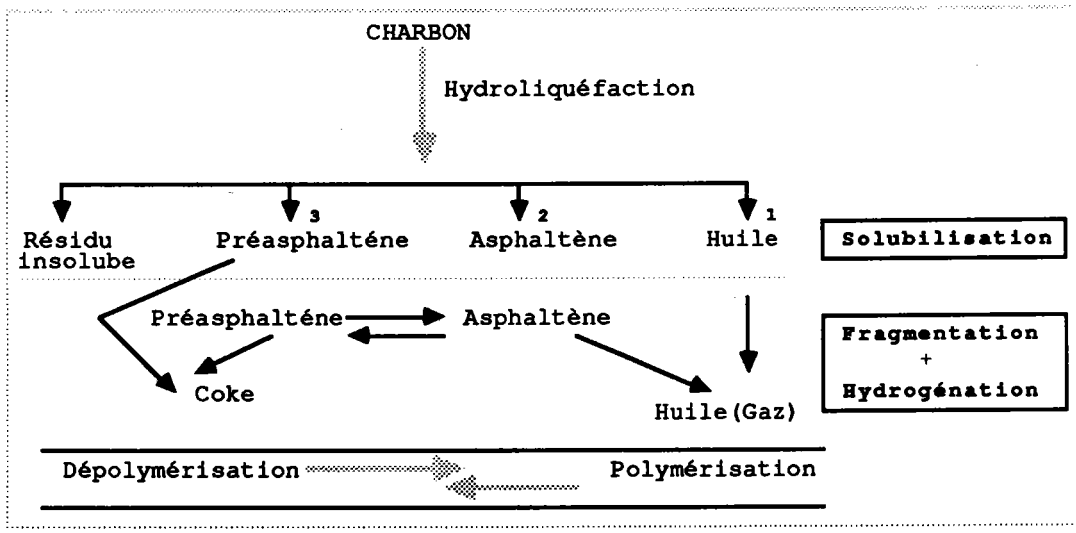
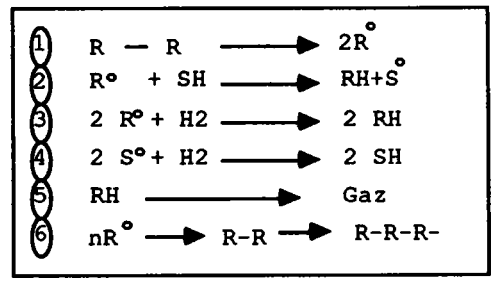


Figure 6. Hydroliquéfaction du charbon (selon **16**).(1) hexane soluble. (2) hexane insoluble, toluène soluble. (3) toluène insoluble, tétrahydrofuranne soluble.

La formation des huiles, asphaltènes et préasphaltènes, est la résultante de processus très complexes et il serait illusoire de vouloir écrire tous les mécanismes réactionnels pour aboutir à une loi cinétique.

Stenberg et al. (**23**) proposent un schéma d'ensemble, représenté par la série des 6 équations suivantes intervenant entre 300 et 450°C :



Les molécules de charbon R-R donnent spontanément des radicaux libres R· (équation 1) qui peuvent à leur tour intervenir diversement :

- stabilisation par le solvant donneur SH ou l'hydrogène gazeux (équation 2,3) pour produire des huiles et des asphaltènes.
- le solvant déshydrogéné S° (ou aromatisé) est hydrogéné (équation 4), ce qui assure la continuité du processus.

Par ailleurs l'augmentation de la température provoque une formation indésirable de gaz (équation 5).

- recombinaison pour donner des structures préasphalténiques de masses moléculaires élevées ou du coke (équation 6).

Les pourcentages de conversion totaux (Huiles + Asphaltènes + Préasphaltènes), la qualité des produits (Huile/Asphaltène) et les coûts des procédés dépendent de la cinétique des différentes réactions mises en jeu (1 à 6). Les résultats de travaux actuels montrent que ces cinétiques dépendent elles-mêmes essentiellement des variables opératoires telles que la température, la pression d'hydrogène, le solvant utilisé, les catalyseurs et les procédés .

I.2 INFLUENCE DES VARIABLES OPERATOIRES

1. Rang du charbon

La réactivité des charbons en hydroliquéfaction catalytique dépend avant tout de leurs rangs. Les travaux de Whitehurst et al. (**24**) ont montré que les charbons de haut rang (% C > 88) sont très peu réactifs comparativement aux charbons de bas rang (% C << 80). Selon ces auteurs les charbons de rang intermédiaire seraient plus aptes à l'hydroliquéfaction .

2. Temps de réaction (temps de résidence)

L'étude de l'influence des temps de réaction sur les produits d'hydroliquéfaction est difficilement accessible. Le paramètre dépend également des caractéristiques thermodynamiques du réacteur (vitesse de chauffe, vitesse de refroidissement) comme l'a souligné récemment J.R. Kershaw (**25**).

Selon Derbyshire et al. (**26**) à temps de réaction court (2 min), la composition des produits obtenus est proche de celle du charbon de départ. Mais à temps de réaction long, tous les charbons tendent à donner des liquides dont la composition est dictée par les conditions opératoires (température, pression d'hydrogène, nature du solvant et des catalyseurs employés). Ouchi et al.(**27**), Inone et al.(**28**) ont montré l'effet du temps de réaction sur la nature des produits d'hydroliquéfaction d'un charbon japonais en présence de boue rouge. Un temps de réaction long (60 min. à 450°C), augmente d'une part l'aromaticité et diminue par ailleurs la masse molaire moyenne des huiles et des asphaltènes par rapport aux essais à temps de réaction court.

3. La température et la pression

L'augmentation de la température et de la pression favorisent généralement l'augmentation des rendements en liquide, gaz, ainsi que l'élimination des hétéroatomes (**29**).

On n'opère cependant guère au delà de 450°C en raison de la formation importante de coke et de la forte production de gaz.

Les effets de ces paramètres sont largement discutés dans la littérature (**30-33**).

4. L'hydrogène gazeux

L'hydrogène gazeux joue un rôle essentiel. Il intervient dans la dépolymérisation du charbon par l'hydrogénolyse directe (**34-36**). Cette réaction est favorisée par la présence de catalyseurs très actifs quel que soit le solvant (donneur tel la tétraline (T), non donneur tel le 1-Methyl naphtalène (1-MeN)). En absence totale de catalyseurs ou en présence de catalyseurs peu actifs, la consommation d'hydrogène se fait essentiellement à partir des donneurs d'hydrogène présent dans le milieu (solvant, ou composés hydroaromatiques du charbon).

A ce titre, le rapport :

H2 transféré de la phase gazeuse/H2 transféré du solvant est un bon critère d'évaluation de l'efficacité des catalyseurs (**37-40**). Ainsi à 350°C le catalyseur influe principalement sur la valeur de ce rapport. Par contre à plus haute température (400-450°C) par suite de la génération massive de radicaux libres par thermolyse, l'action catalytique s'efface devant celle de la température et le rapport précédent devient peu significatif .

Vernon (**41**) a par ailleurs montré, en employant le dibenzyl éther comme modèle du charbon, l'intervention de l'hydrogène gazeux (en milieu tétraline et en absence de catalyseur) dans les processus de stabilisation des radicaux et d'hydrogénolyse (déalkylation).

5. Le solvant

Comment intervient le solvant dans les processus de l'hydroliquéfaction catalytique ? quelle est son influence sur la nature des produits générés ?. La réponse à ces questions est difficile.

Néanmoins, d'après le concept classique de la liquéfaction, le solvant participerait à la stabilisation des radicaux libres générés par thermolyse des liaisons chimiques (**42-44**) (cf équation 2 p.13).

Kershaw et al. (**45**) ont comparé les résultats de l'hydroliquéfaction d'un charbon bitumineux en présence de solvant

donneur (tétraline), non donneur (décaline) et en absence de solvant. Leurs résultats à 400°C et 450°C sont repris tableau 3.

Tableau 3.Comparaison des résultats d'essais d'hydroliquéfaction d'un charbon bitumineux en présence et en absence de solvant (PH_2= 10.3 MPa, catalyseur = $SnCl_2$, temps de séjour = 1heure). a : Toluène soluble + gaz b : gaz + coupe légère (selon **45**).

Temperature	450°C			400°C		
Solvent	Tetralin	Decalin	None	Tetralin	Decalin	None
Conversion[a](wt% daf coal)	97	92	68	84	81	72
Gas[b](wt% daf coal)	38	36	49	16	15	21
oil(wt% daf coal)	34	33	15	24	28	25
H/C	1.11	1.15	1.01	1.18	1.14	1.12
Aromatic C (%)	56	57	67	50	50	52
Aromatic H (%)	26	25	39	17	16	23
Mol.wt.	282	289	242	382	385	363
Asphaltene(wt% daf coal)						
H/C	0.88	0.89	0.75	0.97	0.97	0.86
Aromatic C (%)	75	73	82	66	65	69
Aromatic H (%)	36	33	51	23	23	27
Mol.wt.	550	569	568	794	751	748

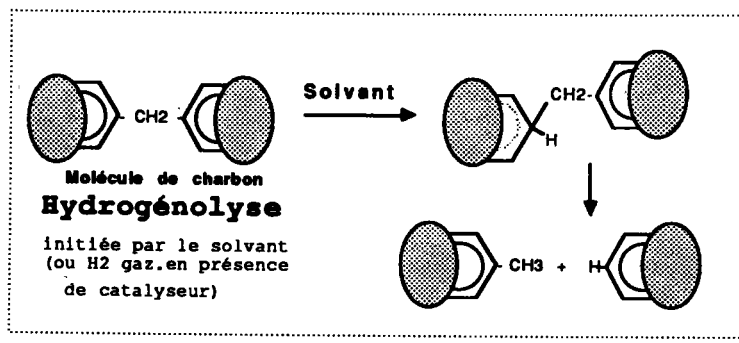
Aucune différence significative n'est observée entre les essais en présence de tétraline et les essais en présence de décaline, quelles que soient les températures utilisées. Le solvant non donneur jouerait un simple rôle d'agent de dispersion et de solvatation.Il faciliterait ainsi la diffusion, aussi bien des composés hydroaromatiques (générés par le procédé) vers les radicaux libres que celle de l'hydrogène gazeux nécessaire à la rehydrogénation de ces composés. Ces différents effets combinés expliqueraient l'influence non perceptible du solvant donneur, par rapport à celle du solvant non donneur, sur les pourcentages de conversion globaux et la nature des produits.

Les essais sans solvant sont caractérisés par une forte production de gaz, un rapport H/C faible et un taux de conversion également faible.

Keogh et al. (**46**) ont comparé par ailleurs l'hydroliquéfaction (temps = 15 minutes, t = 385°C) d'un charbon bitumineux en présence de Tétraline (T) (solvant donneur) ou de méthyl-1 naphtalène (1-MeN) (solvant non donneur) et en présence ou en absence d'hydrogène. Les résultats ne montrent aucune différence significative sur les pourcentages de conversion (toluène soluble) aussi bien en présence qu'en absence d'hydrogène dans le cas de la tétraline.

Par ailleurs, les pourcentages de conversion en présence d'hydrogène sont similaires dans les 2 cas (T et 1-MeN), ce qui semblent montrer qu'en présence d'hydrogène le 1-MeN est un solvant aussi apte que T dans le processus de transfert d'hydrogène.Les pourcentages de conversion relevés avec 1-MeN sont par contre doublés comparativement à l'essai en absence d'hydrogène : le solvant non donneur jouerait un rôle de transfert de l'hydrogène gazeux via des structures hydroaromatiques.

Des travaux sur des produits modèles ont montré également que les solvants donneurs (ou composés hydroaromatiques) interviennent directement dans l'hydrogénolyse de certaines liaisons fortes du charbon (**47,48**), probablement selon le processus suivant (**49**) :



6. Le catalyseur

Pour un développement futur, il semble évident que l'application éventuelle du procédé d'hydroliquéfaction de façon rentable soit liée à la mise au point d'excellents catalyseurs.En effet ceux ci doivent permettre de réduire le coût des investissements par une augmentation de la sélectivité, et de diminuer la sévérité des opérations (température, pression) ainsi que la consommation d'hydrogène.

Selon Weisz (**50**), cette dernière représente 20 à 40% du coût des procédés actuels.

6.1 Nature du catalyseur

Plusieurs formules catalytiques ont été utilisées en hydroliquéfaction. On peut les diviser en 2 grands groupes:

- Matière minérale (cf p.8)

La phase active semble provenir essentiellement de la pyrite (**51,53**).

- Catalyseurs ajoutés

Les promoteurs sont le plus souvent des oxydes de métaux actifs (Co, Ni, Mo, W, Fe) déposés ou non sur des supports (catalyseurs hydrogénants), ou des halogénures métalliques ($ZnCl_2$, $SnCl_2$) qui opèrent par un mécanisme ionique (catalyseurs hydrocraquants) (**54**).

A l'état actuel des recherches, les modes d'action des catalyseurs sont encore très discutés. Si tous les auteurs s'accordent sur l'importance du soufre (soufre élémentaire ou H_2S) sur leurs activités, les mécanismes mis en jeu sont loin d'être connus. Thomas et al (**55**) ont montré que l'ajout de 5% de pyrite donne les mêmes résultats qu'une élévation de température de réaction de 20K.

D'aprés Lambert et al (**56**), toutes les espèces qui contiennent du fer sont transformées en pyrothite (en présence de soufre) durant l'hydroliquéfaction. L'influence du soufre et les avis controversés sur le rôle de H_2S sont par ailleurs bien discutés dans la littérature (**17,54**).

6.2 Fonctions du catalyseur

Le catalyseur semble avoir 4 fonctions essentielles :

- diminuer la sévérité des conditions de réactions.
- régénérer le solvant par réhydrogénation de la contrepartie aromatique formée lors de la stabilisation des radicaux (fonction hydrogénante) (**57**).
- accélérer la rupture des liaisons fortes du charbon par hydrogénolyse (hydrocraquage). Quand le catalyseur est le centre de transfert de l'hydrogène, on parle d'effet"Spill-Over"(**58,59**).

- l'élimination des hétéroatomes (**60**) par décomposition des composés organiques azotés, soufrés et oxygénés du charbon.On parle dans ces cas d'hydrodéazotation (**HDN**)(**61**), d'hydrodésulfuration(**HDS**) (**61-63**) ou d'hydrodéoxygénation (**HDO**) (**64**).

6.3 Impacts de la catalyse sur les produits d'hydroliquéfaction

L'emploi d'un catalyseur augmente les pourcentages de conversion en produits valorisables (huile, asphaltène) comme le soulignent les résultats des travaux actuels.Mais peu de travaux relatent de l'effet des catalyseurs sur les compositions structurales des produits obtenus. Des études récentes (tableau 4) (**65**) ont abordé cet aspect, en comparant, les produits d'hydroliquéfaction de différents charbons bitumineux, en présence et en absence de catalyseurs.

En absence d'hydrogène (cas A), la présence du catalyseur n'affecte en rien la nature des produits, quelle que soit la température.

Dans les autres cas, le catalyseur favorise la réduction des pourcentages d'hétéroatomes dans les produits finaux.

La variation notable dans la composition structurale des asphaltènes (cas B) serait consécutive à une hydrogénation des motifs aromatiques, favorisée par la présence du catalyseur.

Le Co-Mo est caractérisé par sa fonction **HDO** et **HDN** et favorise en outre le clivage des longues chaînes alkyles et la production de gaz. Cependant, ce processus de clivage est absent dans le cas D (à 375°C) ce qui semble suggérer que l'effet du catalyseur sur les produits de l'hydroliquéfaction, dépend avant tout du charbon considéré, ainsi que de la température.

Tableau 4. Influence de la catalyse sur la nature des produits d'hydroliquéfaction.(..)=rapport solvant/charbon.(selon 65)

Case	Coal	Conditions	Catalysts	Effects of catalysts	Ref
A	Liddel (bituminous)	Tetralin (3) N2 4h 400°, 425 and 450°C	3% Ni-Co	No noticeable major differences.	66
B	Liddel	Tetralin (2) H2 (10.3 MPa). 1h 450°C.	1% $SnCl_2$	For the asphaltene: less N, S, basic N, OH;less aromatic; longer alkyl substituent;similar mol.wt., aromatic ring size.	67
C	Liddel	Tetralin (2) 2h 425°C	10% Co-Mo	For the CH_2Cl_2 soluble product:-less N, O, OH; slightly more aromatic; shorter alkyl substituents(and increased gas production);lower acidic and especially basic but higher neutral content;lower mol.wt; decrease in condensation of aromatic rings.	68
D	Loy Yang (brown)	Tetralin (2) 2h 375°C	10% Co-Mo	For the CH_2Cl_2 soluble products:-less N, O; slightly more aromatic; longer alkyl substituents,little change in acidic, basic and neutral content, Mol.wt.	65

I.3 PROCEDES D'HYDROLIQUEFACTION

1. Généralités

L'éventuelle transformation du charbon en produits de substitution du gaz naturel et du pétrole, nécessite au préalable des procédés de conversion ayant un bon rendement en produits valorisables et un équipement à moindre coût.

Les procédés développés dans les années 1970 sont essentiellement dérivés des technologies allemandes de la 2e guerre mondiale (procédés à une étape). A côté des pilotes implantés en Allemagne (Saarbergwerke, Ruhr) qui ont apporté une amélioration au niveau de la température, de la pression et au niveau de la consommation d'hydrogène par rapport aux anciens procédés de l'I.G.Farben (**69**), de nouvelles conceptions ont été projetées aux USA. Parmi celles qui ont été concrétisées sous forme de pilote, citons les principales : H-coal, solvent refined coal (SRC), Exxon donor solvent (EDS), la description détaillée de ces procédés ayant été récemment publiée dans l'ouvrage de G.R.KERSHAW (**70**).

Nous avons vu (p.1), qu'après l'euphorie consécutive aux deux chocs pétroliers (1971, 1979), la nouvelle chute des prix du baril de pétrole et la perspective d'un approvisionnement encore substantiel de ce dernier, ont entraîné l'arrêt de la quasi totalité de ces pilotes.

On peut souligner néanmoins l'exception du pilote SRC de Wilsonville (**71,72**), qui a survécu grâce à sa transformation en configuration intégrée de liquéfaction à deux étapes (ISTL : integrated two stage liquefaction).

En effet indépendemment de la question liée à l'évolution des prix du baril de pétrole, certains inconvénients inhérents aux procédés à une étape conduisent à développer une nouvelle technologie d'hydroliquéfaction à deux étapes comme semble l'attester la littérature en ce domaine (**72**) et le développement actuel de nouveaux projets tels que :

- procédé BCL (Brown Coal liquefaction - Australien)
- procédé LSE (Liquid solvent extraction - Britannique)

Pour en revenir aux procédés, SRC, H-coal ou EDS, **leurs conditions opératoires grèvent lourdement les coûts** tant au

point de vue pression (10-20 MPa), température (430-460°C), durée (20-60 minutes), qu'au niveau des systèmes catalytiques (cf H-coal : Ni-Mo). Bien que les conversions soient souvent excellentes (90% de la matière organique du charbon), les rendements en distillats valorisables (50% par rapport à la matière organique du charbon) demeurent bas par rapport aux nouveaux procédés en développement (**71**).

D'autre part, l'optimisation des différents paramètres intervenant dans l'hydroliquéfaction est difficile à maitriser. En effet, il a été montré (**21**) que la production de radicaux libres, leur stabilisation par hydrogène, les phénomènes de réticulation favorisés par la présence d'hétéroatomes, se produisent simultanément dans les configuration à une étape.

Tous ces arguments font que les technologies du futur s'orientent vers les procédés d'hydroliquéfaction à deux étapes. Une exception toutefois est le procédé NEDOL (New energy development organization) (**72**) projeté pour les années 1991-1994 au Japon (fig 7) à l'échelle d'un pilote de 150 t/j. Ce procédé, applicable à une large gamme de charbons, met à profit les résultats acquis à partir de l'hydroliquéfaction directe et de la solvolyse. Les caractéristiques pour la partie liquéfaction demeurent classiques. Le procédé utilise en effet un solvant donneur d'hydrogène et un catalyseur au fer très actif.Les conditions de température (400-430°C), de pression (15-20 MPa), de temps de résidence (60 min) n'apportent pas de modifications par rapport aux anciens procédés . Son originalité réside dans le couplage de la partie hydroliquéfaction proprement dite à la partie correspondant à "l'hydrogénation du solvant", empruntée au procédé EDS : les distillats moyens et lourds sont hydrogénés en lit fixe en présence de Ni-Mo à 320-400°C et sous 10-15 MPa.

Le résultat espéré est un rendement en liquide de l'ordre de 50% de la matière organique du charbon.

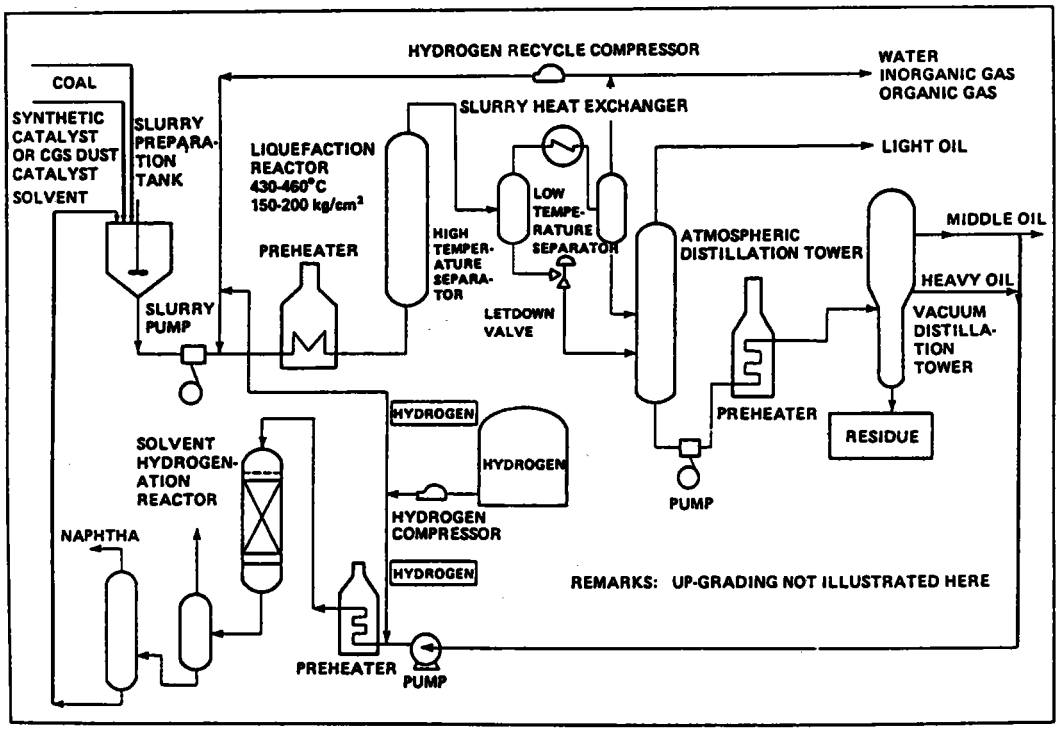


Figure 7. Procédé "NEDOL".(selon 72)

2. Procédés d'hydroliquéfaction à deux étapes.

Les procédés mis en oeuvre depuis 1976 aux Etats Unis sont basés sur les récentes découvertes dans le domaine de l'hydroliquéfaction. En effet l'hydroliquéfaction du charbon, rappelons le, ferait intervenir deux processus :

- la dissolution (à basse température ≈ 350°C)
- la fragmentation et l'hydrogénation (à haute température 450°C)

Ces deux processus correspondent à des conditions optimales qui s'avèrent différentes. Ceci rend nécessaire leur séparation pour optimiser les différents paramètres (température, catalyseurs,

pression) qui déterminent les pourcentages de conversion et la qualité des produits.

Notons toutefois que les opinions sur le choix des conditions opératoires lors de ces deux étapes, notamment en ce qui concerne la température et l'utilisation des catalyseurs, différent notablement selon les auteurs et les procédés mis en jeu actuellement. Généralement le charbon est solubilisé à basse température dans une unité d'extraction en présence de solvant donneur (étape 1). Après élimination des insolubles par filtration, le produits de l'étape 1 sont hydrotraités à haute température et en présence de catalyseurs dans une autre unité (étape 2).

Nous traiterons successivement les points suivants :

a les réactions intervenant dans les deux étapes

b le rôle des catalyseurs

c des exemples de configuration à deux étapes

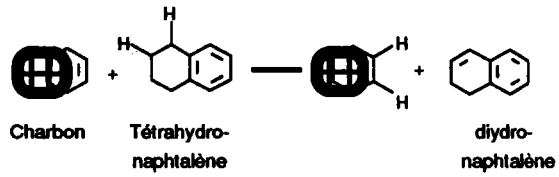
d la comparaison entre procédés à une étape et deux étapes

a) Les réactions intervenant dans les deux étapes

Les procédés à deux étapes font à l'état actuel l'objet de nombreuses recherches sur le plan fondamental (**73-77**), car s'ils présentent des avantages considérables, les réactions mises en jeu, de même que leurs cinétiques, sont encore peu connues.

Marzec et al. (**78,79**) ont montré, en travaillant sur des charbons de bas rang, que la composition structurale des liquéfiats préparés selon un procédé à deux étapes, en présence d'un solvant donneur, est différente de celle obtenue selon un procédé à une étape. Il semblerait que les mécanismes de transfert d'hydrogène dans les étapes de liquéfaction soient très différents.

L'étape de dissolution ferait intervenir essentiellement un processus bimoléculaire de transfert d'hydrogène entre le charbon et le solvant, probablement selon le mécanisme ci-aprés proposé par Brower (**80**).



La 2e étape serait essentiellement caractérisée par des réactions radicalaires de transfert d'hydrogène nécessitant un catalyseur d'hydrogénation afin d'éviter les phénomènes de recombinaison.

b) Rôle du catalyseur

Le rôle du catalyseur fait encore l'objet de plusieurs débats. Selon certains auteurs (**81,83**), la catalyse de la première étape n'est pas nécessaire pour deux raisons :

- le pourcentage d'hydrogène consommé est minimal lors de l'étape de dissolution et provient essentiellement du solvant ou du charbon (**84,85**)
- la présence importante de préasphaltènes favoriserait la désactivation du catalyseur.

Par contre lors de la deuxiéme étape, la stabilisation des radicaux libres engendrés est une réaction lente.Elle nécessite un bon catalyseur d'hydrogénation qui favorise particulièrement le transfert d'hydrogène via l'hydrogène gazeux d'une part et l'élimination des hétéroatomes d'autre part (**76,86**).

Contrairement à ces auteurs, Virenda et al. (**87**) estiment essentiel le rôle du catalyseur lors de la première étape. Ils ont comparé les produits obtenus après la première et la deuxième étape de liquéfaction en présence ou non d'un catalyseur lors de la première étape.Dans tous les cas, ils ont observé une augmentation du pourcentage de conversion dans les essais catalysés dès la première étape, et une diminution de la viscosité des produits finaux, qui serait liée probablement à la meilleure élimination d' hétéroatomes. L'emploi d'un catalyseur lors de la première étape de liquéfaction serait donc essentiel, selon eux, pour produire un fuel de bonne qualité.

Par ailleurs la matière minérale du charbon semble avoir un

effet négatif sur les procédés d'hydroliquéfaction en deux étapes. Elle favoriserait la formation de composés de masses moléculaires élevées lors de l'étape de dissolution du charbon. Stohl et al (**88**).,Cloke et al.(**89**) ont relevé une désactivation des catalyseurs par la matière minérale du charbon lors de la deuxiéme étape,ceci étant dû probablement à un dépôt métallique (Mg, Ti) sur les sites actifs. Cela fut remarqué par d'autres auteurs (**90**).

Eviter ces phénomènes de désactivation du catalyseur, nécessite l'élimination de la matière minérale (filtration, décantation) des produits issus de la 1ère étape de dissolution, avant leur traitement catalytique lors de la 2ème étape.

c) Exemples de configuration à deux étapes

Le débat sur le rôle du catalyseur lors de la première étape de liquéfaction a été à l'origine de deux générations de procédés (**91**) :

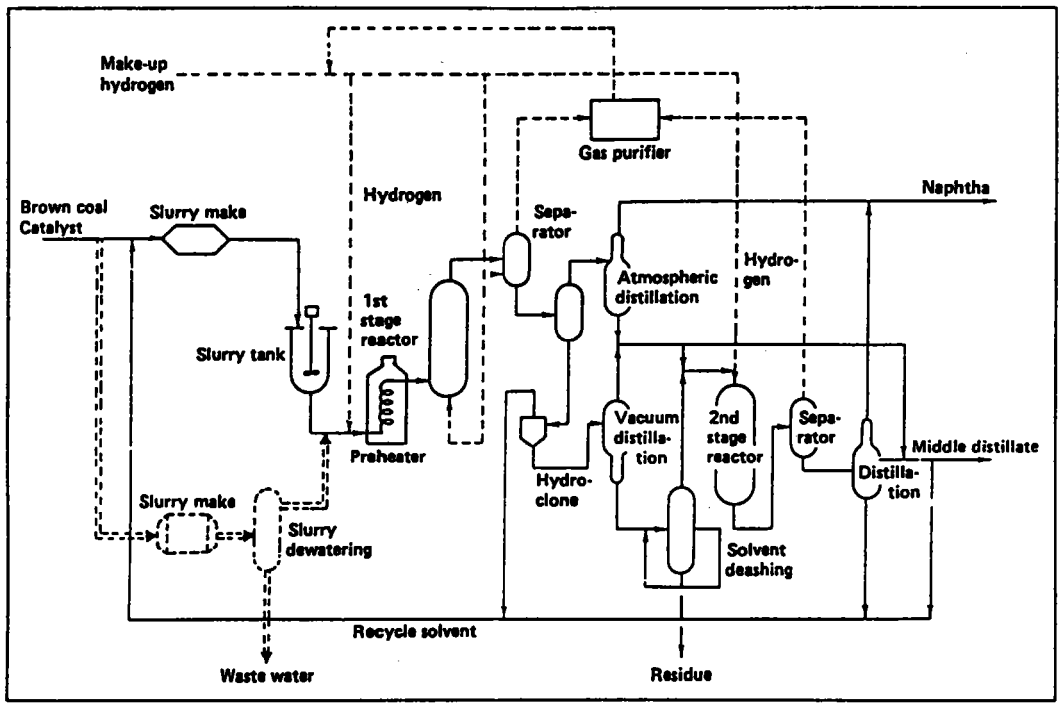
- Procédés à deux étapes thermique/catalytique, où la première est non catalysée.
- Procédés à deux étapes catalytique/catalytique employant généralement deux systèmes catalytiques différents pour les deux étapes.

La figure 8(a,b) montre des exemples de configurations thermique/catalytique (**Procédé LSE**) et catalytique/catalytique (**Procédé BCL**) (**72**).

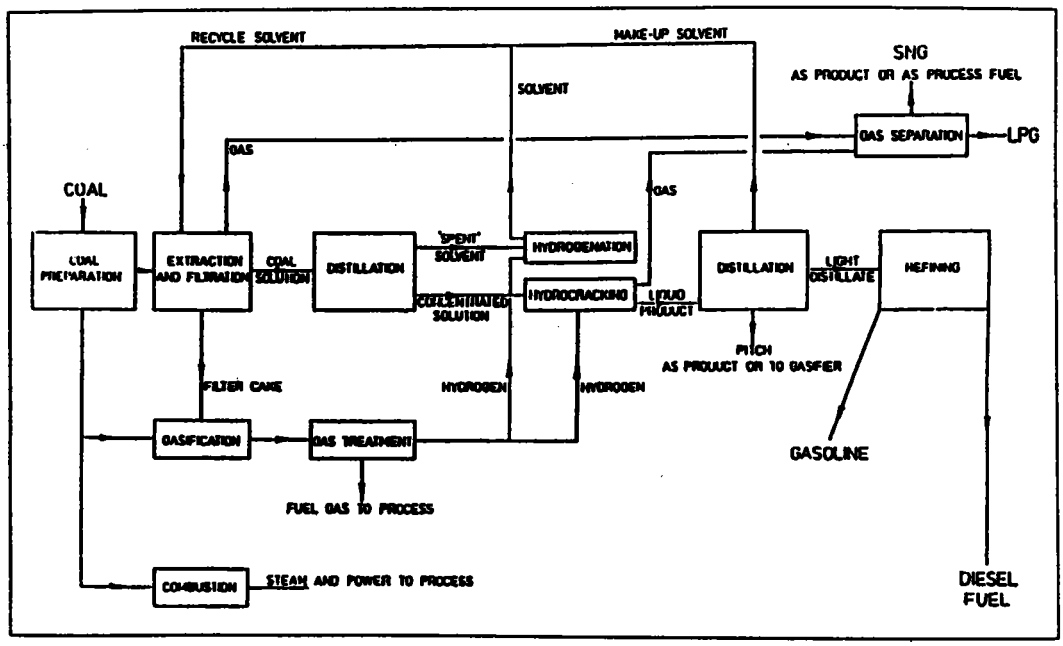
Le procédé LSE (figure 8a) est caractérisé par des conditions beaucoup moins sévères pour la première étape non catalytique (t : 410°C, p_{H2} : 2 MPa) et la deuxième étape (catalyseur : Ni-Mo, t:300°C, p_{H2}: 20 MPa).Il emploie un solvant de recyclage. Les produits issus de l'hydroliquéfaction sont distillés et raffinés pour produire du fuel et du gasoil.

Dans le **procédé BCL** (figure 8b) le charbon est liquéfié à 430-450°C sous 15-20 MPa et en présence de Fe_2O_3 dans une première unité. Après une première distillation (production de naphta) le résidu est filtré pour éliminer la matière minérale et les préasphaltènes. Le filtrat est hydrotraité ensuite dans une deuxième unité à 360-400°C sous 15-20 MPa en présence de Ni-Mo ou de Ca-Ni-Mo/Al203.

Selon les auteurs le Ca-Ni-Mo/Al203 est moins sensible aux phénomènes de désactivation par dépôt de coke.



a) Procédé LSE (**thermique/catalytique**)



b) Procédé BCL (**catalytique/catalytique**)

Figure 8(a, b). Exemples de procédés d'hydroliquéfaction à deux étapes.(selon **72**)

d) Résultats comparatifs des procédés à une et deux étapes

Derbyshire et al (**73,74**) ont comparé les résultats obtenus sur un charbon bitumineux, selon un procédé à deux étapes (préchauffage à 350°C ,avec ou sans catalyseurs (essais 1a ou 1c) suivi d'un hydrotraitement catalytique à 450°C), à des essais réalisés selon un procédé à une seule étape (en présence ou en absence de catalyseurs (essais 1b ou 1d) à 450°C. L'histogramme (figure 9) montre leurs résultats.

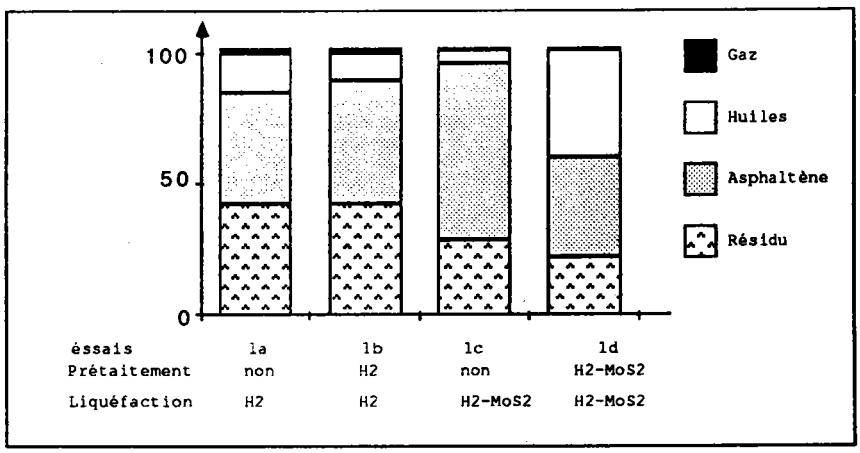


Figure 9. Influence du catalyseur dans le processus d'hydroliquéfaction à deux étapes.(selon **74**)

L'essai comportant un prétraitement catalytique, suivi d'une hydrogénation catalytique à haute température (1d), donne la meilleure conversion en Huile + Asphaltène et une meilleure sélectivité (Huile/Asphaltène).

Curtis et al. (**75**) obtinrent les mêmes résultats en employant la pyrite et le Ni-Mo comme catalyseurs. Les récents travaux de Solomon (**21**)et de Rusin et al (**76**) ont montré également l'effet bénéfique d'un prétraitement à 350°C sur la sélectivité et le pourcentage de conversion d'un charbon bitumineux.

Le tableau 5 (**71,72**), compare les résultats de différentes configurations d'hydroliquéfaction d'un charbon bitumineux.

Procédés	Configurations	% distillat/ matière organique du charbon.	Rendement en barils/tonne de matière organique	% de composés hétérocycliques. S	O	N
SRC II (1982)	1 étape	41	2,4	0,3	2,3	1,0
H-Coal (1982)	1 étape(catalytique)	52	3,3	0,2	1,0	1,5
Wilsonville (1985)	2 étapes(thermique/catalyt)	62	3,8	0,2	1,9	0,3
Wilsonville (1986)	2 étapes(catalyt/catalyt)	70	4,5	0,1	< 1	0,2

Tableau 5. Etude comparée de différentes configurations de procédés d'hydroliquéfaction.(selon **71** et **72**)

Les pourcentages de distillat augmentent considérablement quand on passe des configurations à une étape (H-Coal, SRC) aux configurations à deux étapes. Les procédés à deux étapes sont plus efficaces (production de 3,8 à 4,5 barils d'huiles valorisables/tonne de matière organique contre 2,4 à 3,3 pour les procédés classiques). Si on considère les pourcentages d'hétéroatomes résiduels, les procédés catalytique/catalytique présentent des avantages certains;

3. Autres procédés d'hydroliquéfaction

D'autres procédés d'hydroliquéfaction font encore actuellement l'objet de plusieurs recherches au stade laboratoire. On peut citer l'hydroliquéfaction bactériologique et l'hydroliquéfaction supercritique.

3.1 Hydroliquéfaction bactériologique

Les progrès énormes réalisés dans le domaine bactériologique pourraient être mis à profit pour la conversion du charbon par voie bactériologique ou enzymatique. Beaucoup de recherches sont actuellement tournées sur ce sujet (**92,93**). Récemment, certaines souches de champignons, testées (**94**) sur une lignite comme unique source de carbone, semblent produire des composés similaires aux composantes des hydroliquéfiats.Certaines souches d'Entéro -

bactéries (proteus Vulgaris, E. Coli) produisent également des "hydrogénases" capables de biodégrader la matière organique du charbon en fuel synthétique (**95**). Ces techniques d'hydroliquéfaction semblent assez prometteuses pour l'avenir.

3.2 Hydroliquéfaction supercritique.

Une nouvelle approche de la liquéfaction du charbon ces dernières années fut l'extraction du charbon par solvant supercritique à des températures de 350-450°C, sous pression (10-30 MPa). Le toluène ou l'eau sont généralement employés comme fluide (**96-99**). Malgré ses énormes avantages (fractionnement directe des liquéfiats par détentes successives, faible consommation d'énergie par rapport à l'hydroliquéfaction classique), cette technique présente actuellement plusieurs désavantages tels que : la faible conversion et la mauvaise élimination d'hétéroatomes (**100**). Le seul pilote industriel connu a été projeté en Grande Bretagne avec une production de 2T/J (procédé NCB).

CONCLUSION

Partie A

L'évolution des procédés de la simple étape catalytique (ou non) ,aux procédés à deux étapes thermique/catalytique puis catalytique/ catalytique, semble ouvrir une nouvelle voie de développement pour l'hydroliquéfaction catalytique du charbon. Ces nouveaux procédés entraînent une augmentation de rendement en produits valorisables à moindre coût en Energie et en Hydrogène. Actuellement le procédé ISTL catalytique/catalytique peut produire un équivalent pétrole brut à 30$ le baril (le coût actuel du baril de brut est de 16$).

Si la valorisation du charbon par hydroliquéfaction présente encore des perspectives d'avenir, sa réalisation semble dépendre essentiellement du développement de nouveaux catalyseurs plus performants, pour diminuer l'impact considérable des produits sur l'écosystème.

En effet des tests toxicologiques réalisés récemment sur les produits issus d'une configuration catalytique/catalytique (ISTL) ont révélé leurs propriétés mutagénes et tumorales (**101**).

Bibliographie

Partie A.

(1) G.LANDRIEU, Revue de l'énergie., 1989, 414, 903.

(2) R.DUMON
"le renouveau du charbon", Masson 1981.

(3) R.E.WINANS, R.G.SCOTT, P.H.NEILL, G.R.DYRKACZ and R.H.HAYATSU, Fuel Process.Tchnol.,1986, 12, 77.

(4) H.H.LOWRY,J.WILEY,"Chemistry of coal utilization - supplementary volume" New York.,1963, 137.

(5) V.I.STENBERG, R.J.BALTISBERG, K.M.PATAL, K.RAHMAN, N.F.WOOSLEY.Coal Science.,1983, 2,125.

(6) W.H.WISER.
Am.Chem.Soc.,Symposium series, 1978, 29, 71.

(7) P.H.GIVEN, A.MARZEC et al.
Fuel, 1988, 67, 243.

(8) F.DERBYSHIRE, A.MARZEC, H.R.SCHULTEN et al.
Fuel.,1989, 68, 1091.

(9) F.DERBYSHIRE, A.DAVIS, R.LIN, P.G.STANBERRY, M.T.TERRER, Fuel Process.Technol.,1986, 12, 127.

(10) F.DERBYSHIRE, A.DAVIS, R.LIN.
Energy & Fuels, 1989, 4, 432.

(11) A.MARZEC.
Int. Conf. on Coal Science, Düsseldorf.,1981, 98.

(12) J.H.SCHINN.
Fuel.,1984, 63, 1187.

(13) J.G.SPEIGHT,"The Chemistry and Technology of Coal", M.Dekker ed.Academic press.,1983,115.

(14) M.BASTICK, J.M.PERROT et J.WEBBER, Revue "ENTROPIE", 1983, n° 113-114, 129.

(15) I.SCHWAGER, T.F.YEN, Fuel.,1978, 57, 100.

(16) N.BERKOWITZ.
Coal Science and Technology, 1985, 7, 148.

(17) M.OBERSON.
Thèse. Université Claude Bernard-Lyon, 1987.

(18) M.B.NEUWORTH.
Int. Conf. on Coal Science,Düsseldorf.,1981, 542.

(19) E.C.MORONI.
Int. Conf. on Coal Science, Maastricht, Elsevier., 1987, 31.

(20) E.C.MORONI.
Am.Chem.Soc.(Div.Fuel.Chem.)., 1988, 3, 198.

(21) P.R.SOLOMON, M.A.SERIO, G.V.DESHPANDE, E.KROO.
Am.Chem.Soc.(Div.Fuel.Chem.)., 1989, 3, 803.

(22) J.LEMBERTON.T.TOUZEYIDO.M.GUISNET.
"Effect of an acidic catalyst on the activity of a sulfided catalyst for hydroconversion of model compounds", réunion annuelle"Greco Hydroconversion du Charbon", Poitier., Septembre, 1987.

(23) V.I.STENBERG, V.GUTENKUNST, J.NOWOK, P.G.SWEENY.
Fuel, 1989, 68, 133.

(24) D.D.WHITEHURST, J.O.MITCHELL, M.FARCASSIU.
Chemistry and Technology of Thermal Processes.Academic press, 1980, 123.

(25) J.R.KERSHAW "Spectroscopic Analysis of Coal Liquids",Coal Science and Technology,.Elsevier Science publishers, 1989, 12, ch.10

(26) F.DERBYSHIRE, A.DAVIS, R.LIN.
Am.Chem.Soc.(Div.Fuel.Chem.)., 1989, 3, 676.

(27) K.OUCHI, T.CHICADA and H.ITOH, Fuel.,1979, 58, 37.

(28) K.INONE, S.YOKOYAMA and Y.SANADA, Fuel.,1982, 61, 245.

(29) T.LANGE, R.KÖPSEL, T.KUSHLING, E.KLOSE.
Fuel, 1989, 68, 361.

(30) B.C.BOCKRATH, K.T.SCHROEDER, R.M.SMITH.
Energy & Fuels, 1989, 2, 236.

(31) K.OUCHI,M.MACKABE.
Int. Conf. on Coal Science,Tokyo.,1989, 835.

(32) Y.OGO, K.KURANUKI.
Int. Conf. on Coal Science, Tokyo.,1989, 705.

(33) D.D.WHITEHURST, J.O.MITCHELL, M.FARCASSIU.
Chemistry and Technology of Thermal Processes.Academic Press, 1980, 178.

(34) F.DERBYSHIRE, M.T.TENER, A.DAVIS, R.LIN.
Fuel., 1988, 57, 1029.

(35) S.C.SCHINN, R.M.BALDWIN, R;L.MILLER.
Energy & Fuels, 1989, 3, 71.

(36) D.F.McMILLEN, R.MALHOTRA, G.P.HUM, S.J.CHANG.
Energy & Fuels., 1987, 1, 193.

(37) M.MAKABE, S.OHE, H.ITOH, K.OUCHI.
Fuel.,1986, 65, 296.

(38) M.MAKABE, S.OHE, H.ITOH, K.OUCHI.
Fuel., 1985, 64, 911.

(39) M.MAKABE, S.OHE, H.ITOH, K.OUCHI.
Fuel.,1985, 64, 1108.

(40) K.OUCHI, M.MAKABE.
Fuel.,1988, 67, 1536.

(41) L.W.VERNON, Fuel.,1980, 59, 102

(42) D.CAGNIANT, D.DUMAY.
Bull.Soc.Chim. France.,1985, 3, 435.

(43) B.C.BOCKRATH.
Coal Science.,1983, 2, 65.

(44) T.M.IGNASIAK, O.P.STRAUSZ.
Fuel.,1978, 57, 617.

(45) J.R.KERSHAW and L.J.BAGNELL,
Fuel Process.Technol.,1984, 8, 109.

(46) R.A.KEOGH, S.H.POE, B.CHAWLA and B.H.DAVIS.
Int. Conf. on Coal Science,Maastricht, Elsevier.,1987,289.

(47) R.MALHOTRA, D.F.McMILLEN.
Am.Chem.Soc.(Div.Fuel.Chem.)., 1988, 3, 319.

(48) B.CHAWLA, R.KEOGH, B.H.DAVIS.
Am.Chem.Soc.(Div.Fuel.Chem.).,1987, 3, 342.

(49) D.F.McMILLEN.,personnal cmmunication.SRI International, CA, USA.,1987.(I.E.A. Coal Research.,1988,25) .

(50) P.B.WEISZ, Chemtech.,1989, 12, 114.

(51) H.MONTONI, C.R.DENG, H.NAGASHI, S.SHIMOMURA, Y.SANADA, Y.CHIBA, Energy & Fuels.,1988, 2, 529.

(52) D.D.WHITEHURST, J.O.MITCHELL, M.FARCASSIU.
"Chemistry and Technology of Thermal Processes", Academic press.,1980, 163.

(53) T.E.GANGWER, H.PRASAD.
Fuel., 1979, 58, 577.

(54) F.J.DERBYSHIRE et al., "Catalysis in Coal Liquefaction", IEA Coal Research, London, 1988.

(55) M.G.THOMAS, T.C.BICKEL et B.GRANOFF, "The effect of catalysts on short contact time coal liquefaction", Process Research division 4731, march, 1981.

(56) J.M.LAMBERT Jr, G.SIMKOVICH and P.L.WALKER Jr,
Fuel.,1980, 59, 687.

(57) S.C.SCHINN, R.M.BALDWIN, R.L.MILLER.
Energy & Fuels.,1987, 1, 377.

(58) F.DERBYSHIRE.
Am.Chem.Soc.(Div.Fuel.Chem.).,1988, 3, 188 .

(59) H.CHARCOSSET, R.BACAUD, M.BESSON, A.JEUNET, B.NICKEL, M.OBERSON. Fuel Process Technol.,1986, 12, 189.

(60) J.R.KERSHAW, G.BARRAS, D.GRAY.
Fuel .Process.Technol.,1980, 3, 115.

(61) E.MYSZKA, J.R.GRZECHOWIAK, G.V.SMITH.
Energy & Fuels.,1989, 5, 541.

(62) H.H.SCHOBERT
Am.Chem.Soc.(Div.Fuel.Chem.).,1988, 1,241.

(63) J.A.LEGARELLA, P.L.ARIAS, J.L.G.FIERRO.
Progress in synthetic fuel "Commission of european community".,1988, 40.

(64) J.S.SHABTAI.
Int. Conf. on Coal Science,Düsseldorf.,1981, 502.

(65) J.R.KERSHAW,"Spectroscopic Analysis of Coal liquids", Coal Science and Technology,Elsevier, 1986, 12, 336;

(66) M.A.WILSON, H.ROTTENDORF, P.J.COLLIN,A.M.VASSALO, P.F.BARRON, Fuel.,1982, 61, 321.

(67) J.R.KERSHAW, Liquid Fuel Technol.,1985, 3, 205.

(68) M.G.STACHANT, A.M.VASSALO and R.B.JOHNS, Amer.Chem.Soc. (Div.Fuel Chem) Preprints.,1983, 28(5), 226.

(69) P.CLEON.,Thèse de Docteur Ingénieur.Université de Metz, 1984.

(70) J.R.KERSHAW "Spectroscopic Analysis of Coal Liquids",Coal Science and Technology, Elsevier.,1989, 12, ch.10.

(71) S.N.RAO, H.D.SCHINDLER, G.V.McGURL.
Am.Chem.Soc.(Div.Fuel.Chem.).,1988, 3,145.

(72) D.MERRICK and R.M.DAVIDSON, Erdöl Erdgas.Kohle.,1989, 2, 67.

(73) F.DERBYSHIRE, A.DAVIS, M.EPSTEIN, P.STANDSBERRY, Fuel.,1986, 65, 1236.

(74) F.DERBYSHIRE, P.VARGHESE, D.WHITEHURST.
Fuel.,1983, 62, 491.

(75) A.W.CURTIS, J.A.GUIN, A.R.TARRER, W.J.HUANG, Fuel Process. Technol.,1983, 7, 277.

(76) A.RUSIN, T.PADZIOREK, Fuel.,1989, 68, 1290.

(77) T.MASUYAMA, Y.KAGUYAMA, S.KAWAI, Fuel.,1990, 69, 245.

(78) A.MARZEC, H.R.SCHULTEN, Fuel.,1987, 66, 844.

(79) A.MARZEC, H.R.SCHULTEN, Fuel.,1988, 67, 584.

(80) K.R.BROWER.
J.Amer.Chem.Soc.,1982, 47, 1889.

(81) Y.INUKAI, S.ARITA, M.NAKAMIZO.
Int. Conf.on Coal Science, Tokyo.,1989, 671.

(82) W.L.YOON, G.T.JIN, Y.I.KIM, I.S.CHOI, W.K.LEE
Fuel.,1989, 68, 614.

(83) Y.KITAOKA, M.VEDA, K.MURATA, H.ITO, K.MIKAMI.
Int. Conf.on Coal Science, Tokyo.,1989, 671.

(84) K.BATE, G.HARRISSON.
Int. Conf. on Coal Science, Tokyo, 1989, 743.

(85) G.M.KIMBER, M.M.PAPIC, B.C.HYDRO.
C.I.M. bulletin.,1985,78 (880),60.

(86) I.MOCHIDA, K.SAKANISHI, Y.KORAI, H.FUJITSU.
Fuel.,1986, 65, 1090.

(87) K.VIRENDA, M and B.SURYA, K.KARI.
Fuel.,1986, 65, 790.
Int. Conf. on Coal Science,1989, 659.

(88) F.V.STOHL.
Am.Chem.Soc.(Div.Fuel.Chem.).,1989, 34(3), 814.

(89) M.CLOKE, Z.N.AQUINO.
Am.Chem.Soc.(Div.Fuel.Chem.).,1989, 34(3), 854.

(90) F.J.DERBYSHIRE, I.E.A. Coal Research.,1988,51.

(91) D.GRAY, G.C.TOMLINSON.
Int. Conf.on Coal Science, Tokyo.,1989, 659.

(92) G.J.OLSON, F.E.BINCKMAN, Fuel.,1986, 65, 1638.

(93) R.M.FAKOUSSA, H.G.TRÜPER.
Int. Conf. on Coal Science, Düsseldorf.,1981, 854.

(94) C.D.SCOTT, G.W.STANDBERG.
OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY (ORNL) report, March 1985, 92.
September 1987, 101.

(95) C.D.SCOTT, OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY (ORNL)report,
March 1989, 117.

(96) T.TAKANA, A.TULSIMI, K.YOSHIDA.
Int. Conf. on Coal Science, Tokyo.,1989, 671.

(97) P.CAHILL,H.GRAHAM, G.J.LAWSON.
Fuel.,1989, 68, 1152.

(98) Z.LISIKI, W.MAJEWSKI, J.KWIATKOWSKI, A.DUNALEWICZ,
J.POLACZEK.
Fuel.Process.Technol.,1988, 20, 103.

(99) T.SAKATI, S.ARITA, Fuel.,1988, 67, 299.

(100) J.R.KERSHAW, "Spectroscopic Analysis of Coal Liquids",Coal Science and Technology, Elsevier.,1989, 12, 361.

(101) C.W.WRIGHT, E.K.CHESS, D.L.STEWART, D.D.MALHUM.,Fuel, 1986, 65, 1067.

.....

CHAPITRE 1

Partie B

Méthodes analytiques

1 - Introduction

Les produits issus de l'hydroliquéfaction du charbon sont des mélanges complexes d'hydrocarbures (saturés, oléfiniques, aromatiques plus ou moins hydrogénés), de composés hétérocycliques (principalement azotés ou soufrés), de composés polaires (principalement des aromatiques hydroxylés) et d'oligomères.

La complexité de ces mélanges, soulignée par beaucoup d'auteurs (**1-3**) rend leur approche analytique directe très difficile. Néanmoins la connaissance de la composition de ces mélanges en termes de groupes chimiques (par exemple saturés, oléfines, aromatiques), de familles chimiques (par exemple : mono, di,tri,tétraaromatiques) ou en terme de structures individuelles est importante à plusieurs points de vue, pour un développement futur de cette filière. Cette connaissance concerne aussi bien la recherche fondamentale que la recherche appliquée, par l'étude de l'influence des différents paramètres opératoires sur la nature des produits obtenus, et celle de l'impact de ces derniers sur l'écosystème. Généralement l'analyse met en jeu, selon l'objectif escompté, différentes méthodes analytiques complémentaires. Elles font intervenir le plus souvent une extraction par solvant, ou un fractionnement chromatographique suivi d'une analyse structurale détaillée faisant appel a des méthodes spectroscopiques.

Il est hors de propos, dans le cadre de cette étude, de présenter de manière exhaustive les différentes méthodes de séparation et d'analyse appliquées d'une manière générale a ce type de produits.

Une étude bibliographique détaillée (507 références) a d'ailleurs été réalisée récemment sur ce sujet (**4**). Nous ne traiterons dans ce chapitre que des techniques effectivement mises en oeuvre.

2 - Méthodes d'extraction aux solvants sélectifs

Ces méthodes classiques, pratiquées de longue date, sont basées sur des caractéristiques de solubilité sélective dans un jeu de solvants, permettant de définir différentes fractions habituellement dénommées huile (fraction soluble dans l'hexane), asphaltène (insoluble dans l'hexane et soluble dans le benzène ou le toluène), préasphaltène (insoluble dans le toluène ou le benzène et soluble dans le THF)

Les protocoles décrits dans la littérature diffèrent essentiellement **par le choix des solvants, leur ordre d'utilisation, les conditions opératoires** (extraction à chaud, à froid), ou l'appareillage utilisé (Soxhlet, ultrasons, filtration sous pression) **d'où le nombre considérable de méthodes testées.**

Le tableau 6 montre des exemples de protocoles d'extraction appliqués aux hydroliquéfiats.

L'utilisation des ultrasons présente des avantages certains:

- rapidité de l'extraction (15 minutes par solvant au total) comparativement aux méthodes d'extraction par Soxhlet qui peuvent durer jusqu'à 15 jours **(14)**
- extraction à température ambiante

Cette technique a fait l'objet de plusieurs publications **(15-16)**.

Dans le cadre des hydroliquéfiats, les protocoles proposés par Cagniant et al. (protocoles 6,7) présentent l'avantage, sur la filtration sous pression, de produire des fractions débarrassées du solvant d'hydroliquéfaction , (ce qui facilite l'abord analytique de ces dernières).

L'inconvénient majeur de ces techniques d'extraction est la diversité des protocoles, ce qui rend difficile la comparaison des résultats obtenus au sein de différents laboratoires.

Tableau 6. Différents procoles d'extraction aux solvants selectifs.I = insoluble, S = soluble, DCM = dichlorométhane, THF = tétrahydrofuranne

Méthodes: solvants utilisés	appareillages	Quantité de produit	Temps d'analyse	Réf
1 Liquéfiats —BENZENE→ S —PENTANE→ S : HUILES; I: ASPHALTENES; I	Soxhlet	10 g	2 jours et 1/2	5
2 Liquéfiats —PENTANE→ S —PROPANE→ S : HUILES; I: RESINES; I —BENZENE→ S: ASPHALTENES; I —CS2→ S: CARBENES; I: CARBOIDES	Soxhlet	100 g	idem	6
3 Liquéfiats —BENZENE→ S —PENTANE→ S : HUILES; I: ASPHALTENES; I —PYRIDINE→ S: PREASPHALTENES; RESIDU	Soxhlet	20 g	idem	7
4 Liquéfiats —DCM→ S; I	Ultra-sons	6 g	2 min	8
5 Liquéfiats —HEXANE→ HUILES; —TOLUENE→ HUILES + ASPHALTENES; —THF→ HUILES + ASPHALTENE + PREASPHALTENE	Filtration sous pression	1-6 g	1-3 heures	9, 10
6 Liquéfiats —Solvant, Distillation→ BRUT —HEXANE→ S: HUILES; I —TOLUENE→ S: ASPHALTENE; I —THF→ I: RESIDU; S: PREASPHALTENES	Ultra-sons (15min pour chaque solvant)	1-2 g	1-2 heures	11, 12
7 Liquéfiat —centrifug→ culot(A1); sumageant —Solvant, Distillation→ culot(A2) + A1 —fractionnement selon 6→ HUILES; ASPHALTENES; PREASPHALTENES; RESIDU	Centrifugation + Ultra-sons	2-5 g	1-3 heures	13

De plus, les dénominations huiles, asphaltènes, préasphaltènes ne sont que des termes d'usage qui ne définissent pas une famille chimique précise mais une solubilité dans une série de solvants et suivant des conditions opératoires variables. Snape et al. (**17**) proposent une caractérisation de ces fractions dans un diagramme tridimensionnel, reliant la solubilité dans les différents solvants aux pourcentages de groupements OH, à la proportion de carbones aromatiques non périphériques (Cint.) par rapport aux carbones totaux (Cint/C) et à la masse moyenne (Mn) (voir figure 10).

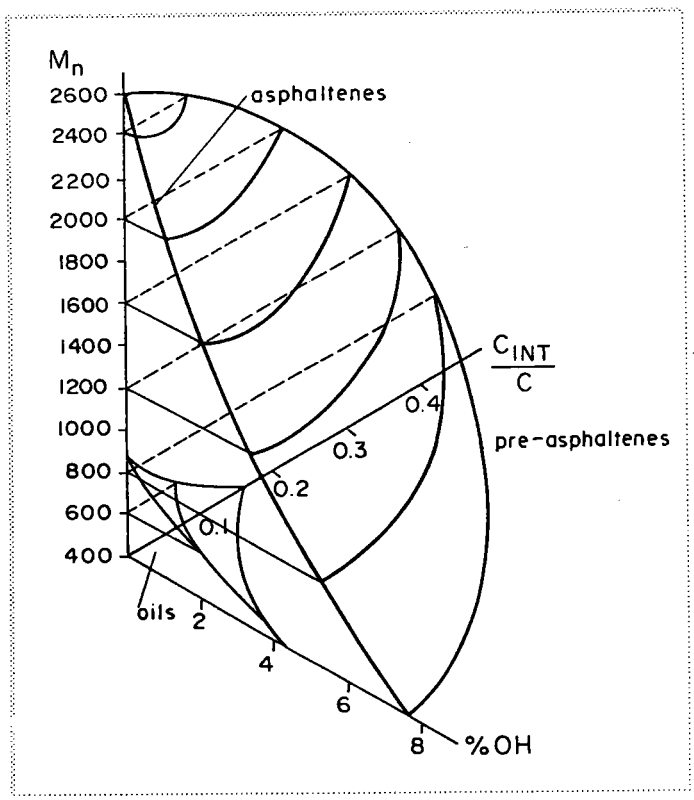


Figure 10. Définition des fractions Huile, Asphaltène et préasphaltène (selon **17**)

3 - Méthodes chromatographiques

Ces techniques sont largement utilisées dans l'analyse des hydroliquéfiats de charbon. Elles englobent différentes méthodes mettant en jeu des interactions physicochimiques entre une phase mobile, un substrat et une phase stationnaire. Le tableau 7 reprend brièvement les techniques appliquées ces dernières années à ce type de produits.

Tableau 7. Différentes techniques chromatographiques.

Phase mobile	Méthodes chromatographiques	Couplages
Liquide	- Couche mince - Adsorption - Perméation de gel (GPC) - Echanges d'ions* - complexe de transfert de charge (CTC ou DAE) - Haute préssion (HPLC)	SM
Gaz	- Gazeuse	SM, IR, UV
Fluide* supercritique	- CFS	

* : Techniques non appliquées dans notre étude.

3.1 Chromatographie d'adsorption

Dans cette technique, c'est le groupement fonctionnel des structures qui détermine leur adsorption. Celle-ci croît avec le nombre et la polarité des groupements fonctionels. Le processus de séparation réside dans la compétition entre les molécules de l'échantillon et celles du solvant utilisé sur les sites actifs de l'adsorbant.

Dans le cadre de l'analyse des dérivés du charbon, ces méthodes présentent un double objectif :

- la détermination des bilans pondéraux
- l'isolement d'une quantité suffisante de produits,

préliminaire à une analyse détaillée ou à des traitements chimiques ou thermiques complémentaires. Les adsorbants les plus couramment utilisés sont : le gel de silice, l'alumine ou une colonne mixte silice/alumine.

3.1.1 Chromatographie par élution séquentielle

Elle permet un fractionnement de l'échantillon à l'aide d'une séquence de solvants de polarité croissante. Les techniques actuelles sont généralement des adaptations de celles appliquées aux produits pétroliers. On peut citer en exemple la méthode SARA permettant un fractionnement des mélanges en 3 grandes classes **(18)** :

- saturés
- aromatiques
- polaires (ou résines)

Dans le cas des dérivés du charbon, plusieurs séquences de solvants ont été proposées, utilisant l'alumine **(19,20)**, la silice **(21,22,23)** ou une colonne mixte alumine/silice **(19,24)**.

Farcassiu et al. **(25)** proposent une séquence de 9 solvants et un support d'alumine pour le fractionnement d'une huile de recyclage (procédé SRC). Ce procédé fut dénommé SESC (Sequential Elution Solvent Chromatography : SESC). Cagniant et al. **(11)** l'ont appliqué au fractionnement des huiles et des asphaltènes et en ont montré l'intérêt dans l'analyse structurale des dérivés du charbon.

Le tableau 8, montre des exemples de fractionnement par élution séquentielle et les attributions proposées pour les principaux types de composés présents dans les fractions.

Bien que ces méthodes soient d'utilisation courante dans le cadre de l'analyse des hydroliquéfiats de charbon, elles présentent quelques inconvénients :

L'emploi de la silice et de l'alumine quoique bien adapté à la séparation des composés aromatiques, pose souvent des problèmes de reproductibilité des mesures **(32)**. D'abord le fort pouvoir adsorbant peut entraîner une perte de produits par dégradation catalytique ou adsorption irréversible.

Ensuite, les caractéristiques des adsorbants peuvent être altérées par une variation de leur activité **(33,34)** qui semble

dépendre essentiellement de la quantité d'eau d'adsorption présente à la surface du support. Selon les procédés, et la nature des échantillons à séparer, le support peut subir soit une activation (calcination entre 100-400°C), ce qui augmente la sélectivité, tout en diminuant l'efficacité (**35**), soit une désactivation par ajout d'une quantité contrôlée d'eau sur le support (**36,37**) ou dans la phase éluante (**38**).

tableau 8. Exemples de protocoles de fractionnement chromatographiques.* = SARA, ** = SESC

SUPPORTS	SOLVANTS	COMPOSES OBTENUS	ECHANTILLONS	Ref.
Silice*	1)Hexane/Pentane	saturés	Liquéfiats de charbon. polaires	26,27 Huiles
	2)C6H6 (CHCl3)	aromatiques		
	activée	3)MeOH		
Silice** activée	1)Heptane	saturés.	Liquéfiats de charbon.	28
	2)benzène 15% heptane 85%	aromatiques.		
	3)Chloroforme	aromatiques polaires. hétérocycles(S,O,N) non basiques.		
	4)CHCl3 90% Et2O 10%	phenols simples.		
	5)Et2O 97% EtOH 3%	hétérocycles azotés basiques.		
	6)MeOH	hétéroatomes multifonnels(10% en poids).		
	EtOH 3%	7)CHCl3 97% polyphénols		
	8)THF 9)Pyridine	augmentation des systèmes (O,N)basiques.		
Alumine**	Hexane	saturés	Distillats lourds de liquéfiats de charbon.	29,30 31
	C6H6	polyaromatiques neutres.		
	CHCl3 99% EtOH 1%	polyaromatiques azotés.		
	THF 90% EtOH 10%	polyaromatiques hydroxylés.		

3.1.2 Extrographie (SESC-EX)

Un raffinement des séparations par élution séquentielle (SESC) est obtenu par adsorption préalable de l'échantillon sur le support, suivie d'une élution par les séquences de solvant de la SESC. Ce procédé ferait intervenir deux mécanismes. D'abord une adsorption différentielle des composés sur la surface de l'adsorbant puis leur extraction sélective par une série éluotropique de polarité variable. Cette technique développée par Halasz sur des produits pétroliers (**39**) est communément appelé Extrographie ou SESC-EX. Elle a fait l'objet de plusieurs publications (cf Tableau 9) ces dernières années, notamment dans le cadre des dérivés du charbon. Si son principe est toujours le même, son application aux différents produits du charbon nécessite souvent son optimisation par le choix des solvants d'élution, de la nature et la quantité de phase stationnaire pour une meilleure efficacité et un moindre coût (temps d'analyse, volume de solvants).

Nous avons montré par ailleurs (Publication en ***annexe 1***) (**40**), dans le cadre de cette étude, l'importance de ces paramètres dans l'analyse de différents produits du charbon (hydroliquéfiats de charbon et brais charbonniers) et la potentialité de la méthode dans le suivi des procédés d'hydroliquéfaction.

Tableau 9. Les différents protocoles expérimentaux de l'extrographie

Echantillons (S)	Adsorbant (A) (% S/A en poids)	Séries éluotropiques	Ref
résidu de pétrole	Silice (67/100)	**1)** heptane **2)** dichlorométhane **3)** diméthylformamide **4)** triéthylamine/toluène (95:5)	**39,41**
brais charbonniers	Silice (44/100)	**1)** hexane **2)** toluène **3)** pyridine	**42**
extraits de charbon-brais charbonnier-extraits au solvant supercritique.	Silice (7/100)	**1)** hexane **2)** hexane/benzène (64/7) **3)** chloroforme **4)** chloroforme/ether **5)** chloroforme/ethanol (93:7) **6)** pyridine	**43,44**
Brais pétroliers et charbonniers.	Alumine (19/100)	**1)** Pentane toluène (96:4) **2)** chloroforme **3)** méthanol **4)** tétrahydrofuranne.	**45**

3.2 Chromatographie gazeuse (GC/CC)

Dans le domaine de la chromatographie gazeuse, l'extrême complexité des produits issus du charbon, nécessite des méthodes assez puissantes, pour leur séparation et leur analyse détaillée. Ceci limite l'usage de colonnes remplies qui n'apportent pas des résultats satisfaisants dans ce domaine (**46,47**).

L'utilisation de colonnes capillaires (CC) à très haut pouvoir séparatif (100.000 plateaux théoriques) s'est généralisée ces dernières années (**48,49**).

Une grande variété de colonnes capillaires en silice fondue (L = 10-50 m ; di = 0,1 à 0,7 mm ; épaisseur de film de phase stationnaire 0,2-1 µm), classées généralement selon la polarité de la phase stationnaire, est actuellement commercialisée. La haute résolution de ces colonnes ainsi que la découverte de nouvelles phases présentant de plus grande stabilité thermique et de meilleure sélectivité placent cette technique actuellement au premier rang des méthodes d'analyse des hydroliquéfiats de charbon (**50,51**). Les phases les plus utilisées sont les phases apolaires du type méthyl siloxane (OV-1, OV-n1 etc) ou méthyl phenyl siloxane (SE 30, SE 52, SE 54,.....). Elles sont utilisables entre 0-300°C et permettent une étude des hydrocarbures aromatiques et paraffiniques jusqu'à leurs représentants lourds (coronène, C_{40}). Parmi les phases polaires, le polyéthylène glycol est le plus adapté à l'analyse des composés phénoliques (**52**) et le biphényle siloxane à celle des composés aminés (**50**).

La détection est réalisée généralement par ionisation de flamme (FID). La grande linéarité de ce type de détecteur permet l'analyse quantitative par étalonnage interne (**49**).

L'estimation quantitative est généralement obtenue à l'aide d'un traitement informatique d'acquisition des données qui permet également l'évaluation des produits non dosés.

Par ailleurs la GC/CC est employée également comme méthode d'identification.Ceci nécessite, dans le cas des produits du charbon dont la volatilité est très variée, une programmation d'un gradient de température qui augmente la résolution dans le domaine

des structures lourdes. Cependant la reproductibilité des temps de rétention est médiocre et dépend principalement des conditions opératoires :

- épaisseur du film de phase stationnaire
- longueur de la colonne capillaire
- programmation de température
- débit de phase mobile
- système d'injection (Split/splitless, "on column")

Ainsi Lee et al. (**53,54**),puis Cagniant (**46,55**) ont proposé une méthode d'identification par index de rétention, analogue à celle de Kovats (**56**) et employant des étalons internes : Naphtalène, phénanthrène, chrysène, picène. Ces index calculés selon la formule ci-dessous sont moins sensibles aux conditions opératoires et permettent d'avoir des banques de données pour l'identification des structures séparées par chromatographie gazeuse (**46,55,57,58**).

Une correspondance entre les index de rétention et le nombre de cycles totaux peut ainsi être établie:

Zones d'index	Nombre de cycles
100-200	1
200-300	2
300-400	3
400-500	4
>500	>5

index de rétention de la substance "x"

$$Ix = 100Z + 100 \frac{trx - tr1}{tr_2 - tr_1}$$

avec : trx = temps de rétention de "x"

tr_1, tr_2 = temps de rétention des substances étalons 1. 2... avec $tr_1 < trx < tr_2$.

Z = nombre de noyaux aromatiques de la substance étalon

Malgré ces avantages, l'application de la chromatographie gazeuse dans le domaine des produits issus du charbon présente quelques limitations :

- L'analyse directe d'un échantillon brut est généralement impossible.
- La contrainte de volatilité limite le champ d'application de la méthode aux fractions dites légères qui représentent généralement un faible pourcentage de l'échantillon global.
- L'adsorption irréversible de certains composés rend l'analyse quantitative difficilement interprétable (quantité importante de structures non dosées) et diminue l'efficacité des colonnes.

Pour contourner ces différentes limitations, on a souvent recours à la chromatographie liquide haute performance (HPLC).

3.3 Chromatographie liquide haute performance (HPLC)

Certes l'efficacité des séparations obtenues en chromatographie capillaire est actuellement inaccessible aux techniques HPLC. Mais ces dernières présentent des avantages par rapport à la chromatographie gazeuse et aux techniques de chromatographie classiques sur silice ou sur alumine. En effet :

- L'emploi de colonnes remplies de support à très faible granulométrie (5-40µm) augmente l'efficacité des séparations par rapport à la chromatographie classique (**3**).

- Les conditions de haute pression permettent de travailler à grande vitesse d'écoulement de l'éluant et à des débits constants. Ceci confère à ces techniques une meilleure reproductibilité des mesures et un gain de temps considérable.

- Elles présentent une meilleure sélectivité par rapport à la GC/CC et ceci tient principalement à deux raisons :

* En chromatographie liquide, le processus de séparation est régi par l'interaction entre l'éluant, la phase stationnaire et les structures à séparer. Alors qu'en chromatographie gazeuse, les interactions se résument entre une phase stationnaire (généralement apolaire) et le substrat.

** La variété des phases stationnaires actuellement disponibles dans le commerce (phases greffées apolaires et polaires) permet d'obtenir une sélectivité spécifique (séparation selon le nombre de noyaux aromatiques, selon le degré d'alkylation).

- Elles rendent possible l'analyse de la quasi totalité de l'échantillon (rappelons qu'en GC/CC la volatilité des produits limite l'analyse aux fractions légères de l'échantillon).

Enfin, la disponibilité de détecteurs sensibles et sélectifs (UV, fluorescence) ,travaillant à des longueurs d'onde variables

et spécifiques, explique le choix général de ces techniques dans l'analyse des mélanges complexes. Par exemple le benzo(a)pyrène présente un maximum d'absorption à 290 nm sans interférence avec le pérylène (**59**) alors que ces 2 isomères ne sont pas différenciés en GC/CC. Klat (**60**) a utilisé un détecteur UV à longueur d'onde variable (détecteur photodiode) en HPLC pour suivre l'influence des conditions opératoires sur la composition des produits d'hydroliquéfaction. Bartle et al. ont également montré l'efficacité de la fluorescence dans la détection de six isomères de masse 252 (benzopyrène, pérylène) contenus dans les dérivés du charbon (**33**).

Ces différents avantages font de la HPLC une des méthodes les plus utilisées pour l'étude des produits du charbon.

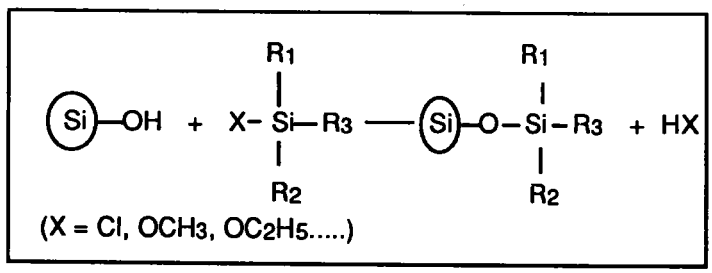
3.3.1 HPLC sur phases greffées.

Comme nous l'avons souligné aux paragraphes précédents, ,l'utilisation des phases stationnaires classiques (silice, alumine) semble mal adaptée aux dérivés complexes du charbon. Ceci est dû surtout aux phénomènes d'adsorption irréversibles, au manque de sélectivité et à la grande sensibilité de ces phases à l'eau d'adsorption.

Ces différents inconvénients expliquent le recours aux phases greffées de différentes natures.

Les fonctions OH (silanols) présentes sur la surface du gel de silice peuvent être utilisées pour le greffage de groupements chimiques variés. On obtient ainsi des phases de différentes polarités et des interactions entre solvants, phases stationnaires et soluté également différentes (**61**).

Actuellement la méthode de greffage la plus utilisée consiste à faire réagir un chlorosilane sur les groupements silanols de la silice selon le schéma suivant :



Avec R =

1) Greffons polaires

- amines : $-(CH_2)_n-NH_2$ (amine), $-(CH_2)_3N(CH_3)_2$ (dimethylamine)
  $-(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH_2$ (diamines).
- nitriles : $-(CH_2)_n-CN$
- diol : $-(CH_2)_3-OCH_2-CHOH-CH_2OH$.

2) Greffons apolaires

- alkyle : $-(CH_2)_n-CH_3$: avec n =2 (propyle), 7 (octyle), 17 (octadecyle)

Ceci nous amène à distinguer deux techniques de chromatographie à haute performance (HPLC) selon la nature des greffons et les processus mis en jeu, comme l'illustre la figure 11 ci aprés :

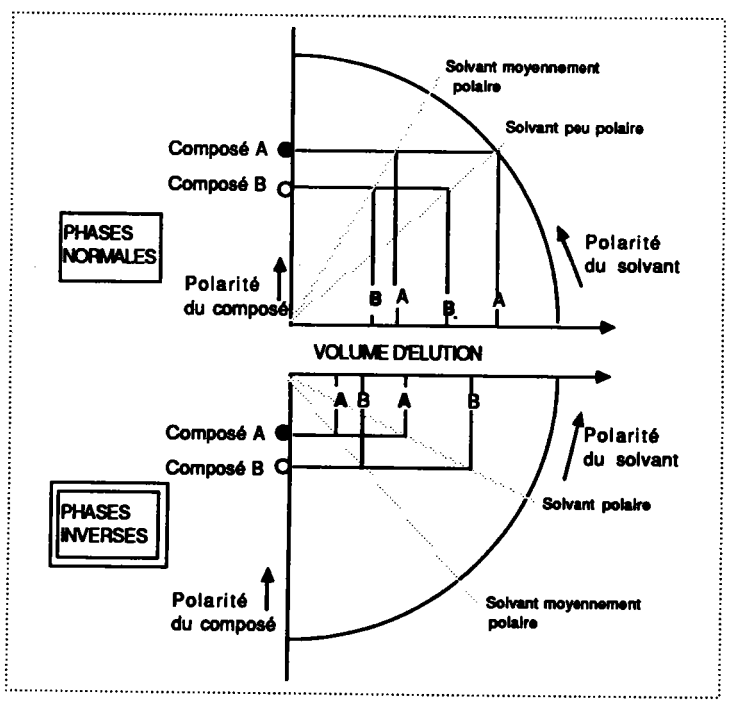


Figure 11 . Schéma de principe de la chromatographie liquide haute performance (HPLC) en phase normale et en phase inverse (selon **4**).

a) HPLC en phase inverse

Le greffon est un groupement apolaire (octadecyle : C_{18}). La phase mobile dans ce cas est polaire (généralement un gradient de mélange binaire : eau/acétonitrile, eau/méthanol).

L'efficacité de la séparation entre les 2 solutés A et B augmente avec la polarité de la phase éluante. Les composés les moins polaires sont élués en dernier.Le processus inverse est obtenu dans le cas de la HPLC en phase normale.

Les avantages de la HPLC en phase inverse sur la séparation des hydrocarbures polycycliques aromatiques ont été relevés par plusieurs auteurs (**32,62,63**). Wise (**59**) a comparé les résultats de la séparation d'hydrocarbures polycycliques aromatiques sur phase normale (silice, -NH2) et sur phase inverse (C_{18}). Les résultats obtenus par ces auteurs (Tableau 10) montrent la performance de la phase inverse pour la séparation des polyaromatiques et leurs dérivés alcoylés. L'efficacité de cette technique dans l'analyse des dérivés du charbon fut également relevé par d'autres auteurs (**30,64**) mais le gros inconvénient de ces phases, dans le cas des dérivés du charbon, est de nécessiter des éluants polaires (eau ou méthanol) peu compatibles avec la solubilité de ces produits du charbon. Nous nous intéresserons donc particulièrement à la HPLC phase normale, que nous avons seule appliquée.

b) HPLC phase normale

Dans ce cas, le greffon est un groupement polaire (aminosilane, cyanosilane, diol), les phases mobiles employées sont apolaires (alcanes) ou très peu polaires (mélanges binaires : alcanes/dichlorométhane ou chloroforme, ces derniers étant appelés modificateurs polaires).

L'utilisation des phases polaires de type aminosilane ($-NH_2$), cyanosilane (-CN) pour l'étude des produits pétroliers et charbonniers a fait l'objet de plusieurs publications (**65-69**). Boduszinsky et al. (**70**), Allen et al. (**71**) ont testé les phases NH_2, CN , diols et NO_2 pour le fractionnement des liquides issus du charbon en fonction du nombre de noyaux aromatiques. Selon ces auteurs les phases NH_2 et NO_2 sont plus sélectives et mieux adaptées.

Matsunaga (**72**) a comparé (cf Table 11) ces mêmes phases à la silice (Lichrosorb Si 60) et à une phase greffée acide sulfonique (Nucleosil-SA).

Les plus grands facteurs de capacité et la plus grande sélectivité sont obtenus avec la phase NO_2. Le processus de séparation ferait intervenir un mécanisme de complexe de transfert de charge entre le greffon et les électrons π des hydrocarbures polycycliques aromatiques (ce type d'interaction sera discuté dans la partie V, p.141).

La phase NH_2 présente une meilleure sélectivité par rapport aux autres.

Liphard (**73**), a par ailleurs montré l'efficacité des phases lichrosorb NH_2 pour la séparation de 16 composés polycycliques aromatiques et 26 composés hydroaromatiques. Selon cet auteur la séparation se fait en fonction du nombre de doubles liaisons.Ce résultat fut récemment confirmé par ailleurs (**70**)

Tableau 10. Résultats comparatifs des index de rétention d'hydrocarbures aromatiques en HPLC phase normale et phase inverse. (standards :naphtalène, phénantrène, benz(a)anthracène.) .
Solvants : a = Hexane b = Acétonitrile / eau (85:15 %)

Composés	Phase normale [a]		Phase inverse [b]
	Silice	-NH2	ODS (C18)
Naphtalène	2,00	2,00	2,00
Acénaphtène	2,30	2,10	2,64
Fluorène	2,25	2,55	2,70
Anthracène	2,95	2,94	3,20
Phénanthrène	3,00	3,00	3,00
1-Me phenanthrène	3,26	3,02	3,39
3-Me phenanthrène	3,24	3,12	3,29
9-Me phenanthrène	3,18	3,02	3,34
Benzo(a)fluorène	3,95	3,51	3,79
Pyrène	3,06	3,37	3,58
1-Me pyrène	3,23	3,46	3,98
2,7-diMe pyrène	-	3,47	4,42
Fluoranthène	3,42	3,51	3,37
Benzo(c)phénanthrène	-	3,64	3,53
Benz(a)anthracène	4,00	4,00	4,00

Tableau 11. Résultats comparatifs de la selectivité de différentes phases normales pour la séparation d'hydrocarbures polycycliques aromatiques (selon **72**).

	Nucleosil				Lichrosorb
Composés	PHe-NO_2	NH_2	CN	SA	Si-60
		Facteurs de capacité k'			
Dodecylbenzene	0,09	0,00	0,06	0,05	0,14
Toluène	0,09	0,05	0,06	0,14	0,25
Tétraline	0,14	0,05	0,06	0,18	0,33
Naphtalène	0,68	0,23	0,22	0,23	0,44
Biphényle	0,68	0,25	0,29	0,23	0,61
Fluorène	1,55	0,36			
Anthracène	1,91	0,54	0,53	0,45	0,75
Fluoranthène	4,64	0,86	0,61		
Pyrène	3,18	0,91		0,55	0,83
Chrysène	6,27	1,32	0,80	0,82	1,33
Benzo(e)pyrène	12,18	1,82	1,00		1,69
Dibenzofuranne	1,23	0,36			
Dibenzothiophène	1,72	0,50			
		Selectivité S			
$S = \frac{k'(\text{chrysène})}{k'(\text{naphtalène})}$	9,22	5,74	3,64	3,57	3,02

Solvant = hexane, 1ml/min

3.3.2 CHROMATOGRAPHIE PAR PERMEATION DE GEL (GPC).

La distribution des masses moléculaires reste, à côté de la composition chimique des mélanges, un facteur important d'évaluation des différents composants des hydroliquéfiats.

La méthode de choix pour leur détermination est la chromatographie par perméation de gel. Elle emploie des colonnes remplies de gel, constitué de pores de diamètre déterminé et sépare les molécules en fonction de la taille (volume hydroaromatique). Son principe est schématisé par la figure 12 ci-après.

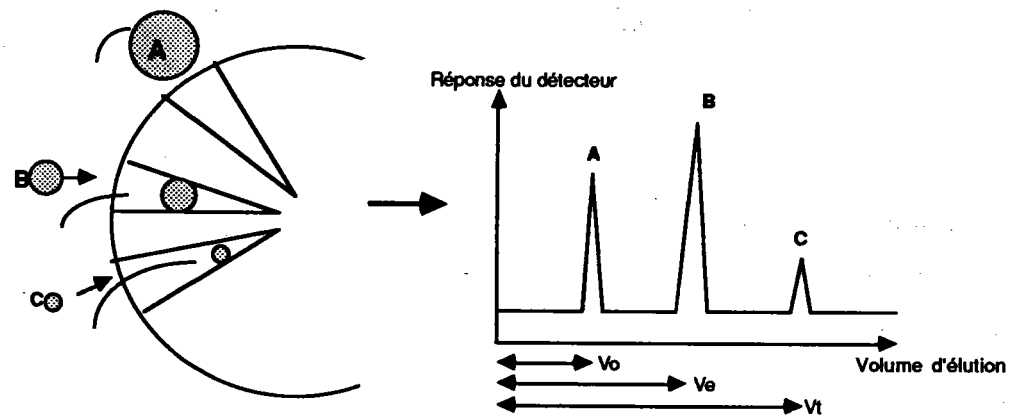


Figure 12. Schéma de principe de la GPC.

Les composantes du mélange sont séparées par passage sur un gel réticulé de porosité définie et soigneusement calibrée (généralement du polystyrène).

- Les grosses molécules A ne peuvent pénétrer à l'intérieur du gel et sont éluées les premières au volume Vo (Vo = volume d'exclusion).

- Les petites molécules C pénètrent dans toute la partie perméable du gel et migrent lentement. Elles sont éluées les dernières au volume Vt (Vt=volume total).

- Entre ces deux cas limites, les molécules B pénètrent sélectivement dans le gel, on parle de volume de perméation ou d'élution (Ve = volume d'élution).

La séparation est donc fondée théoriquement non sur les interactions avec les types de chromatographie que nous venons de décrire mais sur la taille moléculaire.

Les études et les applications sur ce type de chromatographie sont très nombreuses (**74-77**), mais toutes convergent vers les mêmes observations. Les résultats obtenus par Aune et al.(figure 13) (**4**) illustrent bien les difficultés d'analyse et l'influence limitative des paramètres opératoires dans l'analyse des dérivés du charbon.

- Effets de solvants

Certains solvants hétéroatomiques, comportant des doublets libres (THF), peuvent donner lieu à des liaisons hydrogène avec les composés phénoliques ou aminés.De ce fait, la masse molaire ne correspond plus à la masse du composé mais à celle du complexe THF/ produit (**78,79**).

Mulligan et al. (**80**) ont testé un solvant fortement polaire (diméthylformamide) en GPC. Les hydrocarbures aromatiques sont élués anormalement mais les composés polaires (phénols) sont élués cette fois ci au volume attendu. Selon ces auteurs l'emploi d'un solvant polaire favorise les interactions entre l'éluant, la phase stationnaire et les composés à séparer, et perturbe l'ordre d'élution attendu.

Ces aspects montrent l'importance capitale du choix du solvant en GPC. Dans son application aux produits du charbon, plusieurs solvants ont été proposés , notamment les solvants moins susceptibles de donner des associations moléculaires par exemple:

le chloroforme (**81**), le dichlorométhane (**82**) , le benzène (**83**), le toluène où le tétrachlorobenzène (**81,84,85**).

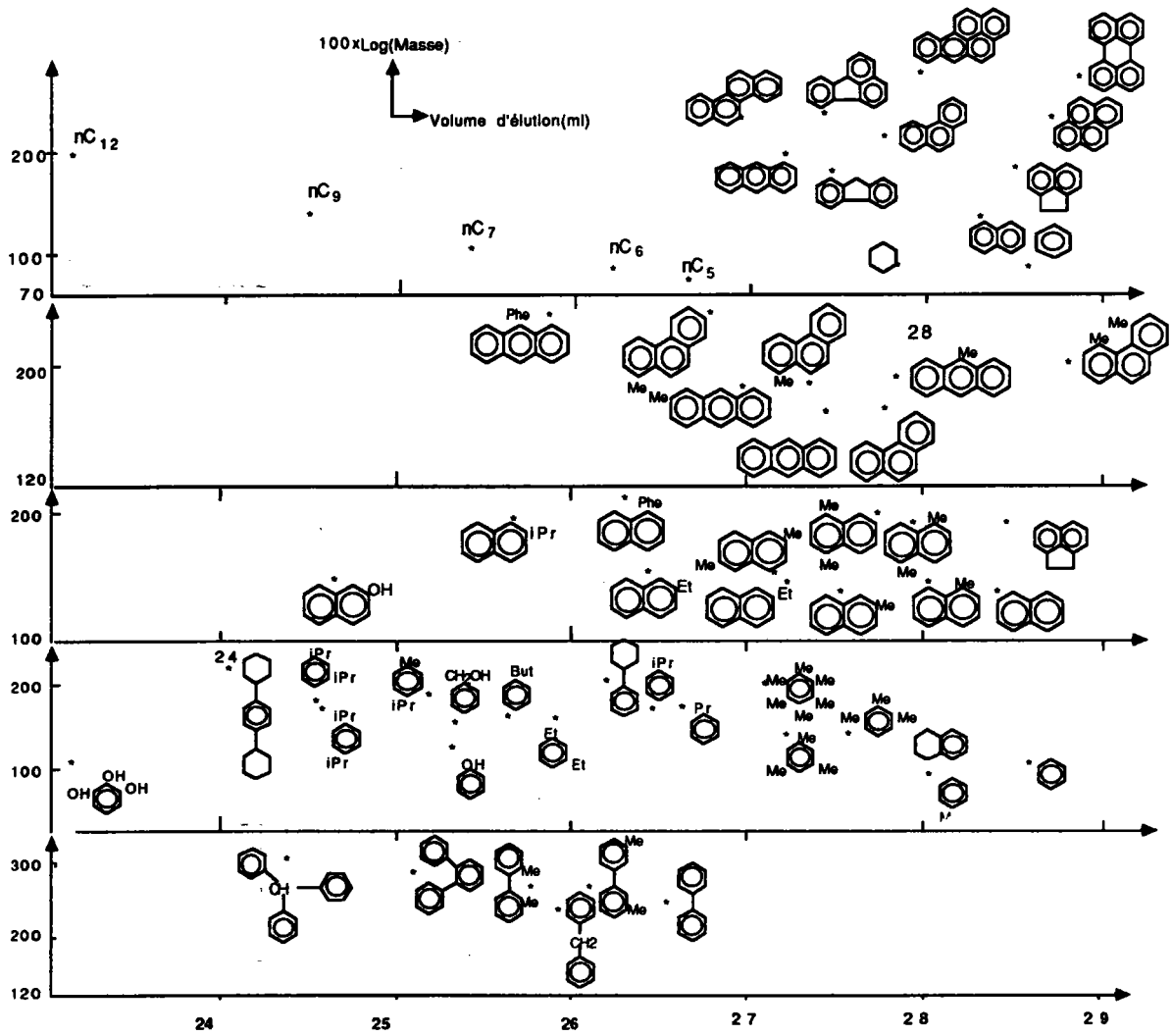


Figure 12. Elution caractéritique de quelques composés modèles en chromatographie par perméation de gel.

- Effet Péri

Dans le cas des hydrocarbures polycycliques aromatiques péri condensés, l'ordre d'élution est inversé (faibles masses avant les fortes masses). De plus les péricondensés sont élués après les catacondensés de même masse. Ces phénomènes, connus sous le nom d'effet Peri, semblent dépendre de la nature de la phase stationnaire et du solvant d'élution (**82,84,86**).

- Effets de Polarité

Ce phénomène est lié aux effets adsorbants. Les phases adsorbantes commercialisées sont constituées généralement de silice dont les sites actifs sont inhibés par silylation. Toutefois, il existe encore des groupements silanols libres qui conférent à l'adsorbant un pouvoir de rétention des structures par phénomène d'adsorption en plus de l'effet de perméation. Ceci a pour conséquence une rétention plus importante des substances qui sortent à des domaines de masse non compatibles (**87**).

- Effets de "substituants"

La nature et la composition des substituants alkyles influencent très sensiblement l'ordre d'élution des composés. Ce phénomène est relevé par ailleurs par Edström (**76**).

Ces différents problèmes montrent les difficultés de l'application de cette technique aux produits complexes du charbon (variabilité des structures) aussi bien pour une détermination de la masse moyenne (**86,88**) que pour des fins de séparation (**89,90,91**) et d'analyse.

Par ailleurs l'approche analytique emploie comme critère la distribution des masses entre un volume Vo (volume d'exclusion, souvent d'un polystyrène de masse élevée) et Vt (volume de rétention d'un composé bien retenu dans les conditions de travail:exemple "α naphtol"). Cette approche ne peut être fiable que lorsque la réponse du détecteur est linéaire et proportionnelle a une concentration donnée de soluté dans le domaine des masses éluées (**81**). Les différents détecteurs actuellement disponibles pour la GPC semblent être assez limités:

- La détection par index de réfraction (RI) est limitée par l'inversion de polarité observée pour les fortes masses (**92**).

- La distribution des groupes fonctionnels qui absorbent d'une façon spécifique en IR n'est généralement pas uniforme (**81**).

- La détection UV est certes sensible et linéaire, mais la réponse du détecteur dépend fortement de la longueur d'onde de travail et du coefficient d'extinction des composés, d'où la nécessité de la calibration du détecteur analytique.

Cagniant et al. (**45,77**) proposent une répartition structurale en aromatiques condensés, aromatiques non alcoylés, aromatiques alcoylés et asphaltènes et leur estimation quantitative dans l'analyse de différents dérivés du charbon.Comme le préconisent d'autres auteurs (**86,93,94**), ils ont employé des fractions SESC des produits à analyser ainsi que des substances étalons pour calibrer le détecteur (RI).

4 - Chromatographie de complexation par tranfert de charge

4.1 Généralités

La formation de complexes moléculaires entre composés aromatiques est un phénomène connu de longue date. Dès 1949, Godlewicz (**95**) fractionne un mélange d'hydrocarbures aromatiques sur une silice imprégnée de Trinitrotoluène.

Certains composés sont en effet capables de transférer un électron à une autre entité moléculaire, ils sont appelés donneurs d'électrons D. Les composés auxquels il est possible de transférer des électrons sont dits accepteurs A. On parle de complexes donneur-accepteur d'électrons (DAE). Le processus de complexation est régi par une loi d'équilibre :

$$A + D \rightleftharpoons AD$$

caractérisée par une constante : $K^{AD} = (AD) / (A)(D)$

() = activité

L'enthalpie de formation de ces complexes est de l'ordre de quelques Kj/mole (pour mémoire, une liaison par pont hydrogène = 29 KJ/mole), il s'agit donc de liaisons faibles.

Pour un accepteur donné, la vitesse de formation et la stabilité du complexe dépendent de 3 facteurs :

- le Potentiel d'ionisation du donneur électron

La vitesse de formation du complexe π est inversement proportionnelle au potentiel d'ionisation du donneur.

- le nombre de noyaux aromatiques

La vitesse de formation et la stabilité du complexe augmentent avec le nombre de noyaux aromatiques

- La présence de substituants

La présence de substituants donneurs d'électron (alkyle, alkoxy, amine) accroît le caractère donneur. Inversement la présence de substituants attracteurs d'électron (NO_2, Cl, Br, CN) accroît le caractère accepteur des composés aromatiques.

Les chromatographies qui mettent en oeuvre ce type d'interactions sont rassemblées sous les vocables "Chromatographie donneur-accepteur"(DAE) ou "chromatographie par transfert de charge"(CTC).

Ce type de chromatographie s'est développé depuis Godlewicz par la mise au point de phases beaucoup plus spécifiques et en particulier de phases greffées utilisables en mode HPLC. Les techniques de greffage ont été discutées récemment par Foucault et al. (**96**). Nous nous limiterons à citer (Tableau 12) des exemples de ligands "accepteurs d'électron" d'emploi courant dans le domaine des mélanges complexes (produits du pétrole et du charbon).

4.2 Séparation des composés hydroaromatiques par complexe de transfert de charge

4.2.1 Intérêts de la séparation

L'évaluation et l'analyse des composés semi-hydrogénés (hydroaromatiques) dans les produits issus de l'hydroliquéfaction catalytique sont intéressantes à plusieurs points de vue :

- Ces composés sont connus comme d'importants intermédiaires dans le transfert d'hydrogène lors des processus d'hydroliquéfaction catalytique (**108,109,110**). Cet aspect a été discuté dans le chapitre précédent.

Rappelons que certains auteurs (**111,112**) relient la qualité d'un solvant d'hydroliquéfaction à la quantité et à la nature des structures hydroaromatiques présentes, les pourcentages d'hydrogène transférés par ces composés dépendant essentiellement de leurs structures (**113,114**).

- Des essais toxicologiques réalisés sur des hydroliquéfiats de charbon ont montré l'implication des hydrocarbures polycycliques aromatiques (notamment les dérivés du benzopyrène) dans la génèse de certains cancers (**107,115**).

Il est évident que le développement industriel de la filière "hydroliquéfaction" nécessiterait une élimination poussée de ces

composés dans les produits finaux. Cette élimination peut se faire essentiellement via des dérivés hydroaromatiques suite à une hydrogénation catalytique. Des études comparatives de produits issus des procédés SRC et H-coal ont montré une diminution de 95% de la toxicité consécutive à une transformation de 80% des composés polycycliques aromatiques en composés hydroaromatiques après un hydrotraitement catalytique (**116**). Il résulte de ce fait, un intérêt supplémentaire porté aux nouvelles générations de procédés d'hydroliquéfaction à deux étapes, comportant une unité d'hydrogénation qui augmente la qualité des produits vis à vis des considérations toxicologiques.

Ces deux aspects (pouvoir donneur et problèmes d'environnement) montrent l'importance de l'évaluation et de la caractérisation des hydroaromatiques pour l'étude et le développement des différents procédés d'hydroliquéfaction.

Tableau 12. principaux agents complexants

Modes	Agents complexants	Applications	Ref
HPLC	dinitro 2,4 dinitro 2,4 trinitro 2,4,6 avec = -(CH2)n-NH- anilino n = 3, 4, 8 -(CH2)3 -NH-S- sulfamidopropyle -(CH2)3 -NH-C- amidopropyle	HPAs - dérivés du pétrole - dérivés du charbon	96, 97 98,99
HPLC	avec X = Cl, Br tétrahalogenophtalimidopropyle	HPAs dérivés du charbon	46, 100 101
HPLC	caféine	HPAs	102
HPLC	pentafluoro benzamidopropyle	HPAs	103
Chromatographie - liquide/colonne - couche mince (la phase est imprégnée de l'agent complexant)	trinitro 1,3,7 fluorénone (TNF)	HPAs	104
	acide picrique	Fuel de synthèse	105 106

4.2.2 Principes de la séparation

Son objectif est d'isoler en une fraction discrète les structures hydroaromatiques par complexe de transfert de charge sur colonne d'acide picrique avant leur caractérisation par des techniques spectroscopiques. Cette approche permet une analyse structurale détaillée (différents isomères) des composés hydroaromatiques.

La méthode mise au point par Wozniak et al (**105,106**) et appliquée pour la séparation et l'analyse des structures hydrogénées de fuel de synthèse et de produits d'hydroliquéfaction du charbon a retenu toute notre attention.

Ces auteurs emploient un support d'alumine imprégné d'acide picrique comme agent complexant et une série éluotropique spécifique pour concentrer dans une fraction les composés hydroaromatiques. La figure 14, ci-après montre un exemple du processus de complexation des hydrocarbures polycycliques aromatiques par l'acide picrique.

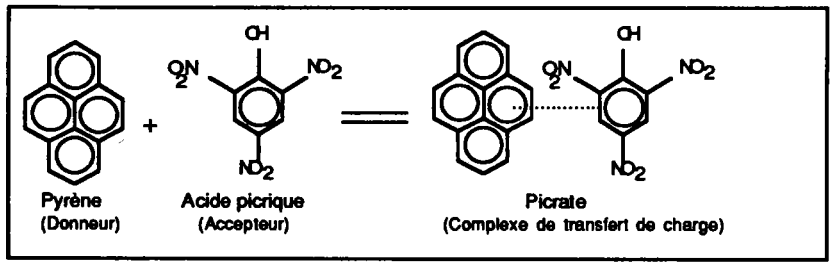


Figure 14. principe de la complexation par transfert de charge sur acide picrique.

Le choix de l'adsorbant et de l'agent complexant a une grande importance.

- Choix de l'adsorbant

L'emploi de la silice imprégnée d'acide picrique apporterait certes une meilleure résolution mais nécessiterait un système d'élution isocratique (apolaire)(**106**).En effet les solvants polaires libèrent l'agent complexant (phénomènes de "bleeding") avant la séparation.

L'alumine, support basique, limite ces phénomènes et permet de travailler avec des solvants polaires. En plus, elle permet, au cours de l'élution, le clivage des picrates avec régénération des structures hydroaromatiques (**107**).

- Choix de l'agent complexant

Généralement les structures hydroaromatiques ne forment pas de picrates ou forment des picrates moins stables que les composés aromatiques correspondants.Ceci permet leur fractionnement par un choix judicieux des solvants d'élution. La série éluotropique proposée par les auteurs emploie : l'hexane (élution des paraffines), un mélange dichlorométhane/hexane : 3/100 puis un mélange dichlorométhane/hexane : 15/100 suivi de benzène pour l'élution respective des composés polycycliques aromatiques et des composés polaires.

Nous avons appliqué cette technique pour l'analyse de nos échantillons (Chapitre 2, Partie V, p. 141).

5 - Autres méthodes d'évaluation des hydroaromatiques

Plusieurs méthodes , mettant en oeuvre le plus souvent des techniques spectroscopiques, peuvent être considérées pour l'évaluation des structures hydroaromatiques. Nous rappelons les plus usitées dans le cadre des dérivés du charbon.

5.1 Méthodes par RMN

Ces méthodes sont développées essentiellement pour la détermination du pouvoir donneur (hydrogène transférable) par RMN ^{1}H (**117-119**) et RMN 13C (**120,121**). Par exemple celle proposée par Del Bianco et al (**111**) pour l' estimation de l'hydrogène transférable par une huile de recyclage, emploie la RMN ^{1}H pour la quantification de l'hydrogène transférable (intégration de la zone de déplacement chimique correspondant à la quantité d'hydrogènes benzyliques et hydroaromatiques : 1,4-3.3ppm) et la RMN ^{13}C pour déterminer la quantité d'hydrogène non transférable effectivement (interférence notamment des groupements alkyles en α des noyaux aromatiques, et de certains composés oléfiniques). Ces techniques présentent, comme l'ont soulignés ces auteurs, quelques inconvénients:

- appareillage sophistiqué
- temps d'analyse long
- résultats approximatifs,surestimés(phénomènes d'interférence) et ne donnant généralement pas d'informations sur la compositon structurale.

5.2 Méthodes par spectrométrie de masse

Swansiger et al. (**122**) proposent une approche par spectrométrie de masse bas voltage pour la quantification des différentes classes de composés hydroaromatiques (dihydro, tétrahydro, hexahydro....) après préfractionnement de l'échantillon en fonction du nombre de noyaux aromatiques. Cette technique qui nécessite un étalonnage fastidieux est limitée par :

- les phénomènes d'interférence (hétéroatomes)
- l' absence d'étalons
- le fait qu'il ne renseigne pas sur la composition structurale (isomères) des hydroaromatiques.

6- Méthodes de caractérisation

La littérature relative à l'utilisation des méthodes spectroscopiques (IR, IR-TF, RMN1H, RMN13C, Spectométrie de masse) pour l'étude des produits du charbon, est assez riche en exemple d'application. Ces techniques peuvent être employées seules ou couplées aux différentes méthodes chromatographiques.Le dernier ouvrage de Kershaw et al.(**139**) passe en revue toutes ces techniques analytiques ainsi que les améliorations apportées ces dernières années.

Pour notre part, nous nous limitons à souligner (tableau 13) les différentes méthodes généralement appliquées aux hydroliquéfiats, ainsi que leurs avantages et limitations.

Tableau 13. Diverses méthodes de caractérisation des liquéfiats.

Méthodes Spectroscopiques	Domaine d'étude. - avantages.	Couplages	Limitations
UV Fluorescence Phosphorescence	identification des structures aromatiques (**123**) (voir différents isomères) - sensiblilité - quantitativité - possibilité d'emploi d'une source laser (**124,125**)	GC/UV (**126**) HPLC (**4**)	nécessite un fractionnement fin. quantification difficile dans le cas des produits d'hydroliquéfaction (cause:présence de dérivés Alkyles) (**127**)
IR FT-IR	Suivi des séparations par l'étude de l'évolution des groupements fonctionnels (NH, OH, C-O,...) (**12**) -stade qualitatif meilleur sensibilité et et meilleur résolution que l'IR classique (**128**). - possibilité de variation de la résolution - banques de spectres.	GC/IR (**129,130**) HPLC/IR (**131**)	ne convient pas à l'étude quantitative des structures polyaromatiques.
(RPE)	Etude des centres paramagnétiques		Bonne méthode d'approche du mécanismes d'action des catalyseurs (**140**)
RMN ^{1}H ET ^{13}C RMN du solide	- Caractérisation globale de l'échantillon. - Détermination de l'aromaticité par les techniques de paramétrisation (**132**). - Possibilité de sélection des différents types de carbone par les tehniques modernes de pulse (**132,46**). - Applicable aux produits peu solubles dans les solvants usuels.		- Application souvent limitée par la solubilité des produits. - quantification difficile - quantification difficile
Spectrométrie de Masse (SM) Couplage GC/SM	Caractérisation des composés aromatiques, azotés, soufrés, et oxygénés (**133**) Séparation et identification des composés volatiles	LC/MS (**134,135, 136**) MS/MS (**137**)	- Applications limitées par la volatilité des produits.

Tableau 13 (suite). Diverses méthodes de caractérisation des liquéfiats.

AUTRES METHODES

OSMOMETRIE DE TENSION DE VAPEUR	Détermination des masses molaires moyennes en nombre ≤ 1000.		Résultats dépendent de la solubilité de l'échantillon dans le solvant utilisé (pyridine, toluène)
Analyse élémentaire	Teneur en C, H, O, N, S, Cl		Résultats dépendent de l'homogénéité de l'échantillon et de sa combustion complète. **(138)**

Bibliographie chapitre 1.

Partie B.

(1) K.B.BARTLE "Spectroscopic analysis of coal liquid",Coal Science and Technology, Elsevier-Amsterdam.,1989, 12, 13.

(2) H.R.SCHULTEN, N.SIMMLEIT, A.MARZEC, Fuel.,1988, 67, 619.

(3) M.M.BODUSZINSKY, R.J.HURTUBISE, H.F.SILVER Fuel.,1984, 63, 93.

(4) A.GERNARD, Thèse de doctorat Université de Droit, d'economie et des Sciences - Aix Marseille, 1987

(5) M.J.MIMA, H.SCHULTZ and W.E.McKINSTRY "Analytical methods for coal and coal products" C.KARR,Jr Academic press New-York.,1978, 1, 557.

(6) I.SCHWAGER and T.F.YEN, Fuel.,1978, 50, 1381.

(7) M.L.POUTSMA, E.L.YOUNGBLOOD, G.E.OSWALD, W.COHRAN Fuel.,1982, 61, 314.

(8) W.R.JACKSON, F.P.LARKINS, P.THEWLIS and I.WATKINS Fuel.,1983, 62, 606.

(9) R.E.TISCHER, B.R.UTZ "A standard batch screening test for coal liquefaction catalyst". Preliminary report DOE/PETC/TR.83/2, 1983.

(10) M.BESSON, R.BACAUD, H.CHARCOSSET, V.L.CEBOLLA, M.OBERSON Fuel Process. Technol.,1986, 12, 91

(11) M.C.FOUCHERES, Thèse de doctorat Université de Metz, 1984.

(12) M.ALULA, Thése de doctorat, Université de Metz,1988.

(13) V.L.CEBOLLA, R.BACAUD, M.BESSON, D.CAGNIANT, H.CHARCOSSET, , Bull.Soc..Chim.,1987, 6 ,935.

(14) H.R.SCHULTEN and A.MARZEC, Fuel.,1986, 65, 855.

(15) J.DELPUECH, D.NICOLE, D.CAGNIANT, P.CLEON, M.C.FOUCHERES, D.DUMAY, J.P.AUNE ET A.GENARD, Fuel Proc Technol.,1986, 12, 205.

(16) N.E.COOKE, O.M.FULLER and R.P.GAIKWAD, Fuel.,1989, 68, 1227.

(17) C.E.SNAPE and K.D.BARTLE ,Fuel.,1984, 63, 883.

(18) D.M.JEWELL, R.G.RUBERTO and B.E.Davis, Anal.Chem.,1972, 44, 2318.

(19) P.CLEON, M.C.FOUCHERES, G.KIRSCH, R.GRUBER, D.CAGNIANT Entropie.,1983, 113.

(20) J.W.VOGH and J.S.THOMSON, Anal.Chem.,1981, 532, 1345

(21) M.FARCASSIU, Fuel.,1977, 56, 9.

(22) S.A.FARNUM and B.W.FARNUM, Anal.Chem.,1982, 54, 979

(23) J.F.SCHABRON, R.J.HURTUBISE AND H.F.SILVER
Anal. Chem., 1979,51,1426

(24) M.K.MARSH, C.A.SMITH, C.E.SNAPE, B.J.STOKES
J. Chromatogr.,1984, 283, 173

(25) M.FARCASSIU, T.O.MITCHELL and D.D.WHITEHURST
CHEMTECH.,1977, 680

(26) Y.YURUM and M.LEVY, Fuel.,1985, 64, 102

(27) B.RUBIO and A.MASTRAL, Fuel.,1985, 64, 1127

(28) D.W.WHITEHURST, T.O.MITCHELL, M.FARCASSIU "Coal liquefaction. The Chemistry and Technology of Thermal Process",Academic press New york.,1980, 29.

(29) M.NOVOTNY, M.KONISHI, A.HIROSE, J.GUCKMAN and D.WIESLER
Fuel., 1985, 64, 523

(30) R.B.LUKE, D.W.LATER, C.W.WRIGHT, E.K.CHESS and W.C.WEIMER
Anal.Chem., 1985, 57, 633

(31) D.W.LATER, M.L.LEE, K.D.BARTLE, R.C.KONG
Anal.Chem., 1981, 53, 1612

(32) D.W.LATER, B.W.WILSON and M.L.LEE
Anal.Chem., 1985, 57, 2979

(33) K.D.BARTLE, M.L.LEE and S.A.WISE
Chem.Soc.rev., 1981, 10, 113

(34) R.P.W.SCOTT, J.Chromatogr.Sci.,1980, 18, 297

(35) B.L.KARGER, L.R.SNYDER and C.HORVATH
"An Introduction to Separation Science",WILEY, New-york, 1974

(36) L.R.SNYDER, J.Chromatogr.,1971, 63, 15

(37) R.J.HURTUBISE, T.W.ALLEN and H.F.SILVER
Anal.Chem. Acta., 1981, 126, 225

(38) H.ENGELHARDT and H.WIEDEMAN
Anal.Chem., 1973, 45, 1641.

(39) I.HALASZ, Erdöl und Kohle.,1978, 31, 480

(40) M.ALLULA, M.DIACK, R.GRUBER, G.KIRSCH, J.C.WILHEM,D.CAGNIANT
Fuel.,1989, 68, 1330

(41) I.HALASZ, Erdöl und Kohle.,1979, 32, 571

(42) G.P.BLUMER, H.W.KLEFFNER, W.LUKE and M.ZANDER
Fuel.,1980, 59, 600

(43) S.R.MOINELO, R.M.MENENDEZ, J.BERMEJO and A.GARCIA
"Proceedings.Int conf on coal science", Pittsburgh, PA, USA .,1985, 759.

(44) S.R.MOINELO, R.M.MENENDEZ and J.BERMEJO
Fuel.,1988, 67, 682

(45) M.ALULA, D.DUMAY and D.CAGNIANT
" Int conf on coal science", Maastricht,Elsevier., 1987, 707

(46) P.CLEON, Thèse de doctorat Université de Metz, 1984.

(47) M.L.LEE and B.W.WRIGHT
J.Chromatogr.Sci., 1980, 18, 345

(48) M.L.LEE, K.D.BARTLE and M.NOVOTNY
Anal.Chem., 1975, 47, 540

(49) B.S.OLUFSEN and A.BJØRSETH "Handbook of Polycyclique Aromatic Hydrocarbons", MARCEL DEKKER Inc, New york.,1983, ch6.

(50) K.D.BARTLE, A.BJØRSETH and T.RAMDAHL "Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons", MARCEL DEKKER Inc, New york.,1985, 2, ch6.

(51) M.L.LEE, M.NOVOTNY, K;D.BARTLE.,"Anal.Chem of Polyc Arom comp", Academic Press, New york.,1984.

(52) M.L.LEE, F.J.YANG, K.D.BARTLE
"Open Column Chromatography" WILEY Inter Science, New york,1984

(53) M.LEE, D.L.VASSILAROS, C.M.WHITE and M.NOVOTNY
Anal.Chem.,1979, 51, 768

(54) D.L.VASSILAROS, R.C.KING, D.W.LATER and M.LEE
J.Chromatogr.,1982,252,1

(55) J.C.LAUER, D.H.VALLES HERNANDEZ and D.CAGNIANT, Fuel.,1988, 67, 1273.

(56) A.WEHRLI and E.KOVATS, Helv.Chem.Acta., 1959, 51, 768

(57) P.CLEON, M.C.FOUCHERES, D.CAGNIANT, Chromatographia., 1984, 18, 190

(58) M.A.POIRIER, B.S.DAS, Fuel., 1984, 63, 362

(59) S.A.WISE
"Handbook of Polycyclic Aromatic Compounds",MARCEL DEKKER Inc, New york., 1983, 1, ch5

(60) L.N.KLATT, J.Chromatogr.Sci.,1979,17,225

(61) H.ENGELHARDT, Chromatographia.,1981, 14, 227

(62) T.NIELSEN, J.Chromatogr., 1979, 170,147

(63) J.CHEMIELOWIEC and A.E.GEORGE
Anal.Chem.,1980, 52, 1154

(64) T.W.ALLEN, R.J.HURTUBISE and H.F.SILVER
Anal.Chem.Acta., 1982, 141, 411

(65) G.OSVOLD ,J.Chromatogr., 1983, 282, 413

(66) P.L.GRIZZIE, J.S.THOMSON
Anal.Chem., 1982, 54, 1071

(67) R.MILLER, Anal.Chem., 1982, 54, 1742

(68) A.MATSUNAGA, S.KUSAYANAGI
Am.Chem.Soc.(Div.Fuel.Chem.)., 1981, 26, 59

(69) H.UCHINO, S.YOKOYAMA, M.SATOU and Y.SANADA
Fuel.,1985, 64, 842

(70) M.M.BODUSZINSKY, R.J.HURTUBISE, T.W.ALLEN, H.F.SILVER
Anal.Chem.,1983, 55, 225

(71) T.W.ALLEN, R.J.HURTUBISE and H.F.SILVER., Anal.Chem.,1985, 57, 666

(72) A.MATSUNAGA, Anal.Chem.,1983, 55, 1375

(73) K.G.LIPHARD, Chromatographia., 1980, 13, 602

(74) J.G.BERGMAN, L.J.DUFFY and R.B.STEVENSON
Anal.Chem.,1971, 43, 131

(75) W.A.DARK and W.H.McFADDEN, J.Chromatogr.Sci.,1978, 16, 299

(76) T.EDSTROM and B.A.PETRO
J.Polym.Sci., 1978, 21, 171

(77) D.DUMAY, Thèse de doctorat.Université de Metz 1984.

(78) C.V.PHILIP and R.G.ANTHONY, Fuel.,1982, 61, 357

(79) N.EVANS, T.M.HALEY, M.J.MULLIGAN, K.M.THOMAS
Fuel.,1986, 65, 694

(80) M.J.MULLIGAN, K.M.THOMAS and A.T.TYTKO
Fuel.,1987, 66, 147.

(81) K.D.BARTLE, D.G.MILLS, M.J.MULLIGAN, I.O.AMAECHINA and N.TAYLOR, Anal.Chem., 1986, 58, 2403

(82) H.H.OELERT and J.H.WEBER, Erdöl und Kohle.,1970, 23, 484.

(83) P.POPLE, J.FANHRICH, M.STYSKAL, J.Chrom.Science., 1976, 14, 437.

(84) I.G.BERGMAN, L.J.DUFFY, R.B.STVENSON, Anal.Chem.,1971, 43,131

(85) I.C.LEWIS and B.A.PETRO, J.Polym.Sci.,1976, 14, 1975.

(86) J.L.WONG and C.M.GLADSTONE, Fuel., 1983, 62, 870

(87) T.E.GOGSWELL, J.F.McKAY, D.R.LATHAM, Anal.Chem.,1971, 43, 645

(88) P.E.PUNGER, and M.E.SVUBERG, Fuel.,1984, 63, 606

(89) C.V.PHILIP and R.G.ANTHONY,Pre.Pap.-Am.Chem.Soc.Div. Fuel Chem.,1979, 24(3), 204.

(90) H.C.DORN and D.L.WOOTON, Anal Chem.,1976, 48, 2146.

(91) D.L.WOOTON, W.M.COLEMAN, L.T.TAYLOR and H.C.DORN, Fuel.,1978, 57, 17.

(92) K.D.BARTLE, D.G.MILLS, M.J.MULLIGAN and C.GIBSON
Fuel., 1983, 62, 724

(93) R.J.BALTISBERGER, S.E.WAGNER, S.P.RAO, J.F.SCHWAN and M.B.JONES, Prep.Pap-Am.Chem.Soc.Div.Fuel Chem., 1984, 29(1), 186.

(94) M.G.STRACHAN, R.B.JOHNS, J.Chromatogr.,1985, 329, 65.
(95) M.GODLEWICZ, Nature.,1949, 164, 1132
(96) A.FOUCAULT et R.ROSSET, Analusis., 1989, 17, 485
(97) J.S.THOMSON, J.W.REYNOLDS, Anal.Chem.,1984, 56, 2434
(98) L.NONDEK, R.PONEK, J.Chromatogr.,1984, 294, 175
(99) L.NONDEK, HRC & CC., 1985, 8, 302
(100) W.HOLSTEIN, H.HEMETSBERGER, Chromatographia.,1982, 15, 251
(101) P.JADAUD, M.CAUDE, R.ROSSET, J.Chromatogr., 1987, 393, 39
(102) G.FELIX, C.BERTRAND, F.VAN GASTEL, Chromatographia.,1985, 20,155
(103) G.FELIX, C.BERTRAND, HRC & CC.,1985, 8, 362
(104) R.G.HARVEY and M.HALONEN.,J.Chromatogr.,1966, 25, 294
(105) T.J.WOZNIAK and R.A.HITES, Am.Chem.Soc.,1983, 55, 1791
(106) T.J.WOZNIAK and R.A.HITES, Anal.Chem.,1985, 57, 1320
(107) E.J.EISENBRAUN, T.E.WEBB, J.W.BURNHAM, L.E.HARRIS Org.Prep.Proc.Int.,1971, 3, 249
(108) R.G.RUBERTO, D.C.CRONAUER, D.M.TEWELL, K.S.SHESHADRI Fuel., 1977, 56, 25
(109) H.ROTTENDORF, M.A.WILSON, Fuel., 1980, 59, 173
(110) F.J.DERBYSHIRE and D.O.WHITEHURST, FUEL., 1981, 60,655
(111) A.DEL BIANCO, M.ZANINELLI and E.GIRARDI, Fuel., 1986, 65,1062
(112) C.N.BIEN, K.P.LUTTIN, B.E.SMITH, N.WHITE Energy & Fuels., 1988, 2, 807
(113) J.E.SCHILLER and C.C.KNUDSON, Fuel., 1978, 57, 36
(114) B.WOODFINE, W.STEEDMAN, W.KEMP, Fuel., 1989, 68, 293
(115) C.W.WRIGHT, E.K.CHESS, D.L.STEWART and D.D.MALHUM Fuel.,1986, 65, 1067
(116) T.J.WOZNIAK.,Thesis.Indiana University, 1984.
(117) T.YOKONO, N.TAKASHI and Y.SANADA Energy & Fuels., 1987, 1, 360
(118) M.LEROUX, Thèse de doctorat. Uninerité de Nancy I, 1983.
(119) S.IYAMA, T.YOKONO and Y.SANADA, Carbon.,1986, 24(4), 423.
(120) K.S.SHESHADRI, R.G.RUBERTO, D.M.JEWELL and H.P.MALONE Fuel.,1978, 57, 111
(121) K.BATE and G.HARRISSON, Am.Chem.Soc.Div.Fuel Chem., 1989, 34(3), 839
(122) J.T.SWANSIGER, H.T.BEST, D.A.DANNER and T.L.YOUNGLESS Anal.Chem.,1982, 54, 2576
(123) W.E.WAY, S.A.WISE, Anal.Chem.,1984, 56, 225.
(124) T.F.VAN GEEL and J.D.WINEFORDNER, Anal.Chem.,1976, 48, 335.
(125) R.IMASAKA, T.OGAWA, N.ISHIBASHI, Anal.Chem.,1979, 51, 778.

(126) T.ACZEL, R.B.WILLIAMS, R.A.BROWN and R.J.PACIROV, "Analytical methods for coal and coal products", Academic press New york.,1978, 1, 499.

(127) W.GIGER and M.BLUMER, Anal.Chem.,1974, 46, 1663.

(128) P.M.FREDERICKS, "Spectroscopic analysis of coal liquids", Coal Science and Technology.,1989, 12, ch.5

(129) M.D.ERICKSON, S.D.COOPER, C.M.SARAPACINO and R.A.ZWEIDINGER, Appl.Spectrosc.,1979, 33, 575.

(130) A.A.GARRISON, G.MAMANTOV and E.L.WEHRY, Appl.Spectrosc.,1982, 36, 348.

(131) J.W.HELLGETH and L.T.TAYLOR, J.Chromatogr.Sci.,1986, 24, 519.

(132) M.I.ATTALIA, A.M.VASSALO and M.A.WILSON, "Spectroscopic analysis of coal liquids", Coal Science and Technology.,1989, 12, ch.7

(133) I.ZANELLA, Thèse de doctorat, Université de Metz 1987.

(134) P.J.ARPINO and G.GUIOCHON, Anal.Chem.,1979, 51, 682A.

(135) R.G.CHRISTIENSEN, H.S.HERTZ, S.MERSELMAN and E.WHITE, Anal.Chem.,1981, 53, 171.

(136) W.A.DARK, W.H.McFADDEN and D.L.BRADFORD, J.Chromatogr.Sci.,1977,15,454.

(137) K.V.WOOD,"Coal Science and Chemistry", elsevier-Amsterdam.,1987, 207.

(138) W.STEEDMAN, Fuel Process.Technol.,1985, 10, 209.

(139) J.R.KERSHAW, "Spectroscopic Analysis of Coal Liquids", Coal Science and Technology, elsevier-Amsterdam.,1989.

(140) M.OBERSON, Thèse université Claude Bernard-Lyon.

.....

Chapitre 2

Evaluation de l'activité catalytique.

Figure 17. Organigramme général. (Page 84)

1- Origine et caractéristiques des échantillon.

(Pages 76-84)

2 - Application des méthodes analytiques - Analyse des résultats et discussion.

(Pages 84-155)

I - Etude du comportement du solvant dans les conditions d'hydroliquéfaction (essai à blanc).
(pages **86-99**)

II - Méthodes de fractionnement primaire des échantillons.
(pages **100-108**)

III - Analyse directe des fractions obtenues
(pages **109-122**)

IV - Fractionnement secondaire par HPLC sur phase aminosilane des fractions F1 d'extrographie.
(pages **123-140**)

V - Séparation, quantification et analyse des composés hydroaromatiques par chromatographie par transfert de charge sur colonne d'acide picrique (critère n°5).
(pages **141-153**)

VI - Hydrogénation du benzo [a] et du benzo [e] pyrène.
Séparation et caractérisation des produits obtenus.
(pages **144-155**)

Conclusion générale (P.156)

Bibliographie (Page 162)

CHAPITRE 2

Evaluation de l'activité catalytique

Rappelons que la perspective d'un développement futur de l'hydroliquéfaction du charbon est liée à la mise au point de nouveaux catalyseurs permettant de diminuer le coût des procédés et d'augmenter la qualité des produits obtenus.L'évaluation de l'efficacité de ces catalyseurs nécessite l'optimisation et l'application de méthodes analytiques adaptées et l'élaboration de critères de qualité des produits.

Nous discuterons successivement les points suivants :

1 - Origine et caractéristiques des échantillons.

2 - Application des méthodes analytiques-
Analyse des résultats et discussion

1 - Origine et caractéristiques des échantillons.

1.1 Le charbon.

Le charbon étudié est un flambant gras lorrain en provenance de Freyming.Ses caractéristiques analytiques sont reportées tableau 14.

1.2 Conditions - Appareillages et caractéristiques des échantillons

1.2.1 Conditions

Les essais d'hydroliquéfaction ont été réalisés à l' IRC (Institut de Recherche sur la Catalyse - Villeurbanne - Lyon) selon les conditions suivantes :

- charbon : 30 g
- solvant : 70 g (1-Methyl Naphtalène : 1-MeN)
- catalyseurs (2 % en masse par rapport au charbon)
- soufre (en quantité suffisante pour la sulfuration du catalyseur et pour maintenir une pression partielle de H_2S de 1 % dans la phase gazeuse de l'autoclave.)

- Pression d'hydrogène : 140 bars à température ambiante.
- Température réelle d'hydroliquéfaction : 450° C (les cycles thermiques diffèrent selon le type d'autoclave. Voir appareillages)

Tableau 14. Caractéristiques analytiques du charbon

Analyse immédiate (% en masse/charbon)		**Analyse élémentaire** (% en masse/matiére organique)	
Humidité	: 4.0	C	: 85.00
Cendres	: 6.1	H	: 5.35
Matière volatile	: 37.2	Stotal	: 0.85
Carbone fixe	: 55.7	Spyritique	: 0.30
		O	: 7.70
		N	: 1.10

Composition pétrographique (%)

Vitrinite	Exinite	Inertinite	Matière minérale
67	14	13	6

Composition des cendres (%)

SiO_2	TiO_2	Na_2O	Al_2O_3	MgO	K_2O	Fe_2O_3	CaO
40.6	0.7	0.5	21.1	3.0	4.3	10.5	1.6

1.2.2 Appareillages

Les deux autoclaves expérimentés dans le cadre de cette étude sont des simulations des réacteurs industiels(réacteurs en continu).Leurs caractéristiques sont reprises figure 15.

a) <u>Autoclave n°1</u> (Sotelem)(figure 15A)

En œuvre à l'IRC depuis 1981, il simule les procédés industriels classiques d'hydroliquéfaction à une étape.Il est caractérisé par une vitesse de chauffe et de refroidissement lente (3°C/min), et une température de palier à 450°C pendant une heure.

Au niveau de la recherche fondamentale, ce type de réacteur présente deux inconvénients :

1 - La difficulté de déterminer avec certitude, les temps de séjour dans l'autoclave à une température nominale donnée, ceci étant lié à la faible vitesse de chauffe , de refroidissement et à la mauvaise régulation thermique.

2 - La mauvaise simulation des conditions réelles d'hydroliqué -faction (réacteur en continu), où la charge (charbon, solvant, catalyseurs) est introduite à la température d'équilibre. La figure 15C, illustre bien cela.

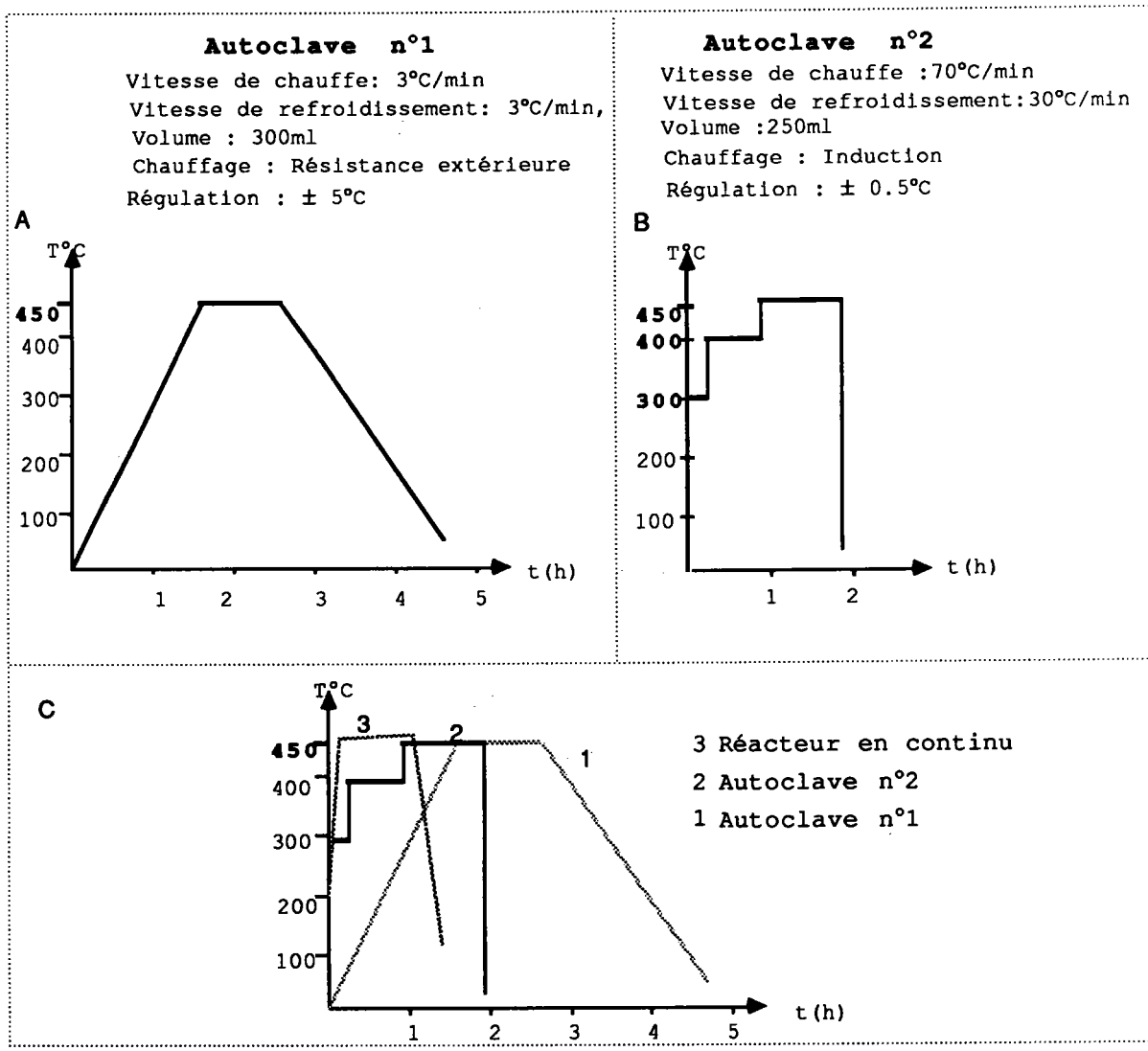


Figure 15. Caractéristiques des différents procédés d'hydroliquéfaction testés.A : procédé 1, B : procédé 2, C : comparaison des procédés avec un réacteur en continu.

b) Autoclave n°2 (Burton-Corblin)(figure 15B)

L'autoclave n°2, mis au point récemment à l'IRC dans le cadre d'un contrat européen est une simulation des procédés industriels à 2 étapes d'hydroliquéfaction (cf p.26).Il est caractérisé par une vitesse de chauffe (70°C/min) et de refroidissement (30°C/min) rapide, une meilleure régulation de température et simule mieux les réacteurs en continu (figure 15C).

Les deux étapes d'hydroliquéfaction sont précédées d'une étape de sulfuration du catalyseur à 300°C.Selon certains auteurs (**1**, **2**), cette présulfuration (activation) du catalyseur est nécessaire, avant l'étape de dissolution du charbon, pour éviter sa désactivation par dépôt de coke.

Ainsi l'autoclave n°2, comporte les 3 stades suivants :

- **300°C**(10min) : présulfuration du catalyseur.
- **400°C**(30min) : dissolution du charbon et préhydrogénation des motifs aromatiques.
- **450°C**(60min) : craquage thermique et hydrotraitement catalytique.

Pour la suite de notre présentation, nous emploierons les termes de procédé 1 (pour l'autoclave n°1) et procédé 2 (pour l'autoclave n°2).

1.2.3 Caractéristiques des essais d'hydroliquéfaction. La Consommation d'hydrogène.

Le tableau 15 reprend les caractéristiques des différents essais d'hydroliquéfaction. Dans l'essai à blanc, la matrice carbonée du charbon est remplacée par du noir de carbone pour éviter le frittage du catalyseur.

Les pourcentages d'hydrogène consommés lors des différents essais d'hydroliquéfaction ont été mesurés à l'IRC.La méthode de calcul adoptée est donnée en ***annexe 2***.

Les résultats (tableau 15) montrent une différence nette entre les catalyseurs sélectionnés pour cette étude si on considère leur pouvoir hydrogénant (le pourcentage d'hydrogène consommé) .

On pourrait les classer, aux erreurs expérimentales près, dans l'ordre d'efficacité décroissante suivant : MoO_3 > Fe_2O_3 (71 m2/g) > NiO/MoO_3 > Fe_2O_3/MoO_3 > boue rouge > Fe_2O_3 (18 m^2/g).

Le Fe_2O_3 (18 m^2/g) apparait moins efficace que Fe_2O_3 (71 m^2/g). ce qui montre l'importance de la surface spécifique.

Tableau 15. Caractéristiques des essais d'hydroliquéfaction. * catalyseur supporté sur alumine, ** réalisé en présence de noir de carbone.

Echantillons	1	2	3	4	5	6	7	Blanc**
Catalyseurs	Fe_2O_3	Fe_2O_3	Fe_2O_3	boue rouge	Fe_2O_3/MoO_3 82:18	NiO/MoO_3* 2,7:12,7	MoO_3	Fe_2O_3
Surface spécifique (m^2/g)	18	18	71	30	17	200	12	18
Autoclave	1	2	2	2	2	2	2	2
% MeN démethylé	-	24,50	24,8	26,0	21,6	25,8	21,4	14,1
% H2 consommé par le solvant	-	1,52	1,65	1,59	1,64	1,71	1,90	0,90
% H2 consommé par le charbon	-	3,25	4,28	3,41	3,73	3,85	4,47	(0,70)
% H2 total	-	4,77	5,93	5,00	5,37	5,56	6,37	1,60

1.3 Le solvant

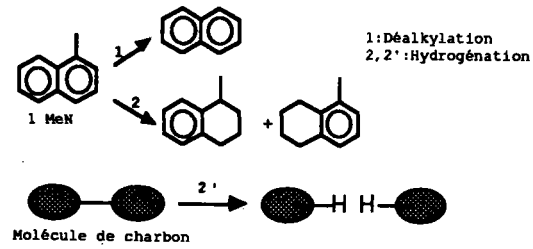
1.3.1 Justification de son choix.

Le choix du methyl-1 naphtalène (1-MeN) de préférence à la tétraline comme solvant modèle s'explique pour différentes raisons :

1) A la température réelle d'hydroliquéfaction (450°C) la tétraline est à éviter, sa température critique étant de 430° C .

2) Le 1-MeN permet de travailler en milieu non donneur. On peut ainsi mieux évaluer l'efficacité des catalyseurs dans le transfert

de l'hydrogène au charbon et au solvant. De même, on peut suivre leur propriétés hydrocraquantes et hydrogénantes par l'étude des deux réactions suivante :



- La déalkylation est dûe essentiellement à des phénomènes d'hydrogénolyse (propriété hydrocraquante du catalyseur).Ce processus de déalkylation est encore mal connu et semble également dépendre du rang du charbon (1)

- Pour la propriété hydrogénante du catalyseur, il faut rappeler qu'en réacteur continu l'efficacité des catalyseurs est géneralement évaluée par le degré d'hydrogénation du solvant.

3) Le 1-MeN est liquide à température ambiante.

4) Il présente des pourcentages de conversion comparables à ceux obtenus avec la tétraline.

1.3.2 - Elimination du solvant d'hydroliquéfaction

Les quantités importantes de 1 MeN employées (70g pour 30g de charbon) induisent un certain nombre de problèmes:

- Le 1-MeN joue un rôle de cosolvant lors de l'application des méthodes d'extraction (chap. 1, Partie B), ce qui faussera les bilans de conversion.En outre, il se retrouvera principalement dans les fractions légères (1ères fractions) des différentes méthodes de séparation ,rendant leur analyse difficile (saturation des détecteurs des appareils de mesure).

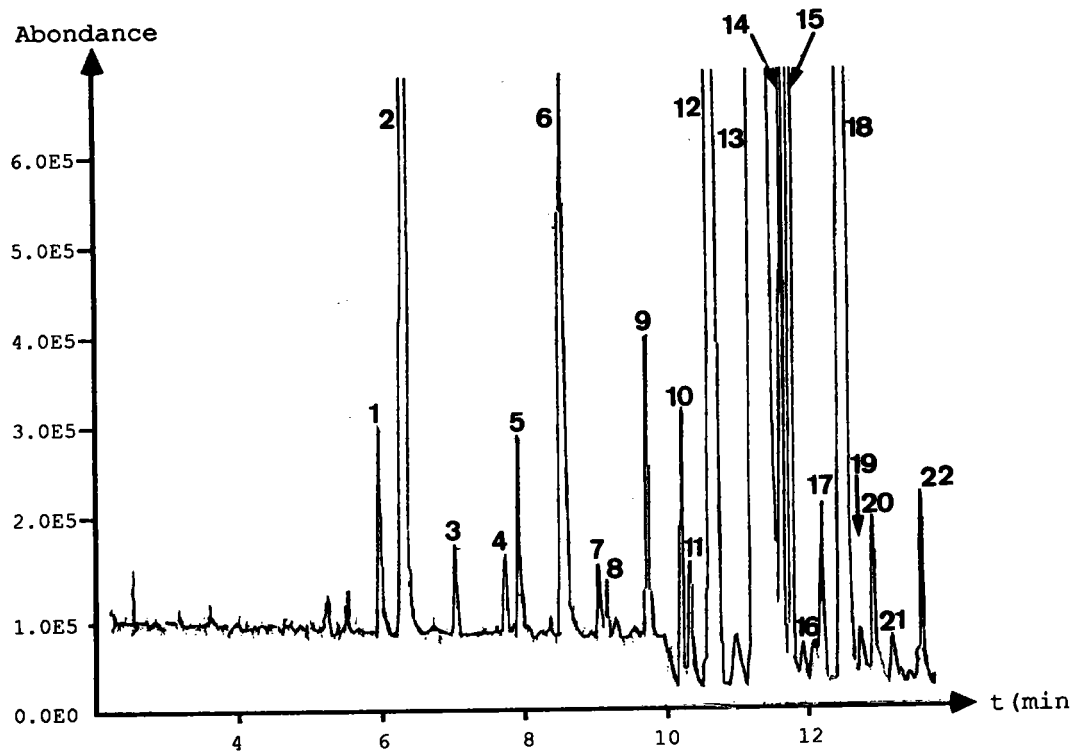
Son élimination est donc essentielle si l'objectif poursuivi est une analyse quantitative et structurale.Elle est réalisée par distillation sous vide ce qui pose toutefois certains problèmes techniques devant procéder à une élimination la plus complète possible du solvant, tout en évitant la perte par entrainement de

celui du 1-MeN. Pour cette raison, nous avons adopté dans cette étude le compromis d'une élimination de solvant, volontairement incomplète, pour limiter ce type de perte (***annexe 3***) .Dans chaque essai, le solvant distillé a été soumis à un contrôle par chromatographie gazeuse.Ainsi, la figure 16 décrit à titre d'exemple les résultats d'une analyse qualitative par GC/MS du distillat de l'échantillon 2.

Dans les principales structures identifiées, nous trouvons essentiellement des produits dérivés du 1-MeN:

- *Methyl tétraline* obtenue par hydrogénation.
- *Naphtalène* obtenu par déalkylation
- *Indane* et *Methyl indane* qui sont des produits d'isomérisation des dérivés tétraliniques correspondants.
- *alkyl benzènes* provenant de la dégradation de la tétraline

A côté de ces produits largement majoritaires, seules quelques traces de *dérivés phénoliques* ont été identifiées.



1 : Phénol	2: Décaline	3 : Indane
4 : C_4 benzène	5: Me Phènol	6 : Me Indane
7 : C_5 benzène	8: n.i	11: Me Indane
13 : Tétraline	15: Naphtalène	16: Me Phénol
9,10,14,15,17,18-22 :Me tétraline/di-Me Indane		

Figure 16. Analyse du distillat de l'échantillon n° 2 par couplage Spectrométrie de masse/Chromatographie capillaire (GC/MS)

2 - Application des méthodes analytiques - Analyse des résultats et discussion.

L'organigramme adopté pour l'analyse de nos différents échantillons est décrit figure 16.Il servira de plan pour la suite de notre exposé.

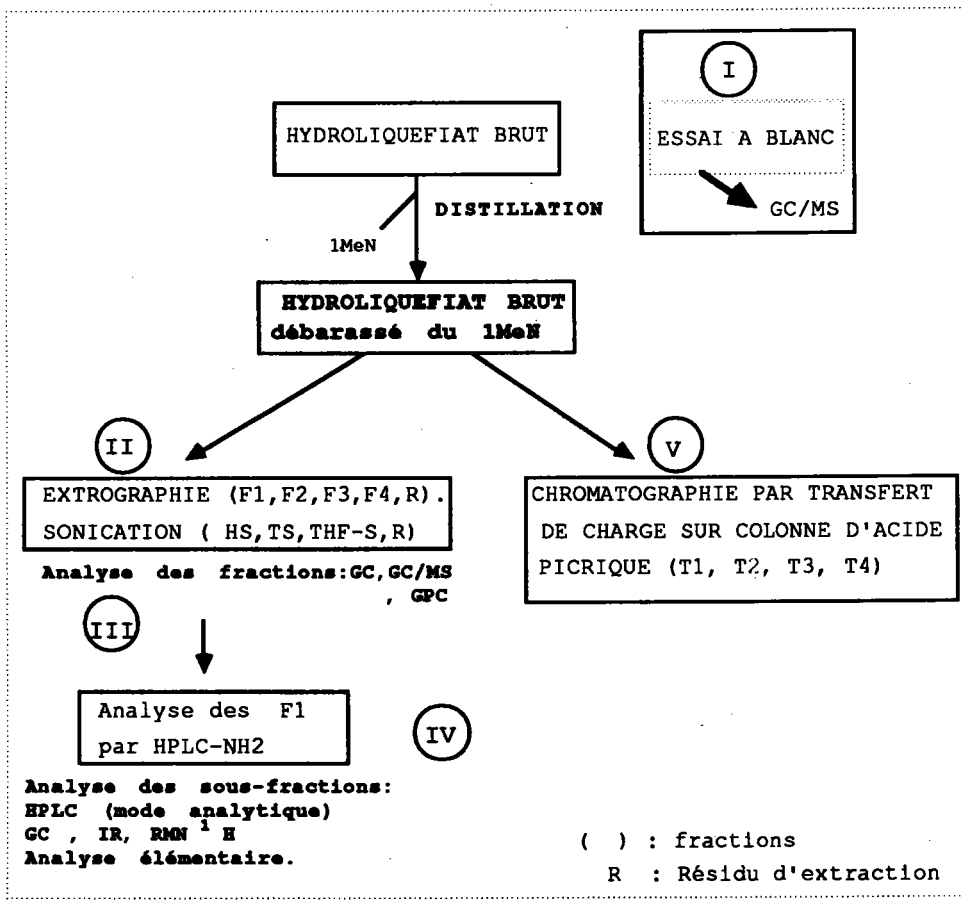


Figure 17. Organigramme général

Nous discuterons successivement de :

I- Etude du comportement du solvant dans les conditions d'hydroliquéfaction - Essai à blanc.

I.1 Objectifs

I.2 Résultats de l'analyse

I.3 Discussion et interprétation des résultats.

II- Méthodes de fractionnement primaire des échantillons.

II.1 Extrographie

a) Optimisation

b) Application

II.2 Sonication

II.3 Critère de performance des catalyseurs (critère n°1)

III- Analyse directe des fractions obtenues

III.1 Apport de la chromatographie capillaire (critère n°2)

III.2 Apport du couplage chromatographie capillaire/ spectrométrie de masse (GC/MS) (critère n°2 corrigé).

III.3 Apport de la chromatographie liquide par perméation de gel (GPC) (critère n°3).

IV - Fractionnement secondaire par HPLC sur phase aminosilane des fractions F1 d'extrographie (critère n°4)

V - Séparation, quantification et analyse des composés hydroaromatiques par chromatographie par transfert de charge sur colonne d'acide picrique (critère n°5).

I- Etude du comportement du solvant dans les conditions d'hydroliquéfaction (essai à blanc).

I.1 Objectif.

Les études fondamentales sur le processus d'hydroliquéfaction catalytique ont montré l'importance de la nature du solvant dans la qualité des produits obtenus. L'approche la plus générale pour élucider les différentes réactions complexes mises en jeu lors du procédé, est l'emploi d'un solvant modèle défini:tétraline, dihydro et octahydrophénanthrènes, tétrahydrofluoranthène (solvants donneurs d'hydrogène), 1-MeN, décaline (solvants non donneurs d'hydrogène).Depuis une vingtaine d'années, de très nombreuses publications ont relaté les résultats des expériences réalisées tant aux dépens du charbon, que des substances modèles représentatives des principaux types de liaisons présumées, présentes dans la structure des charbons. Nous citerons seulement à titre d'exemple les travaux de Benjamin et coll. portant sur de nombreuses substances modèles avec utilisation de marquage isotopique ^{14}C, ^{3}H (**3**, **4**).

Le postulat de base généralement admis est la production de radicaux libres, initiée par activation thermique, radicaux libres qui sont à leur tour stabilisés par l'hydrogène provenant de différentes sources dont le solvant modèle.

Selon ce postulat, le solvant pourrait intervenir comme source directe d'hydrogène (donneur d'hydrogène), comme source indirecte (agent de transfert d'hydrogène), ou agirait directement sur la matrice carbonée du charbon par des phénomènes d'adduction(**5**).

Mais à notre connaissance, aucune étude relatant du comportement du solvant modèle, dans les conditions réelles d'hydroliquéfaction catalytique, mais en absence de charbon, n'a été relatée dans la littérature, même si certains phénomènes de polymérisation de celui-ci durant le procédé sont suspectés (**6**, **7**).

Dans le cadre d'une évaluation de l'activité catalytique, basée sur la composition structurale des produits d'hydroliquéfaction,il était important de tester au préalable, dans un essai à blanc (en présence de noir de carbone comme charge), le comportement du methyl-1 naphtalène soumis aux mêmes conditions.

Les produits issus de l'autoclave sont filtrés (élimination du noir de carbone) et analysés directement par GC/MS.Pour pallier la présence de quantités massives de 1-MeN à côté des produits résultant de sa transformation, seuls sont pris en compte les composés de temps de rétention supérieurs à 35 minutes.

I.2 Résultats de l'analyse

La figure 18 montre le chromatogramme correspondant à l'analyse par GC/MS.Les structures détectées s'étendent essentiellement entre 36 et 45 minutes à l'exception de 2 pics, élués respectivement aux temps de rétention 24,38 min. (pic 1, non identifié) et 34,62 (pic n° 2) (cf tableau 16).

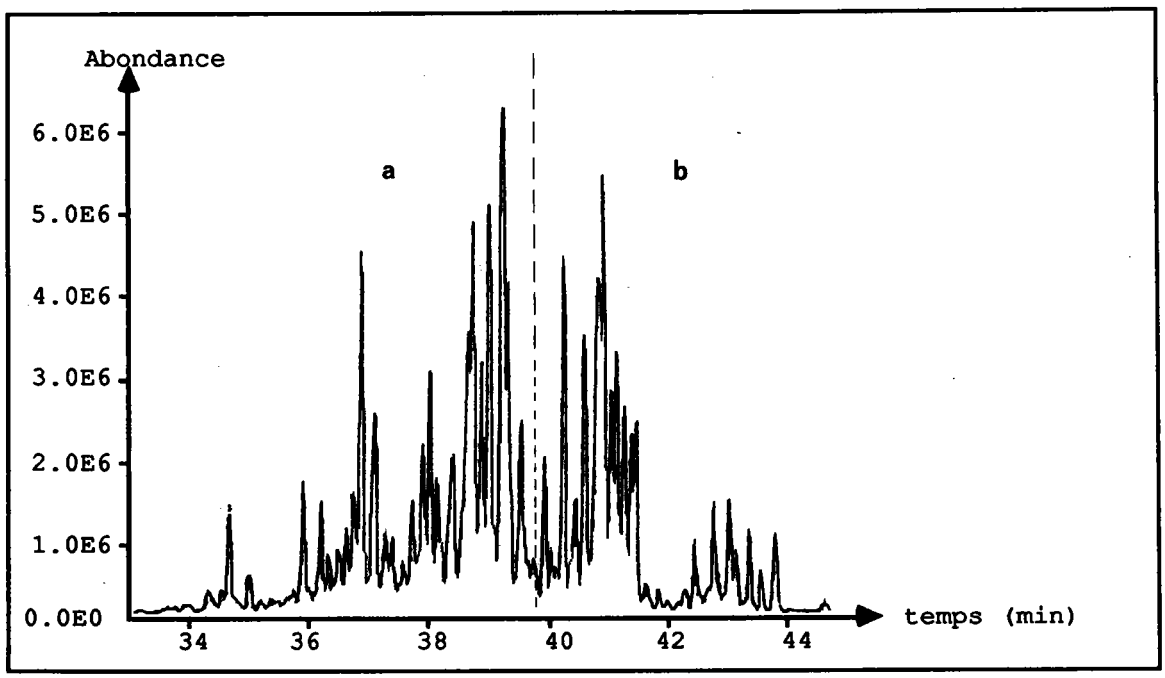


Figure 18. Profil chromatographique de l'essai à blanc.

Les figures 19a et 19b montrent le chromatogramme "éclaté", et les numéros des différents pics (3 à 45) renvoient aux attributions structurales du tableau 16 où par commodité,les différentes masses sont classées par ordre croissant.

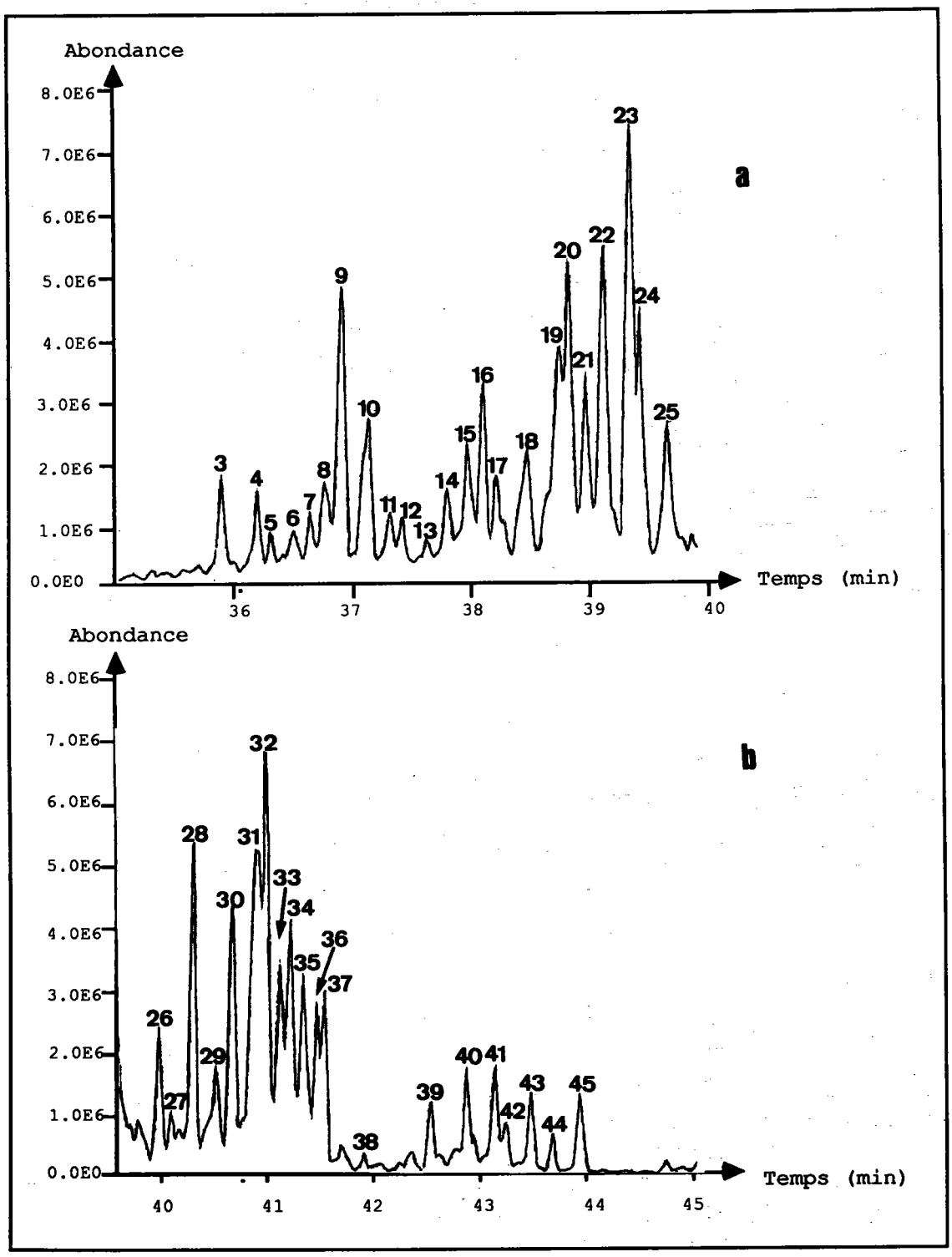


Figure 19.(a,b) Chromatogramme "éclaté" de l'essai à blanc.
a et b correspondent aux différentes zones de la figure 18.
3 - 45 : renvoient aux attributions du tableau 16.

Pics	masse	Attributions	Spectres typiques
2	254	Dihydro-benzofluoranthène (DH-BF) [a]	4a
9	254	Binaphtyle 1,2' [b]	4b
23	254	Binaphtyle 2,2' [b]	4c
1	256	non attribué	
10	268	Méthyl DH-BF (Me DH-BF)	5a
11	268	Me DH-BF	
21	268	Me DH-BF	
19	268		
20	268		
22	268		5b
35	268	1-MeN + N	
37	268		
45	268		
23	268		
6	272	MeT + N	6a
12	272 (ε286)	MeN + T	
14	272 (ε286)	Tétralyl naphtyl méthane [c]	6b
3	274		
4	274	MeT + dihydro N	
5	274		7a
7	274		7b
8	274 (ε258) (ε286)	T + 1- Me dihydro N	

Tableau 16. Table d'identification (attribution) des structures de l'essai à blanc. 1-MeN = 1-Methyl naphtalène, N = Naphtalène MeT = Méthyl tétraline, T = Tétraline, DHBF = dihydrobenzofluoranthène. Sources d'identification : a (selon 11), b (ètalons), c (banque de spectres). (spectres de masse : cf figure 20i-n, p.91)

24	282(ε286)		
25	282		
27	282(e286)		
28	282		
30	282	di-Me DHBF	8a
31	282		
32	282(e268)		
33	282		
34	282		
36	282		
39	282		
40	282		
41	282		
42	282	1- MeN + 1- MeN	8b
43	282		
44	282		
25	282	bi naphtyl éthane	8c
13	286		
24	286(e282)		
26	286	1- MeN + 1- MeT	9
27	286(e282)		
29	286(e282)		
16	288		
17	288	MeT + Me dihydro N	10a
18	288		10b

Tableau 16(suite). Table d'identification (attribution) des structures de l'essai à blanc. 1-MeN = 1-Methyl naphtalène, N = Naphtalène MeT = Méthyl tétraline, T = Tétraline, DHBF = dihydrobenzofluoranthène.
(spectres de masse : cf figure 20i-n,p.91)

Ces attributions structurales, discutées dans le paragraphe suivant, sont basées sur l'examen des spectres de masse

correspondants, dont certains sont reportés à la figure 20.Pour chaque masse, nous avons relevé des spectres particulièrement typiques :

masses 254.....(figure 20i:spectres 4a, 4b, 4c)
masses 268.....(---------j:spectres 5a, 5b)
masses 272.....(---------k:spectres 6a, 6b)
masses 274.....(---------k:spectres 7a, 7b)
masses 282.....(---------l:spectres 8a, 8b, 8c)
masses 286.....(---------m:spectre 9)
masses 288.....(---------n:spetres 10a, 10b)

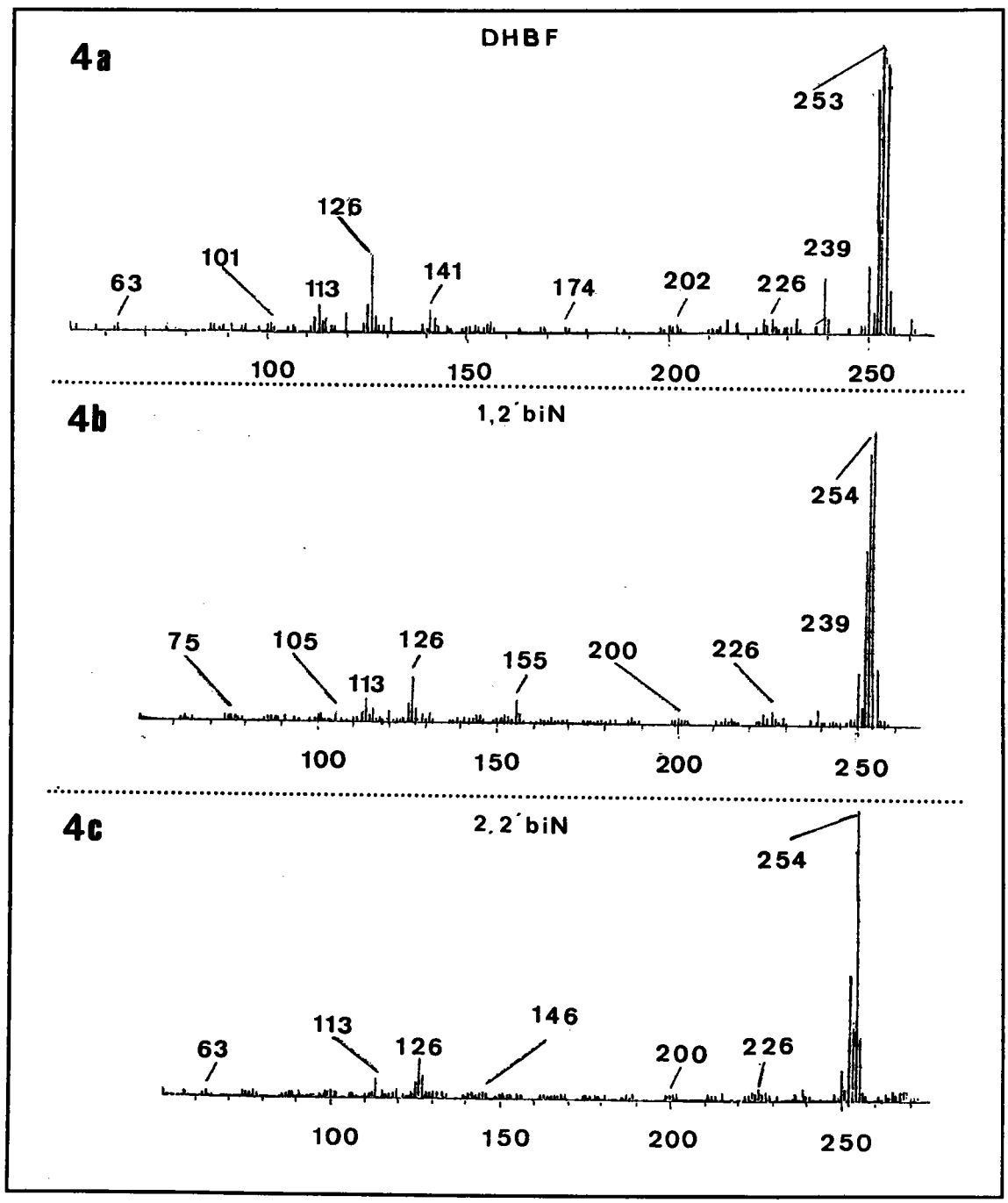


Figure 20i. Spectres typiques (M = 254). DHBF = dihydrobenzofluoranthène, bi N = binaphtyle.

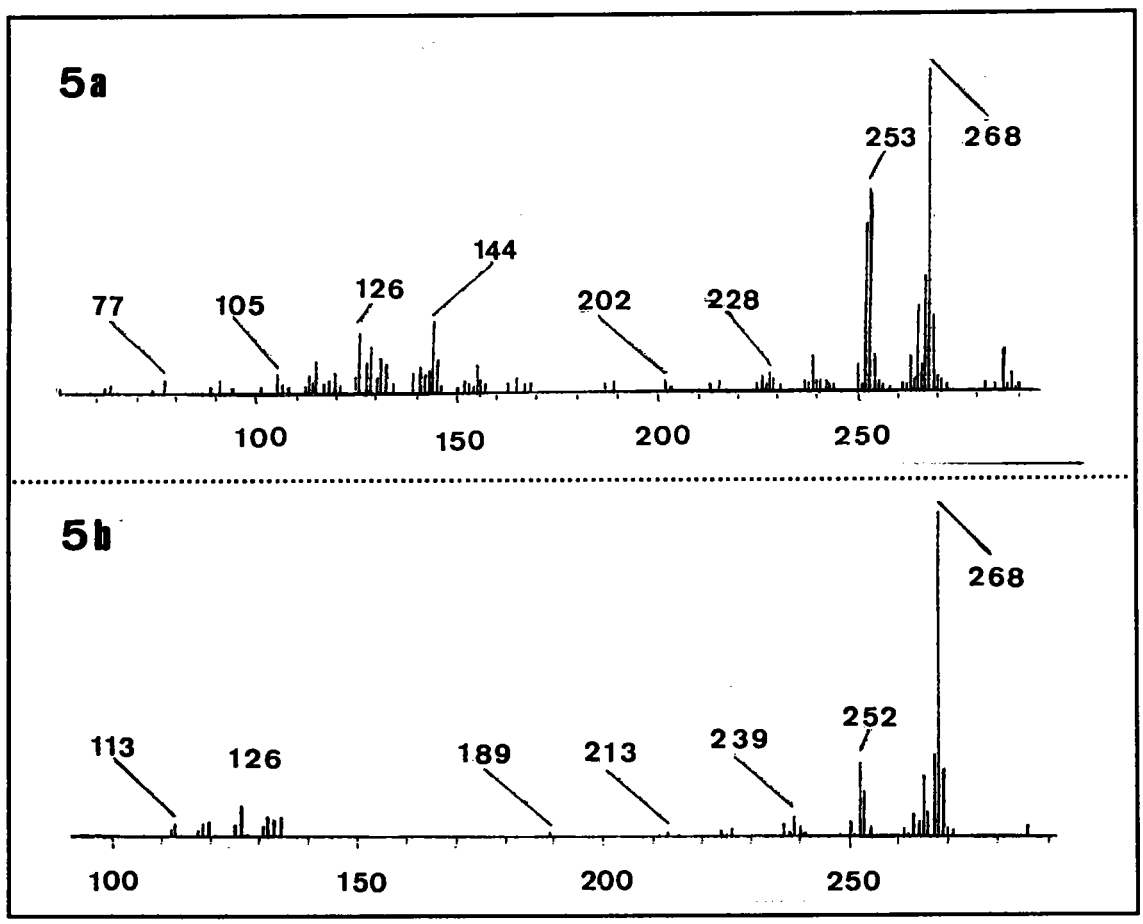


Figure 20j. Spectres typiques (M = 268). 5a = Me DHBF, 5b = Me binaphtyle

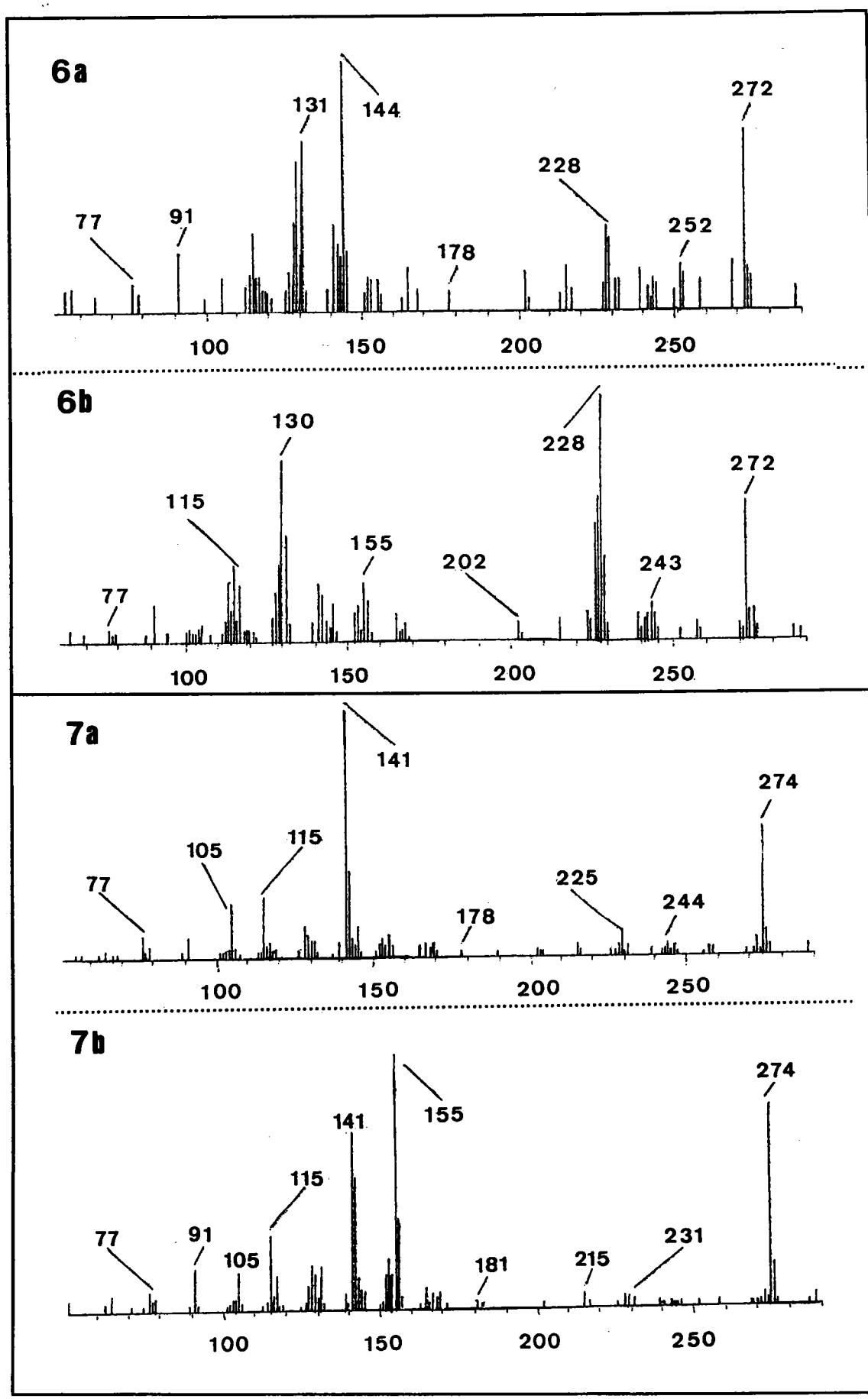


Figure 20k. Spectres typiques (M = 272, M = 274). ((voir propositions tableau 16, p.89,90))

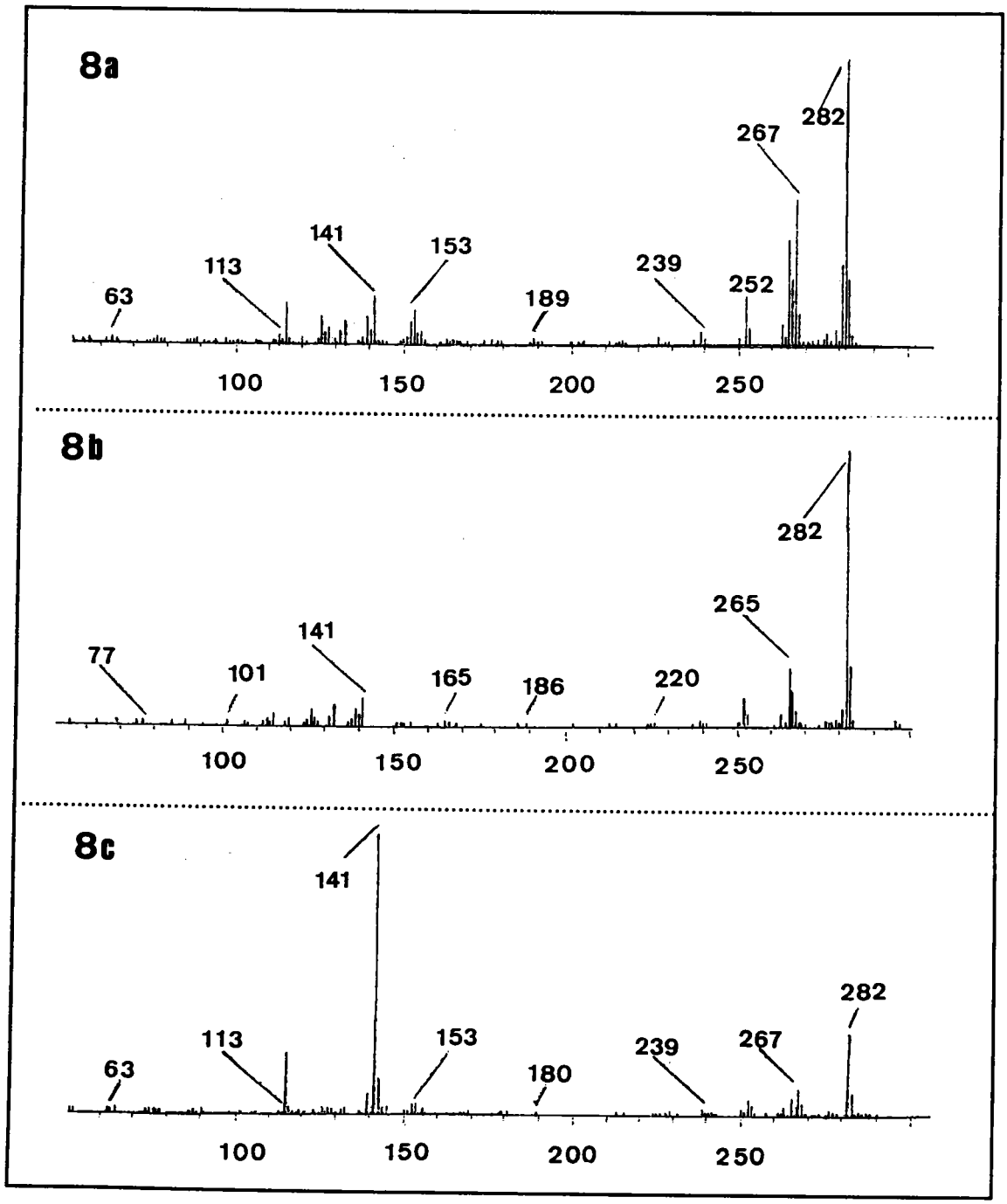


Figure 20 1. Spectres typiques (M = 282). 8a = di-Me DHBF, 8b = di-Me biN 8c = biN éthane.

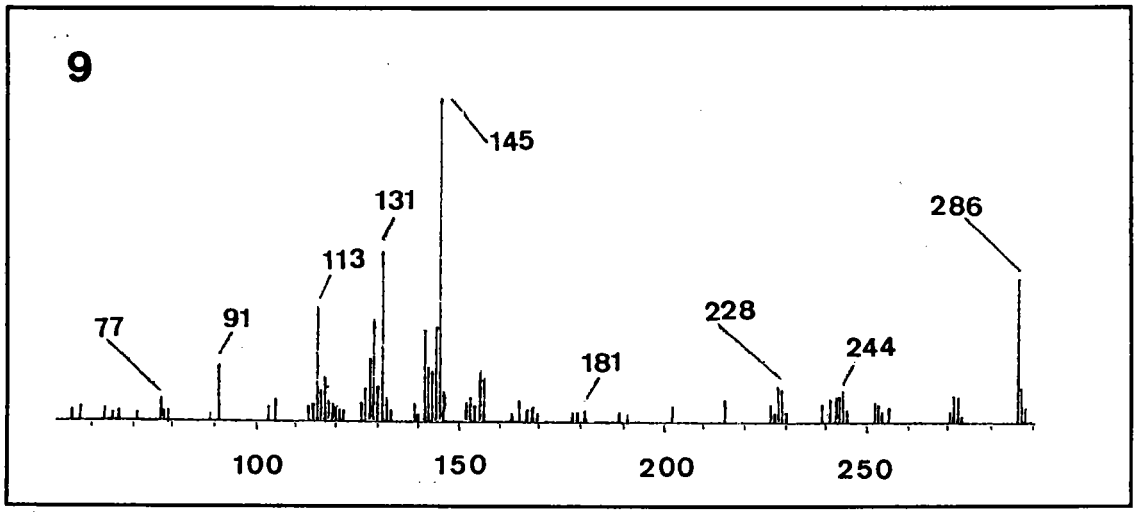


Figure 20m. Spectre typique (M = 286). ((voir propositions tableau 16, p.89,90)).

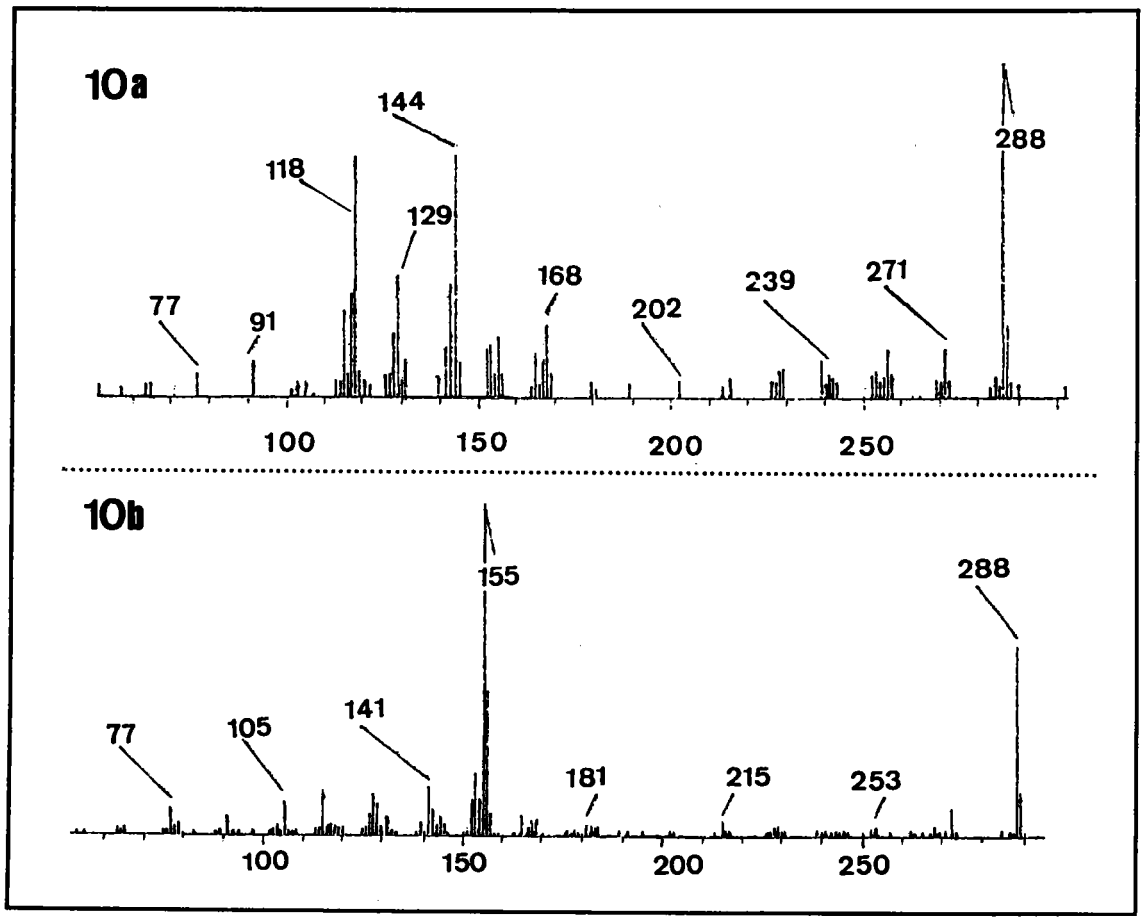


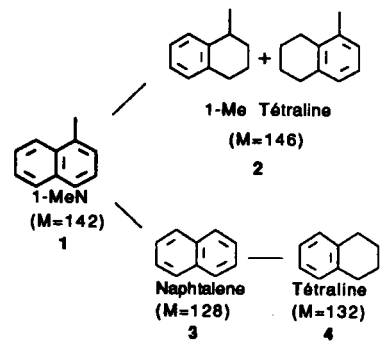
Figure 20n. Spectres typiques (M = 288). ((voir propositions tableau 16, p.89,90))

I.3 Discussion et interprétation des résultats

Il n'est pas de notre prétention d'attribuer d'une façon précise ,les différentes structures isomères qui sont essentiellement de masses 254, 268, 282.Seule la structure type pourra être précisée.

On peut noter que la série discrète de masses 254, 272, 268, 282 peut aisément être déduite du 1-MeN et de ses produits de décomposition ou de dégradation.

En effet nous avons montré (figure 16, p.83) que les produits majoritaires de décomposition et de dégradation du 1-MeN sont constitués (hormis la décaline et les dérivés de l'indane) essentiellement de *tétraline* et *méthyl-tétralines*, de *naphtalène*, ainsi que de traces d'*alkyl benzènes* (probablement générés par une ouverture des cycles hydroaromatiques des composés tétraliniques ou indaniques).



Si nous considérons la série de structures 1,2,3 et 4 comme des monomères, toutes les structures de masse: 254, 268, 272, 282, 286, 290 peuvent en être déduites.

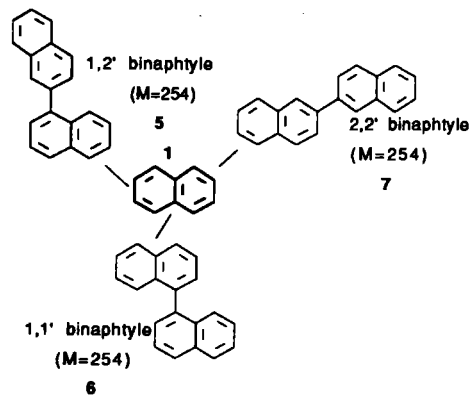
Les combinaisons suivantes peuvent être envisagées :

Masses		Combinaisons (dimères)
254	=	3 + 3
268	=	1 + 3
272	=	2 + 3 (1 +4)
282	=	1 + 1
286	=	1 + 2

Pour illustrer ces réactions de dimérisation, considérons comme exemple la formation des dérivés qui nous intéressent plus particulièrement (voir tableau d'identification p.89, 90)

1 - La série des binaphtyles (M = 254, 268, 282)

les structures du type binaphtyle identifiées (figure 20i, p.91) pourrraient s'obtenir par dimérisation du naphtalène (ou du 1-MeN pour les dérivés alkylés) selon ce schéma:



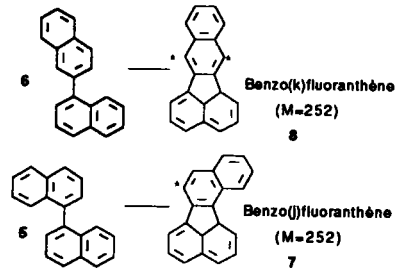
Ces trois binaphtyles ont été par ailleurs identifiés par d'autres auteurs (**8,9**) lors de la pyrolyse en phase gazeuse du naphtalène (T > 700°C).Le même schéma peut être transposé au cas du méthyl-1 naphtalène avec formation des dérivés mono méthylés (M = 268-figure 20j, p.92)) et diméthylés (M = 282-figure 20 l, p.94) correspondants.

On notera également la formation de binaphtyle 1, 2 éthane (M = 282-figure 20 l, p.94).La dissymétrie introduite par le groupement méthyle rend compte du nombre d'isomères probables.

Qu'il nous soit permis ici de remercier M.Zander pour la mise à disposition des échantillons 5, 6, 7.

2 - La série des benzofluoranthènes

Pour notre part nous n'avons pas identifié de structures de masse 252 mais la formation de benzofluoranthènes (benzo(k) et benzo(j) fluoranthènes : M = 252) a été également signalée (**8,9**). Ces dérivés sont obtenus respectivement par cyclisation des 1,1' et 1,2' binapthyles au cours de la même pyrolyse selon ce schéma:



Remarquons que dans les conditions réelles d'hydroliquéfaction (présence d'hydrogène, T = 450°C, présence de catalyseur), la formation de dérivés dihydro des composés 7 et 8 est trés probable(position *) avec une masse 254. Ceci est effectivement le cas du composé correspondant au spectre 4a (M = 254 = DHBF (figure 20i, p.91)), déjà identifié par Wozniak (**10**) (produit de synthèse).

Partant du 1-MeN, les structures mono méthylées (Masse = 268, Me DHBF (fig 20j, p.92:spectre 5a)) et diméthylées (M = 282, di-Me DHBF (fig 20l, p.94:spectre 8a)) ont été identifiées sans pouvoir préciser l'isomèrie (benzo(j) ou benzo(k)fluoranthènes).

3 - Autres produits (M = 272, 274, 286, 288)

Les attributions proposées à titre d'hypothèse dans le tableau 16 pour les composés de masses 272, 274, 286, 288 (voir spectres correspondants,figure 20k,m,n), reposent sur l'examen de leurs spectres de masses où des fragments caractéristiques de structures tétraliniques sont relevés.Ils correspondraient donc tous à une réaction de dimérisation avec un partenaire tétralinique.

Conclusion

Nous avons montré que dans les conditions d'hydroliquéfaction catalytique, employant le 1-MeN comme solvant modèle, en plus des réactions de transfert d'hydrogène et d'adduction du solvant proposées dans le mécanisme classique de l'hydroliquéfaction, ce dernier subit des réactions de polymérisation.Dans notre cas les composés identifiés sont essentiellement des dérivés du binaphtyle (obtenus par condensation du 1-MeN et de ses produits de dégradation) ainsi que des dérivés du benzofluoranthène provenant de la cyclisation de ces derniers.La présence de ces produits devra être prise en compte lors de l'évaluation des procédés d'hydroliquéfaction.

II- Méthodes de fractionnement primaire des échantillons

Nous décrivons ici l'optimisation des techniques de fractionnement primaire et leur application aux différents échantillons. Leur objectif est d'abord une détermination des bilans pondéraux, **premier critère d'évaluation des essais d'hydroliquéfaction**, et ensuite l'isolement d'une quantité suffisante de produits qui est un **préliminaire à une analyse détaillée ou un traitement secondaire**.

II.1 Extrographie

a) Optimisation.

Nous avons optimisé la méthode (**40** : publication en annexe) dans le cas des hydroliquéfiats par rapport à trois paramètres.

- les volumes d'éluant.
- le choix de la gamme de solvants d'élution.
- le choix de l'adsorbant.

- **L'optimisation des volumes d'éluant** a été rendue possible grâce au contrôle analytique de toutes les fractions par spectroscopie IR. Les fractions identiques, issues d'un même solvant ont été regroupées. Ceci a permis de définir le volume de solvant nécessaire à l'élution d'une classe de composés donnée.

- **Le choix de la gamme de solvants d'élution**

La série des neuf solvants de la SESC (voir partie B, p.43), proposée par Farcassiu (**11**), a été employée dans un premier temps; des sous-fractions de 120 ml chacune, ont été recueillies pour chaque solvant jusqu'à décoloration de l'éluant.

Le solvant est chassé et les sous-fractions séchées (étuve à 60°C) jusqu'à poids constant.

L'histogramme de la figure 21 illustre les résultats du fractionnement d'un hydroliquéfiat en employant la série des neuf solvants proposée par Farcassiu.

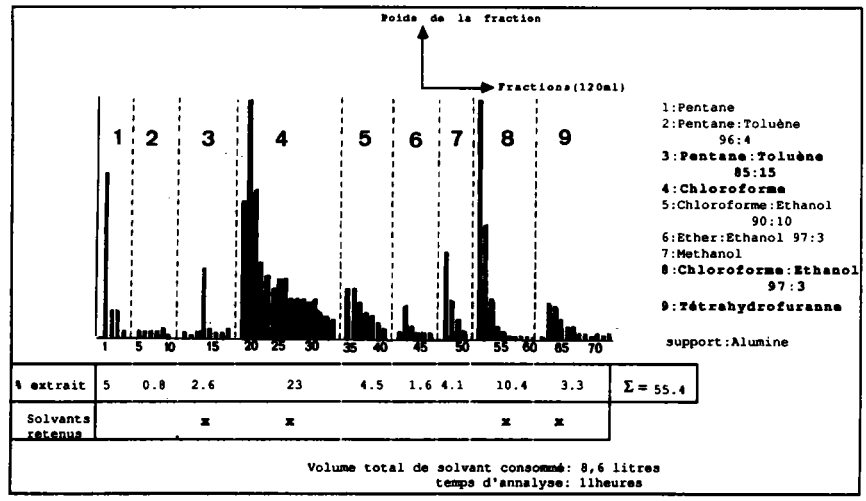


Figure 21. Histogramme de distribution des masses de l'extrographie d'un hydroliquéfiat (employant la série éluotropique de Farcassiu).

Il montre clairement, si on se base uniquement sur les bilans pondéraux de l'ensemble des fractions recueillies et sur les temps d'analyse, qu'il est tout à fait judicieux de réduire le nombre de solvants. Nous avons par la suite opté pour la série suivante :

1 Pentane/Toluène : 85/15 (fraction F1)

2 $CHCl_3$ (fraction F2)

3 $CHCl_3$/EtOH : 97/3 (fraction F3)

4 THF (fraction F4)

En dehors d'une justification de ce choix d'après les bilans pondéraux, nous avons montré (spectroscopie IR et RMN ^1H) que les quatre familles recueillies correspondaient bien à des caractéristiques fonctionnelles et à des degrés d'aromaticité définis et différents.

La figure 22 présente l'exemple de la séparation d'un hydroliquéfiat selon ces conditions optimisées (***annexe 4***).

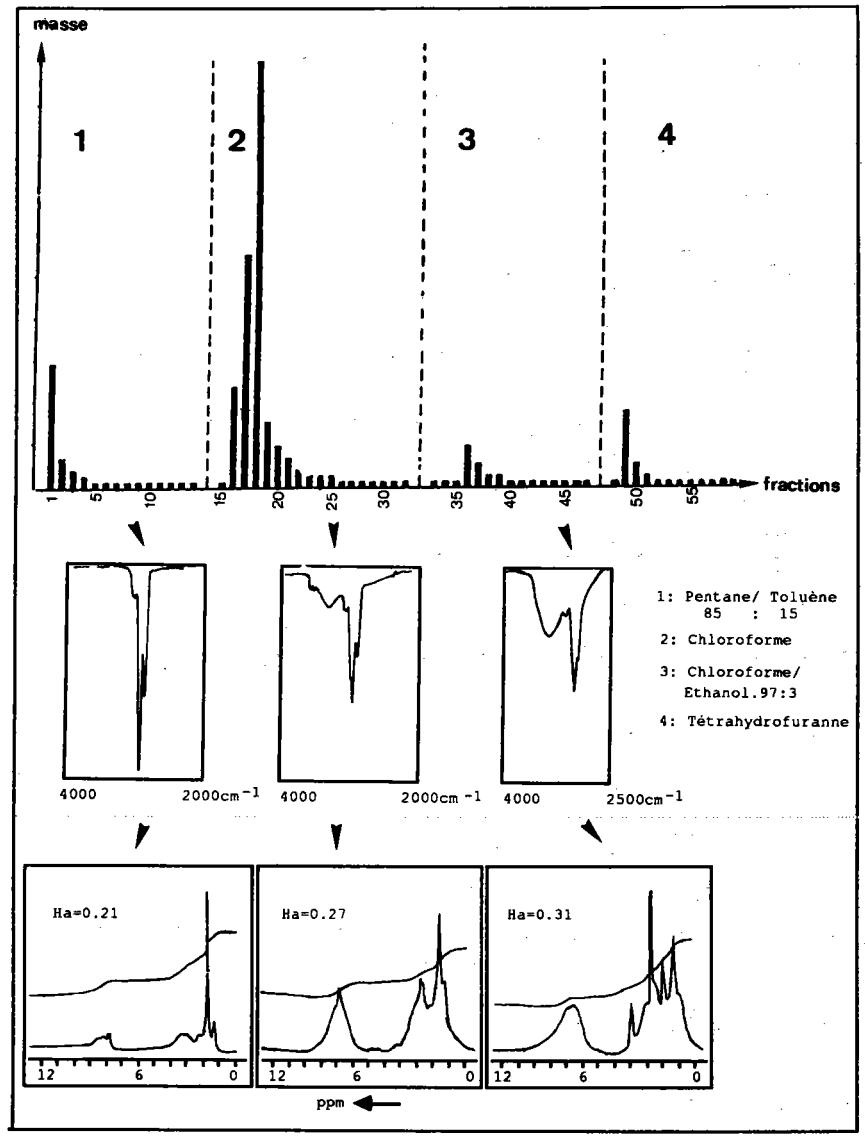


Figure 22. Résultats de la séparation d'un échantillon d'hydroliquéfiat par extrographie (selon les conditions optimisées).
Ha = Haromatique / Htotal

La fraction F1 est fortement paraffinique ($\nu_{CH2;CH3}$ à 2800-2900cm^{-1}).

Pour les autres fractions, une augmentation très nette de la polarité (ν_{OH} libres et liés entre 3400 et 3600cm^{-1}) et de l'aromaticité ($\nu_{CH\ ar}$ entre 3010 et 3030cm^{-1}) est observée quand on passe de la fraction F2 à la fraction F4.

Ces conclusions sont confirmées par les spectres RMN^{1}H.

- Choix de l'adsorbant

Nous avons préféré le gel de silice à l'alumine. En effet cette dernière nous a donné un rendement d'extraction nettement inférieur : 40% du poids engagé a été retenu sur la colonne par suite d'adsorption irréversible (figure 23A).

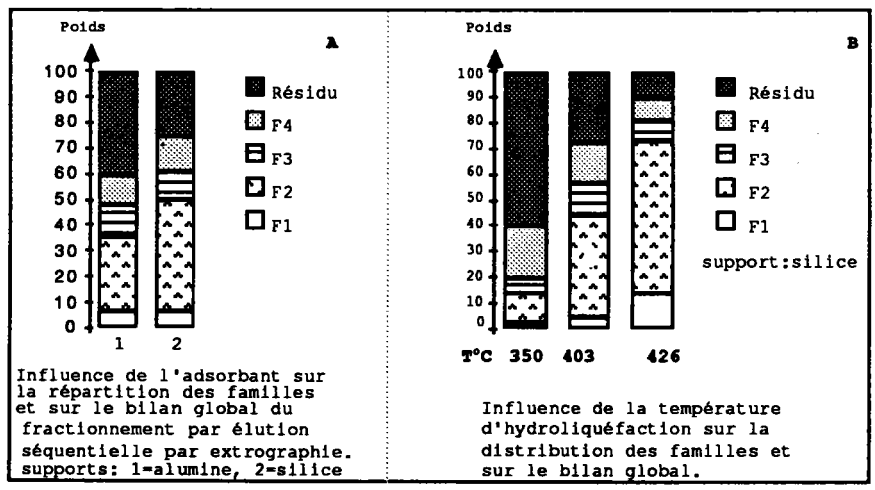


Figure 23. A : Influence de l'adsorbant

B : Application de l'extrographie (Influence de la température sur le processus de l'hydroliquéfaction).

- Exemple d'application.

La figure 23B montre l'efficacité des conditions opératoires choisies dans le cas du suivi de l'influence de la température sur des essais d'hydroliquéfaction (solvant : tétraline, procédé n°1, absence de catalyseurs).

L'élévation de la température se traduit par une nette augmentation du pourcentage de conversion global (F1+F2+F3+F4) et une répartition différente des familles de composés , notamment une augmentation spectaculaire des fractions F1 et F2 quand on passe de 350°C à 426°C.

b) Application aux échantillons.

Le tableau 17 et l'histogramme de distribution de masse (fig 24) montrent le bilan pondéral de l'extrographie pour les 7 échantillons étudiés. Ce bilan tient compte de la déduction du 1-MeN résiduel évalué quantitativement (GC/CC) dans la fraction F1 (en admettant qu'il vienne uniquement du solvant).

Tableau 17. Bilan pondéral de l'extrographie

Echantillons	F1	F2	F3	F4	% Conversion	Catalyseurs
1 (2)	**12,0**	19,0	33,0	3,0	**67,0**	Fe_2O_3 (18m2/g)
2 (2)	**33,0**	20,0	25,0	11,0	**89,0**	Fe_2O_3 (18m2/g)
3 (2)	**41,0**	18,0	21,0	8,0	**88,0**	Fe_2O_3 (71m2/g)
4 (2)	**26,8**	16,6	18,5	6,9	**68,8**	Boue roge
5 (2)	**38,6**	18,0	23,0	9,0	**88,6**	Fe_2O_3/MoO_3
6 (2)	**36,0**	19,0	21,4	9,4	**85,2**	NiO/MoO_3
7 (2)	**36,8**	22,7	21,0	5,5	**86,0**	MoO_3

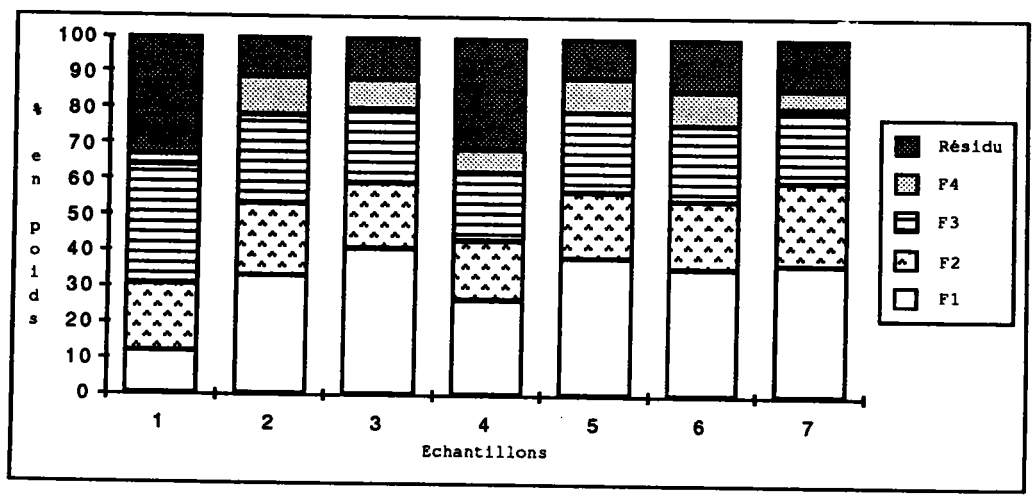


Figure 24. Histogramme de distribution des masses de l'extrographie.

- Influence du procédé d'hydroliquéfaction

Les échantillons 1 et 2 obtenus respectivement selon les procédés 1 et 2, dans les mêmes conditions de température et de catalyse, montrent des résultats différents si on considère la conversion globale (F1 + F2 + F3 + F4) ou la répartition en familles (F1, F2, F3, F4).

Le procédé 2 permet une meilleure conversion (89% contre 67%) avec seulement 11% de résidu, ce qui est équivalent au pourcentage d'inertinite du charbon de départ.

Cette différence de conversion entre les deux procédés se traduit essentiellement par une augmentation de la fraction F1 (33% dans le procédé 2, contre 12% dans le procédé 1), les pourcentages de fractions F2 obtenues dans les deux cas étant similaires.

- Influence du catalyseur

Lorsqu'on compare les échantillons de 2 à 7, réalisés selon le procédé 2 et sous différentes conditions de catalyse, la boue rouge se démarque nettement des autres catalyseurs par sa faible conversion globale (69%), et son pourcentage de fraction F1 également faible (27%).

Les catalyseurs Fe_2O_3 (18 m^2/g), Fe_2O_3 (71 m^2/g), Fe_2O_3/MoO_3, NiO/MoO_3 et MoO_3 ne révèlent pas une différence significative. Ils sont caracterisés par une importante conversion (85% à 89%) et un rendement en fraction F1 élevé (36% à 41%).

On peut relever néanmoins, en considérant les pourcentages de fraction F1 obtenus, l'influence sensible de la surface spécifique entre les deux catalyseurs au fer: Fe_2O_3 (18m^2/g), Fe_2O_3 (71m^2/g) .

II.2 Extraction par Ultra-sons (Sonication)

Lorsqu'on analyse aussi bien le bilan d'extraction obtenu (tableau 18), que l'histogramme de distribution des masses (figure 25), on peut noter que les observations relevées précédemment en élution séquentielle par extrographie sont confirmées:

Tableau 18. Bilan pondéral de la sonication
(): type d'autoclave (cf p.78)

Echantillons	HS	TS	THF-S	% conversion	Catalyseurs
1(1)	**8,0**	15,2	22,8	**46,0**	Fe_2O_3 ($18m^2/g$)
2(2)	**38,3**	18,7	25,0	**82,0**	Fe_2O_3 ($18m^2/g$)
3(2)	**44,0**	23,5	13,5	**81,0**	Fe_2O_3 ($71m^2/g$)
4(2)	**22,2**	17	31,6	**70,8**	Boue rouge
5(2)	**39,0**	21,0	25,8	**85,8**	Fe_2O_3/MoO_3
6(2)	**38,0**	25,0	21,4	**84,4**	NiO/MoO_3
7(2)	**40,0**	19	29,0	**88,0**	MoO_3

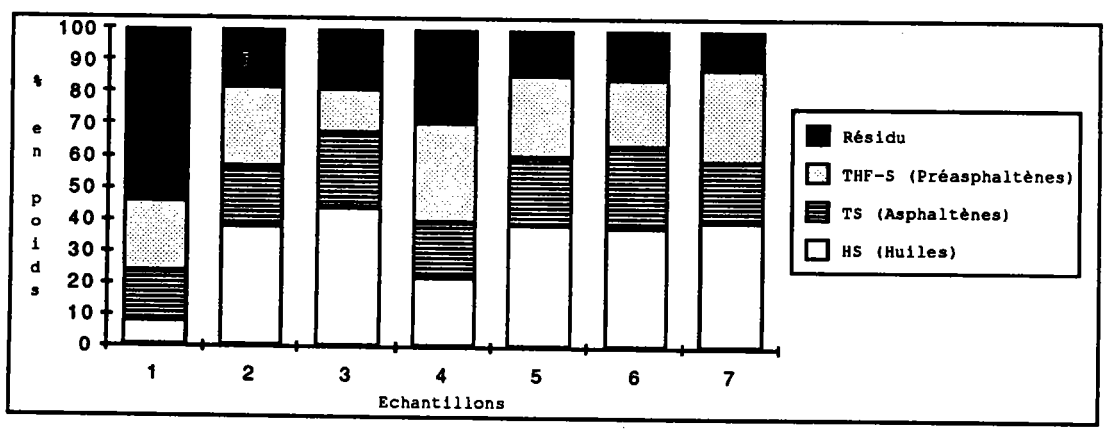


Figure 25. Histogramme de distribution des masses de la sonication.

- avantages du procédé n°1.
- mauvaise performance de la boue rouge.

- différence trés peu sensible quand on compare les essais 2,3,5,6,7.
- influence perceptible de la surface spécifique du catalyseur quand on compare les fractions HS (huiles) des essais 2 et 3.

II.3 Critère d'évaluation de l'efficacité des catalyseurs (critère n°1)

Généralement, l'efficacité d'un procédé d'hydroliquéfaction est mesuré par le pourcentage de conversion en produits valorisables. **Cette notion de produits valorisables tient compte essentiellement du pourcentage de fractions légères et de l'élimination des hétéroatomes dans le produit final.** Si nous considérons les sommes (F1+F2) et (HS (huiles) + TS (Asphaltènes)) comme critères d'évaluation des différents essais, la figure 26, montre l'histogramme de distribution pour les différents échantillons.

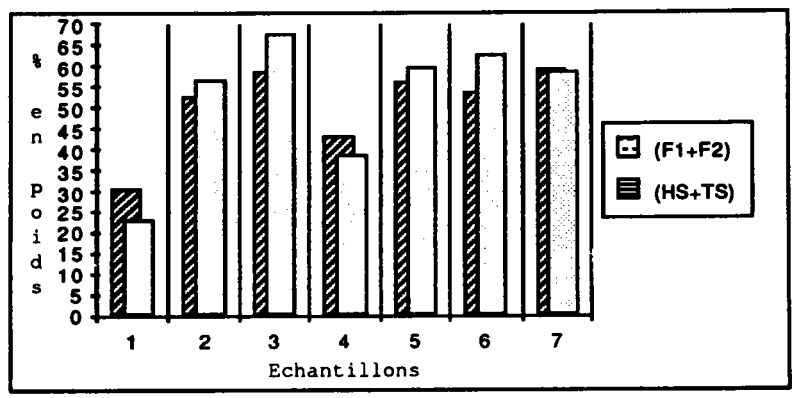


Figure 26. Histogramme de distribution des sommes (HS + TS) et (F1 + F2)

Les résultats de l'échantillon 1 montre de nouveau les mauvaises performances du procédé 1.

Concernant les essais de l'autoclave 2, la boue rouge se montre moins performante, comparée aux autres catalyseurs. Ces derniers ont ici encore des efficacités très comparables.

On peut signaler de nouveau la différence sensible entre les échantillon 2 (F1+F2 = 57, HS+TS = 53) et 3 (F1+F2 =67, HS+TS =57), cette différence pouvant être mise à l'actif de la surface spécifique.

Conclusion

Malgré leurs processus de séparation différents, les deux techniques employées (extrographie et extraction aux ultra-sons) se montrent complémentaires. Les résultats obtenus pour les différents échantillons se confirment quelle que soit la technique considérée.

Les faits saillants sont les suivants :

- nette performance du procédé 2 par rapport au procédé 1. Cette différence se caractérise essentiellement (procédé 2) par une augmentation de la conversion globale du charbon (bilans globaux) au profit des fractions légères (HS ou F1).
- mauvaise performance de la boue rouge.
- aucune différence sensible entre les autres catalyseurs.

Ces résultats montrent que lorsqu'on veut déterminer l'influence des conditions opératoires, et notamment celle des catalyseurs d'hydroliquéfaction sur les procédés, le simple bilan pondéral résultant des méthodes de fractionnement primaire est insuffisant. Il est nécessaire d'avoir recours à des méthodes plus sélectives (voir complémentaires) permettant un fractionnement secondaire en classes de composés et une identification structurale détaillée.

Rappelons tout de même que l'influence de la température sur le procédé d'hydroliquéfaction s'est traduite d'une façon très nette, par la conversion globale et la distribution des familles de composés (en extrographie), comme nous l'avons montré précédemment (figure 23B).

III- Analyse des fractions

III.1 Apport de la chromatographie capillaire (GC/CC)

L'emploi de la chromatographie gazeuse pour l'analyse des produits issus du charbon est limitée par la faible volatilité des composés, ce qui explique son application exclusive aux fractions dites légères (HS, F1).

Son exploitation à des fins d'identification structurale par indexation est impensable vu la complexité des mélanges. Cependant, nous l'avons appliqué vers un double objectif:

- d'une part quantifier le 1-MeN résiduel présent dans nos fractions, ce qui est indispensable pour l'établissement de bilans de conversion corrects.
- d'autre part, pour une estimation quantitative des classes de composés (en fonction du nombre de noyaux aromatiques) par zones d'indexe (cf p.47), selon les conditions déjà décrites par V. Cebolla (**12**).

L'estimation quantitative, réalisée par la méthode d'étalonnage interne (décane), est obtenue à l'aide d'un traitement informatique d'acquisition des données, qui permet également l'évaluation des pourcentages de produits non dosés.

Les chromatogrammes obtenus pour les fractions huiles (hexane soluble) des différents échantillons sont montrés figure 27. Qualitativement, on peut souligner la grande similitude des profils chromatographiques.

Les sept échantillons présentent des pics similaires, mais leur distribution quantitative est différente selon les essais.

Ainsi, l'échantillon n° 1 réalisé selon le procédé 1, est caractérisé par une prédominance de composés (non paraffiniques) élués entre 36 et 52 minutes. Tandis que les chromatogrammes 5, 6 et 7 mettent en évidence la présence en quantité importante de structures paraffiniques.

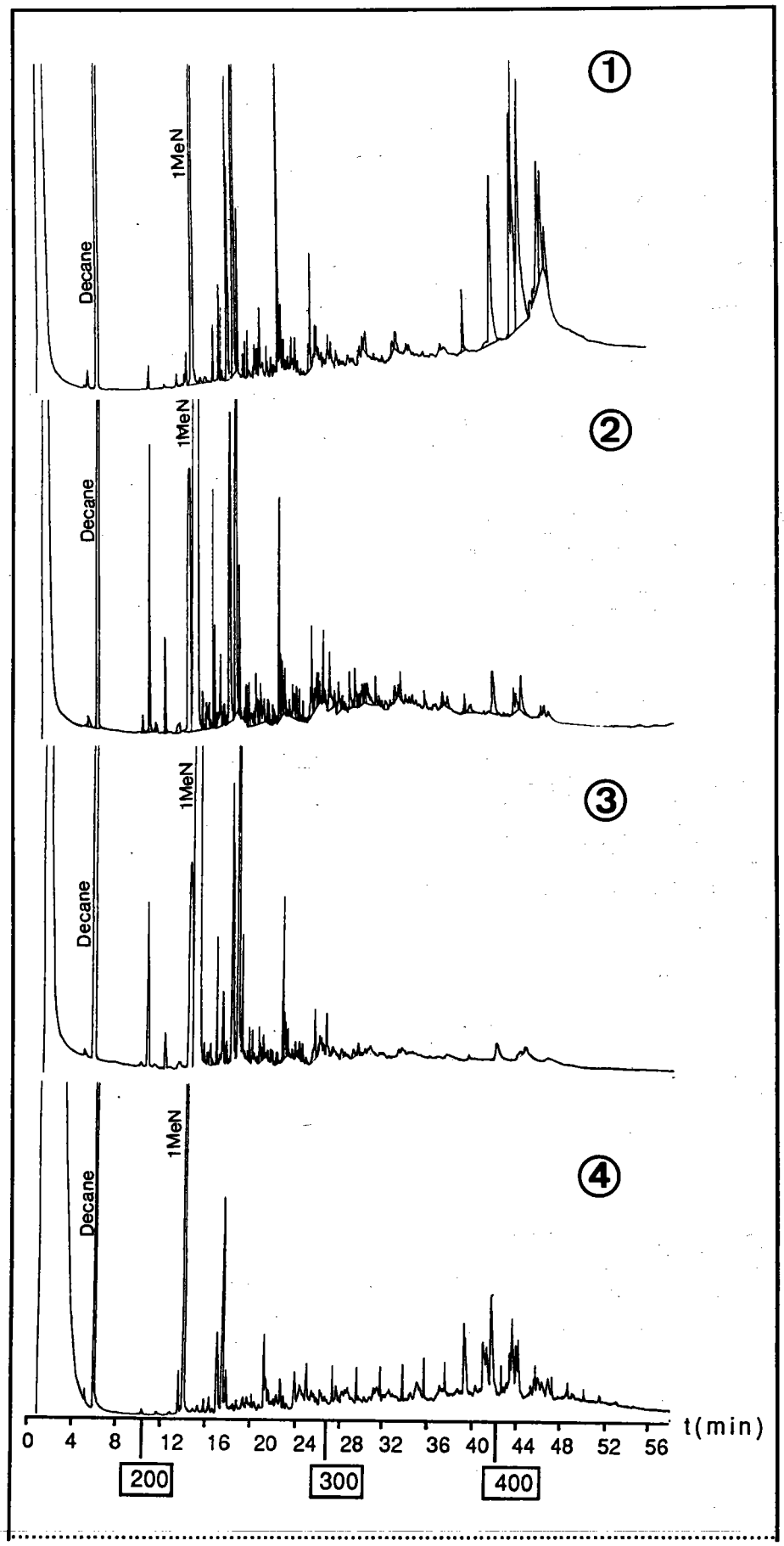


Figure 27. Chromatogrammes sur colonne capillaire des fractions Huiles (HS).

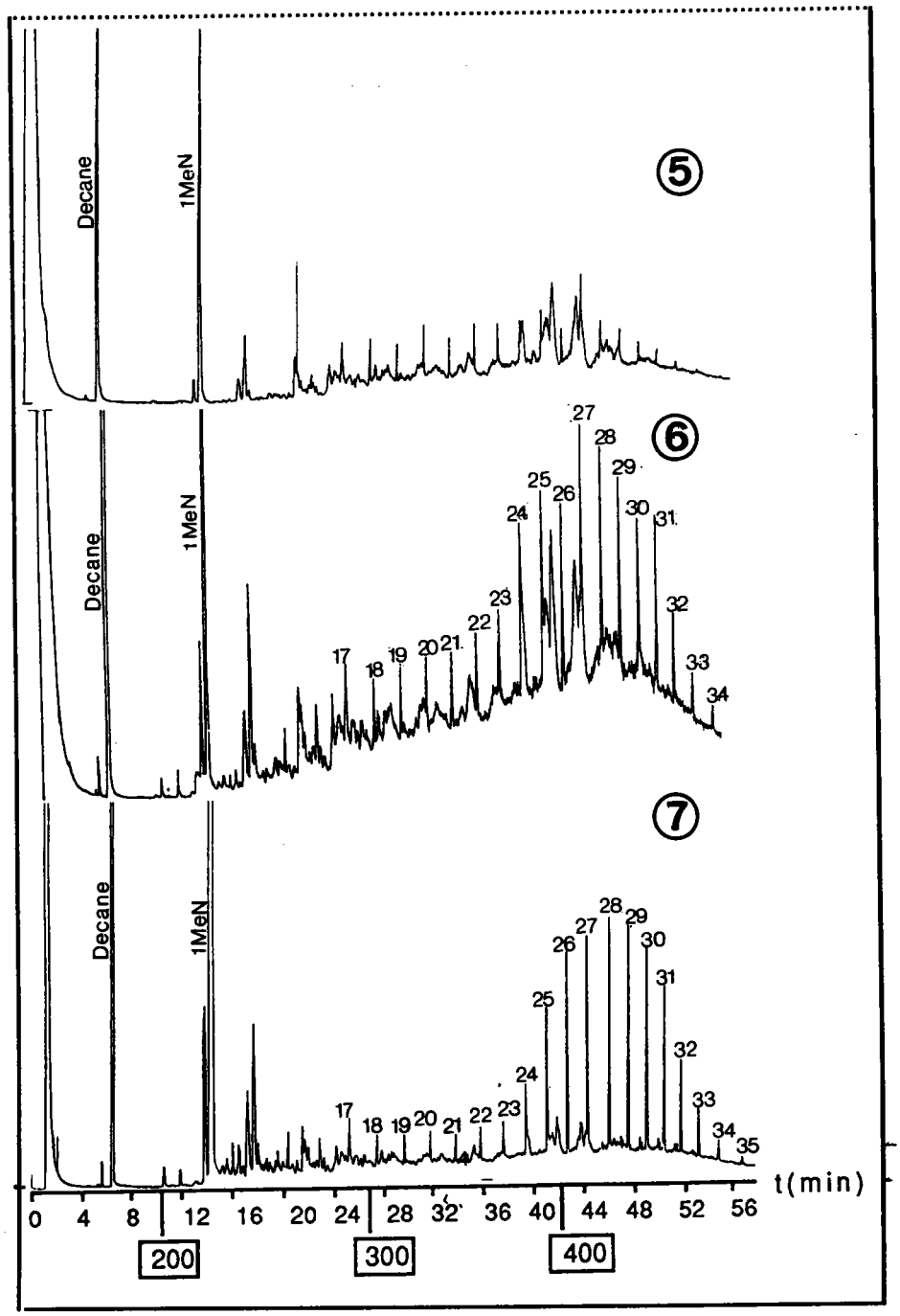
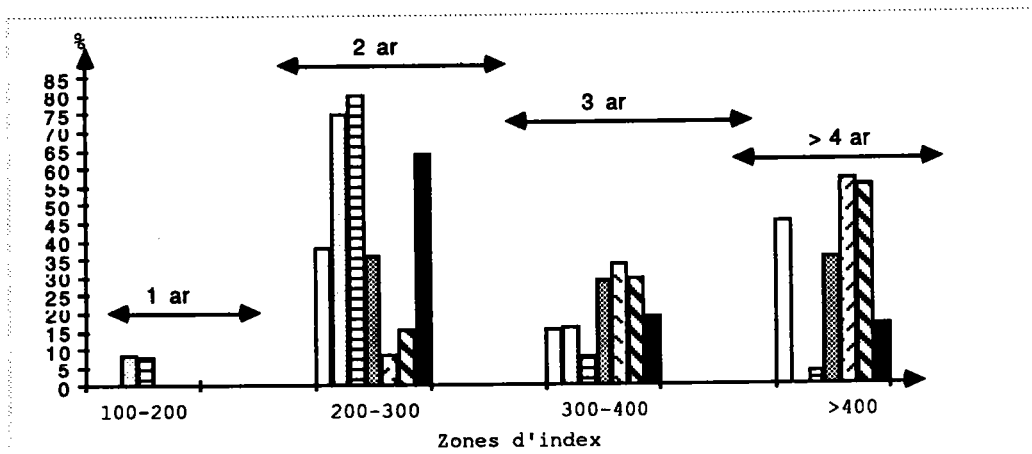


Figure 27 (suite). Chromatogrammes sur colonne capillaire des fractions Huiles (HS).

La figure 28 montre les pourcentages de composés dosés pour les différents échantillons, ainsi que leur répartition en classes de composés en fonction du nombre de noyaux aromatiques (zones d'index) après déduction du 1MeN et des n-paraffines.



Echantillons	1	2	3	4	5	6	7
% composés dosés	22.9	40.5	46.5	30.4	68.8	37.1	40.7
% 1MeN	8.0	27.5	36.3	7.7	5.8	3.2	18.0
% n paraffines	nd	nd	nd	≈ 2.2	≈ 9.7	≈ 8.8	≈ 9.4

Figure 28. Répartition des fractions "Huiles" (HS) en classes de composés en fonction des zones d'index.

Ces résultats appellent plusieurs commentaires :

1) **pourcentage de structures non dosées**

Les pourcentages de structures non dosées sont importantes dans tous les cas. Ils varient de 77% (échantillon 1) à 31% (échantillon 5). Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ces quantités importantes :

- une rétention irréversible de composés polaires de type ethers aliphatiques ou aromatiques, les analyses par IR des fractions HS et F1 ayant révélé l'absence de fonctions OH.
- la présence de structures lourdes non volatiles dans nos conditions d'analyse.

Ces observations mettent l'accent sur la complexité des fractions huiles ou F1 d'extrographie.

2) **Pourcentages de paraffines**

Les échantillons 5,6,7 réalisés respectivement en présence de Fe_2O_3/MoO_3, NiO/MoO_3 et MoO_3 montrent un pourcentage de n-paraffines plus élevé (8 à 9,7 % de la fraction HS) que pour les différents échantillons réalisés en présence de Fe_2O_3 (échantillons 1,2,3). A noter que ces différents catalyseurs comportent tous du MoO_3.

3) **La distribution en classes de composés** (critère n°2)

Si on compare la répartition des familles de structure pour les produits issus des deux procédés testés (échantillons 1 et 2), les résultats (figure 28) montrent nettement une prépondérance de structures comportant **deux noyaux aromatiques** dans le cas du procédé 2 (75% des composés dosés contre 37 %). L'essai n°1 est essentiellement caracterisé par une forte concentration de composés lourds (50 % de structures à plus de quatre noyaux aromatiques).

Les catalyseurs au Fe_2O_3 ainsi que le MoO_3 (échantillons 2,3,7) produisent une meilleure conversion en structures légères (2 noyaux aromatiques) par rapport aux catalyseurs dopés (Fe_2O_3/MoO_3, NiO/MoO_3) ou la boue rouge.

Ces observations confirment les résultats obtenus par V. Cebolla (**12**) en comparant les fractions "huiles" d'hydroliquéfiat (même charbon, milieu tétraline).

Si nous considérons, **le pourcentage de structures légères (deux noyaux aromatiques)** de la fraction huile **comme critère de performance (critère n°2)**, les catalyseurs testés pourraient être classés selon l'ordre décroissant suivant:

Fe_2O_3 (71 m2/g) > Fe_2O_3 (18m2/g) > MoO_3 > boue rouge > NiO/MoO_3, Fe_2O_3/MoO_3.

III.2 Apport du couplage chromatographie capillaire/spectrométrie de masse (GC/MS)

1. Résultats

Les profils chromatographiques obtenus pour les différents échantillons (fractions HS) sont identiques.La figure 29 montre l'exemple de l'échantillon n°2 (réalisé dans les mêmes conditions de catalyse que l'essai à blanc). Les structures dosées s'étendent de 15 à 45 minutes en temps de rétention.

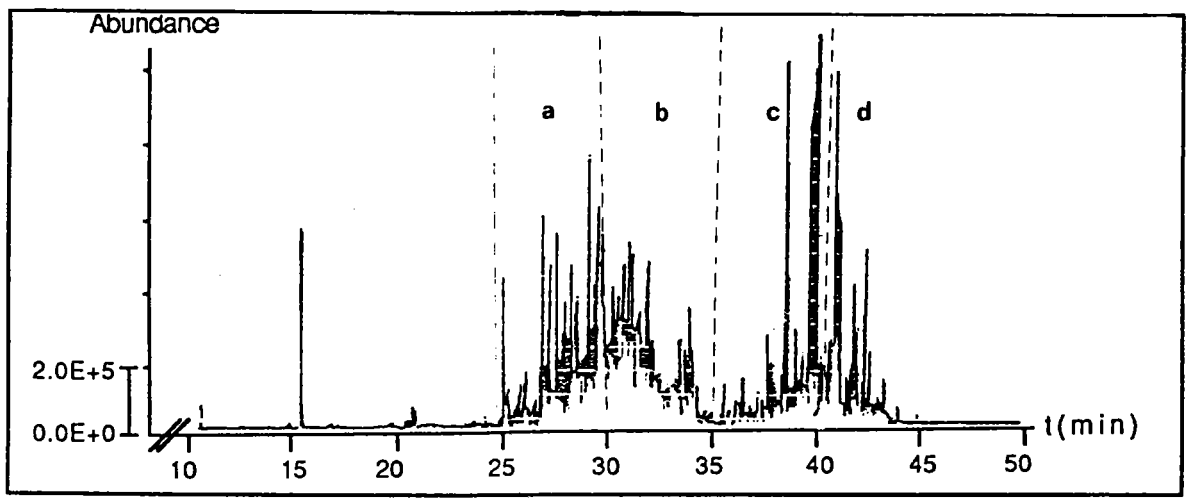


Figure 29. Profil chromatographique de l'essai n°2 en analyse par chromatographie capillaire couplée à la spéctrométrie de masse

La figure 30 (a,b,c,d) montre le chromatogramme "éclaté".

Les structures numérotées de 1 à 15 (figure 30 a,b) éluées entre 0 et 35 minutes sont essentiellement des dérivés de la tétraline, du naphtalène,de l'acénaphtène, du fluorène, de l'anthracène , du phénanthrène, du pyrène et du fluoranthène.

Les structures numérotées de 16 à 33 (figure 30 c,d) sont essentiellement composées de masses 254, 268, 272, 282.

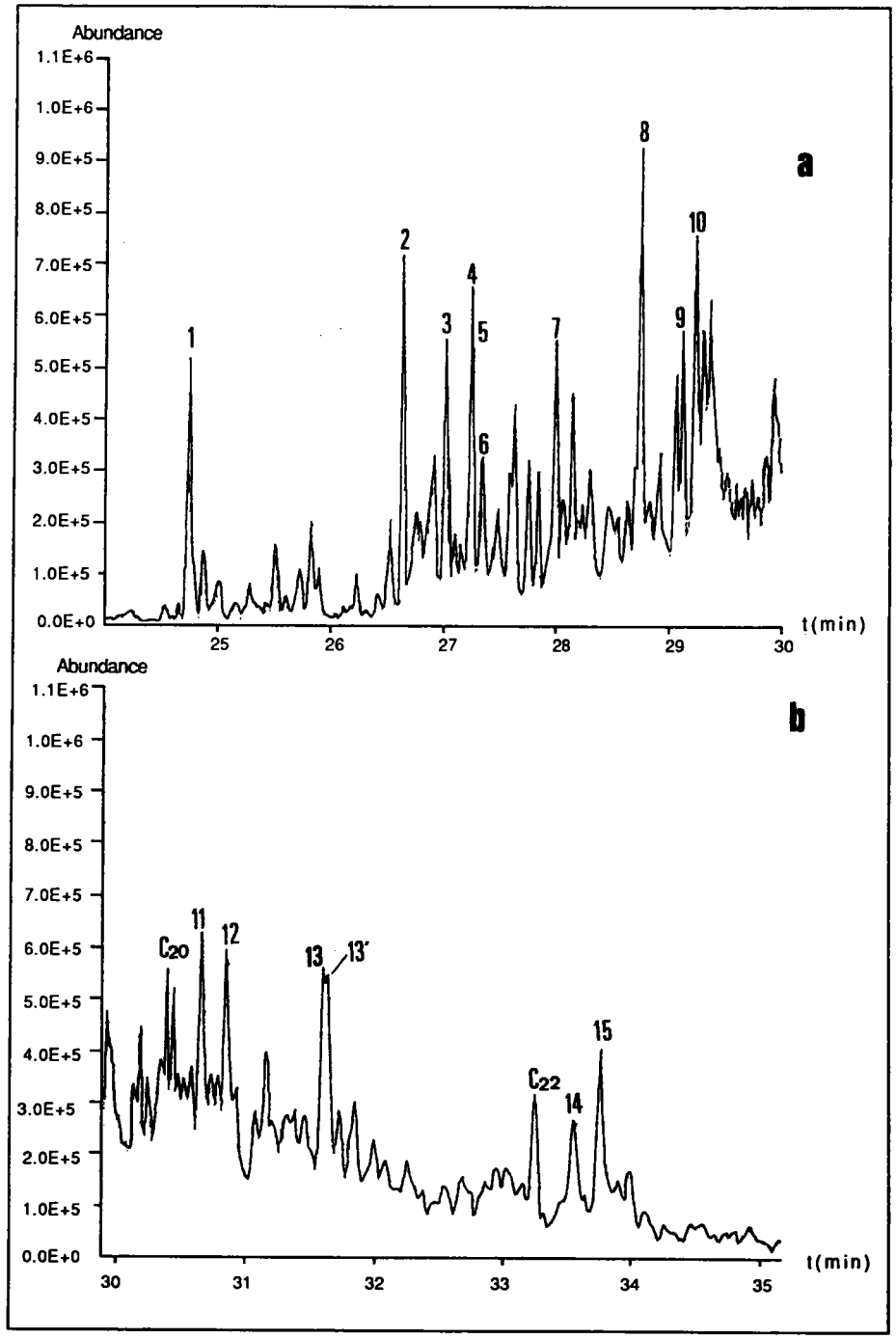


Figure 30. Résultats du couplage chromatographie capillaire/spectrométrie de masse.

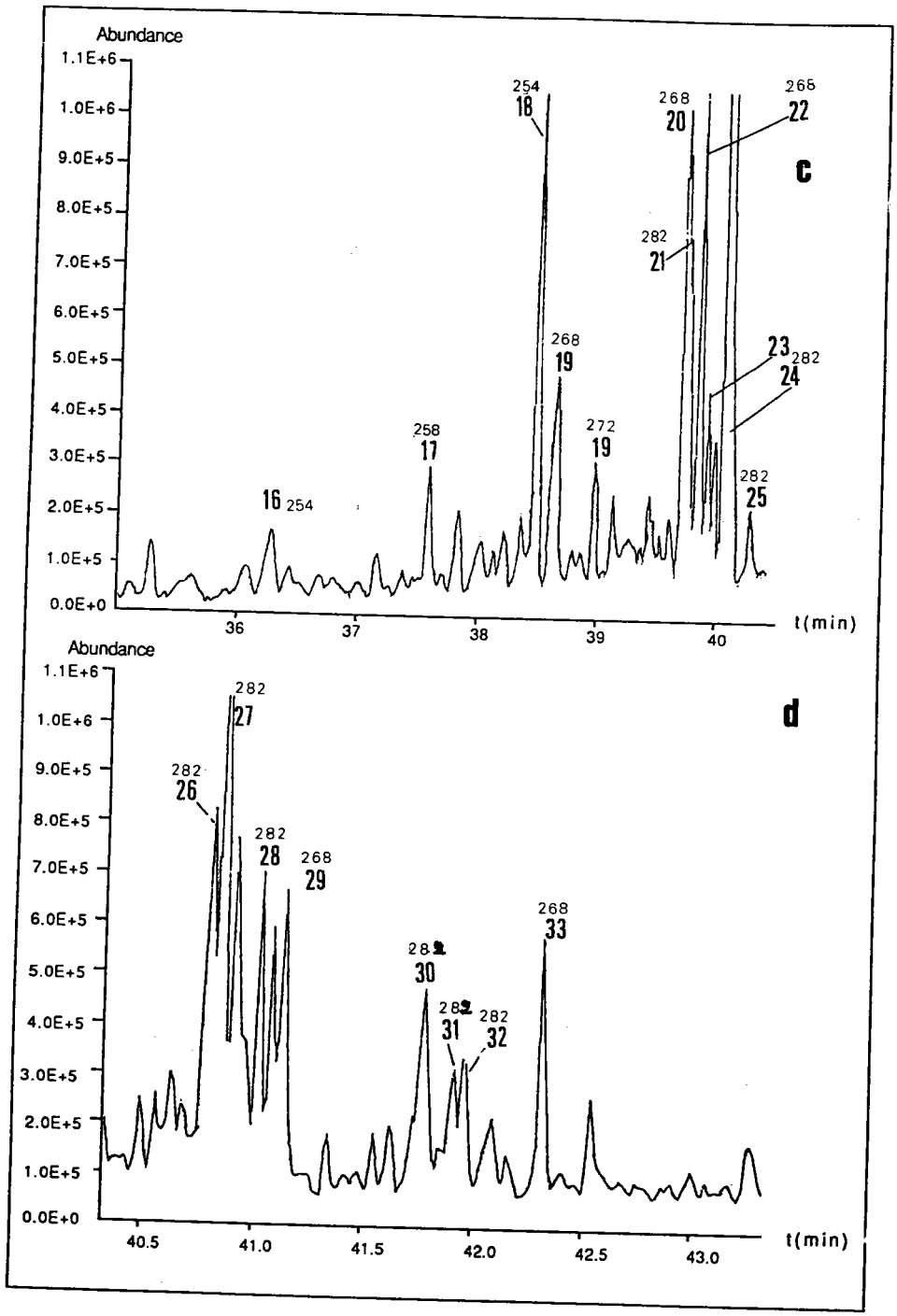


Figure 30 (suite). Résultats du couplage chromatographie capillaire/spectrométrie de masse.

2. Discussion

Les différents composés élués entre 0 et 35 minutes proviennent sans aucun doute de la dépolymérisation du charbon. En effet l'étude de l'essai à blanc ne révèle aucune structure dans cette zone.

Si nous considérons la zone de rétention entre 36 et 45 minutes (pics 16 à 33), on peut remarquer que les deux chromatogrammes (figure 20 c,d) sont une réplique exacte des profils obtenus dans le cas de l'essai à blanc (figure 19 a,b (p.88)). On peut noter en particulier la prédominance de quatre groupes de structures majoritaires dans les 2 cas : les pics 16 à 19 (3-18 de l'essai à blanc), 21 à 25 (19-25), 26 à 29 (26-37) 30 à 33 (38-45). Les masses 254, 268, 282, se retrouvent de façon caractéristique. En outre, l'étude des spectres de masse des pics correspondants confirment leur identité avec les structures précédemment attribuées dans l'essai à blanc (tableau 16 (p.88) et figure 20i-n (p.91)).

Ceci nous a amené à reconsidérer la distribution des structures en classes de composés (en fonction des zones d'index) préalablement établies (figure 28.(p.112)).

3. Distribution (corrigée) des classes de composés par zones d'index.

Le critère d'efficacité du catalyseur a été reconsidéré après déduction des composés élués entre 36 et 45 minutes (> 4 noyaux aromatiques). La figure 31 montre les résultats obtenus.

Hormis l'échantillon 5 (Fe_2O_3/MoO_3), caractérisé par un pourcentage élevé en structures comportant trois noyaux aromatiques, les autres catalyseurs révèlent une bonne activité (si l'on considère leurs pourcentages de structures à deux noyaux aromatiques).

Aucune différence sensible n'est observée entre les différents catalyseurs au fer qui donnent (à l'exception de la boue rouge) le plus de structures à deux noyaux, quel que soit le procédé considéré.Les différents catalyseurs pourraient être classés suivant l'ordre d'efficacité suivant :

3 ≈ 2 > 6 > 4 ≈ 7 >> 5 (distribution corrigée)

3 ≈ 2 > 7 > 4 >> 6 ≈ 5 (distribution non corrigée. Cf figure 28 p.112)

Comme on peut le remarquer, les catalyseurs au fer montrent une meilleure efficacité selon ce critère et ceci quelle que soit la distribution considérée.

Le molybdène par contre, montre dans ce cas une activité similaire à la boue rouge.

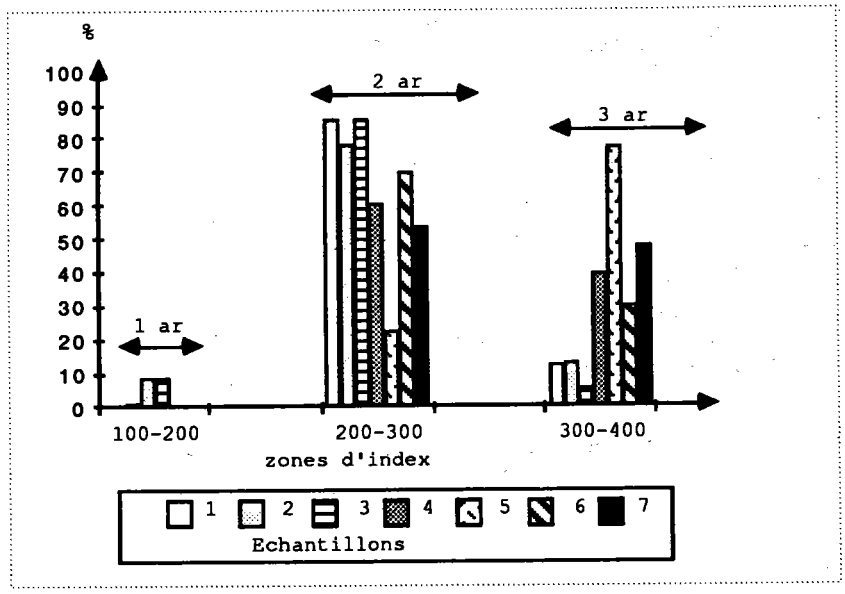


Figure 31. Répartition corrigée en classes de composés en fonction des zones d'index.

III.3 Apport de la Chromatographie liquide par perméation de gel (GPC)

1. Rappels

La GPC a été largement développée au sein de notre laboratoire (**13**). Elle permet une identification en familles de structures, en fonction de leur indice de rétention K.

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

Vo = Volume d'exclusion (polystyrène 15000)

Vt = Volume total (volume d'élution de l'α naphtol)

Ve = Volume d'élution du composé considéré

L'étalonnage du chromatogramme (réalisé à l'aide de 70 composés modèles) a permis la définition de quatre familles chimiques :

K : 0.00 - 0.60	"asphaltènes".
K : 0.60 - 0.75	hydrocarbures aromatiques alcoylés.
K : 0.75 - 0.82	hydrocarbures aromatiques non alcoylés.
K : 0.82 - 1.00	hydrocarbures aromatiques condensés.

2. Application

Elle a été appliquée à des fins purement qualitatives (identification par familles) sur les différentes fractions obtenues par extraction aux Ultra-sons.

Son avantage par rapport à la chromatographie capillaire, plus précisément dans le cadre de notre étude, est de permettre l'analyse de la totalité des fractions.

Ce but nous a amené à choisir le tétrahydrofuranne (THF) comme solvant d'élution (toutes nos fractions étant bien solubles dans ce dernier).

Soulignons néanmoins que ce solvant présente selon tous les auteurs (voir p.56) un inconvénient notable en GPC. Il favorise certaines liaisons de type "pont hydrogène" avec les composés polaires (notamment hydroxylés ou azotés) et provoque une élution anormale de ces derniers dans le domaine des masses.

Une conséquence directe de ceci est l'impossibilité d'emploi de

l'α naphtol comme standard. Les différents chromatogrammes ont été exploités de ce fait en fonction de la constante :

K = Ve - Vo/ Vo au lieu de : K = Ve - Vo/ Vt - Vo

3. Résultats et discussion (critère n°3)

La figure 32 compare les fractions HS (huiles), TS (asphaltènes), THF-S (préasphaltènes) d'un même échantillon (n°7, catalyseur au MoO_3). On observe une évolution nette de structures quand on passe de la fraction huile à la fraction préasphaltènique.

La fraction huile est caractérisée essentiellement par des structures "aromatiques non alcoylées" (K : 0.6-0.75, pic a) et des structures "aromatiques alcoylées" et "asphaltènes" (K : 0.75-1, pics b, c).

Les fraction TS et THF-S sont principalement "asphalténiques" (K: 0-0,6).

La figure 33 compare les différentes fractions HS, TS, THF-S des sept échantillons. Pour les fractions TS et THF-S, seuls les échantillons 1, 3, 5 et 7 sont reportés (les trois autres échantillons ne montrant aucune différence).

Aucune variation significative n'a été relevée en comparant les mêmes fractions des échantillons. Néanmoins, si on considère les fractions "huiles", elles semblent caractérisées par ? pics :

b : aromatiques alcoylés et non alcoylés.

c : aromatiques alcoylés + asphaltènes.

Tous les échantillons présentent une prépondérance du pic b. Le pic c est par contre plus important dans le cas des catalyseurs comportant du MoO_3 (échantillons 5, 6, 7).

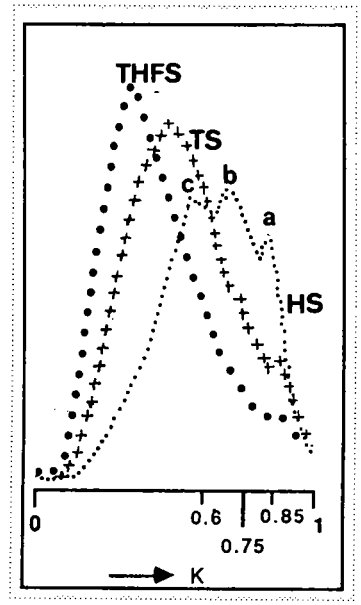


Figure 32. Elution comparée des fractions huiles, asphaltènes et préasphaltènes en HPLC par perméation de gel.

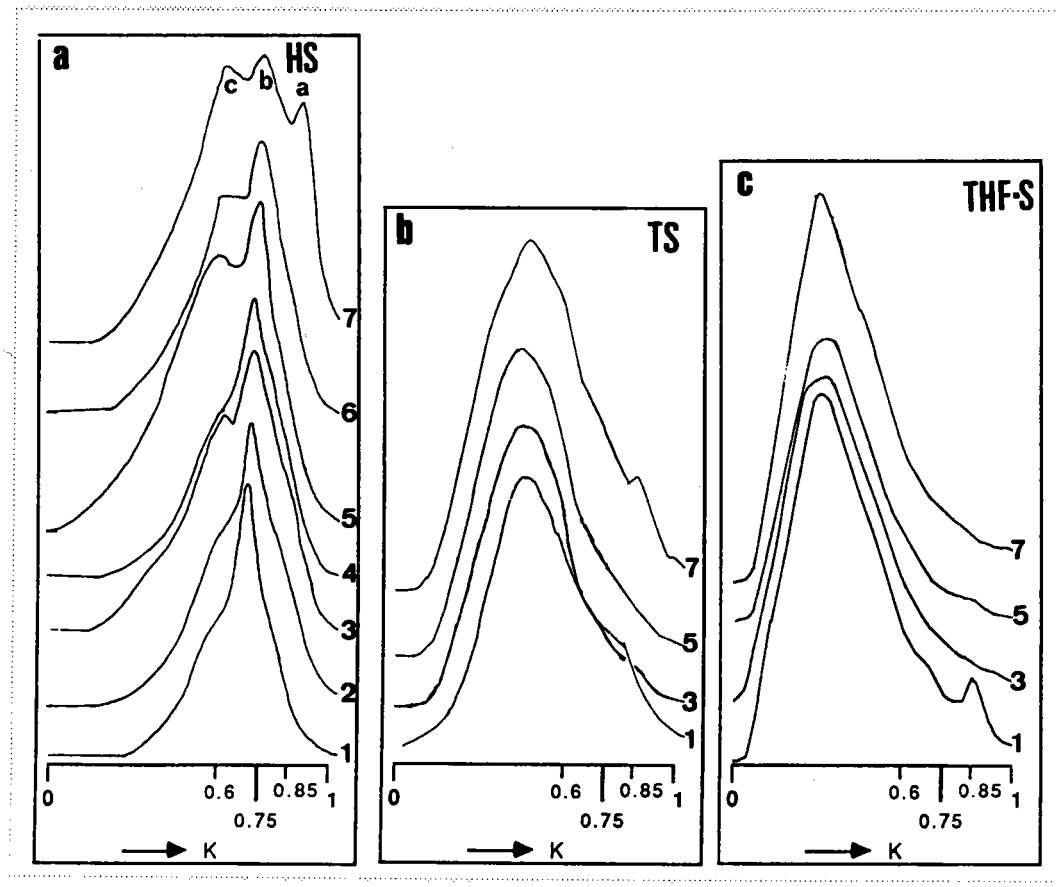


Figure 33. Comparaison des différentes fractions huiles,asphaltènes et préasphaltènes par HPLC par perméation de gel.

Conclusion

L'application de la GPC apporte dans le cadre de notre étude peu d'informations quant à la caractérisation approfondie de nos échantillons et **permet difficilement d'évaluer l'efficacité des catalyseurs**.

IV - Analyse des Fractions F1 d'extrographie par chromatographie liquide haute performance sur phase greffée aminosilane(HPLC-NH2).

L'utilisation de cette méthode a été envisagée avec **un double objectif.**

D'une part, **la recherche d'un nouveau critère** d'évaluation des essais d'hydroliquéfaction. En effet, un recours à la HPLC-NH_2 s'explique en tenant compte de la limitation des différents critères de performance débattus précédemment (parties I-III). Rappelons que:

- la détermination de l'influence des paramètres d'hydroliquéfaction et notamment des catalyseurs par les bilans pondéraux (critère n° 1) n'est pas suffisante. Le recours à d'autres techniques est donc indispensable.
- l'analyse par chromatographie gazeuse sur colonne capillaire (GC/CC) est limitée par la complexité et le peu de volatilité des mélanges (pourcentages de non dosés élevés). Si la distribution en classes de composés en fonction des zones d'index (critère n°2) confirme les données de la littérature (à savoir plus grande efficacité du Fe_2O_3 et du MoO_3 dans la production de structures à 2 noyaux aromatiques), les résultats sont à considérer avec beaucoup de précautions si on considère la globalité de l'échantillon :les déterminations portent sur moins de 10% de l'échantillon global.
- L'application de la GPC, bien que permettant une analyse globale, n'a pas apporté de résultats bien satisfaisants (critère n° 3).

L'aptitude des phases greffées "aminosilanes" à la séparation des hydrocarbures selon leur degré de saturation (paraffines, mono, di, triaromatiques..), le nombre de cycles aromatiques condensés et leur teneur en hétéroatomes (structures polaires) a été évoquée dans le chapitre 1 (p.50). Applicable à un échantillon global sans considération de volatilité, cette méthode pallie donc les inconvénients précités de la chromatographie gazeuse et peut se révéler plus performante que la chromatographie par perméation de gel comme critère d'évaluation.

D'autre part, nous avons envisagé l'utilisation de cette méthode en vue d'**évaluer la partie dite "polaires/condensées"** (comportant une majorité de structures de ces types) des hydroliquéfiats (fractions F1 d'extrographie plus précisément) et de **suivre l'évolution des hétéroatomes** en fonction des catalyseurs et des procédés utilisés.

On soulignera que l'un des critères de choix d'évaluation de l'efficacité des catalyseurs en **hydroliquéfaction en absence de solvants, est la diminution de la viscosité des "huiles"** corrélée à la **diminution du pourcentage d'hétéroatomes** dans ces dernières **(14,15,16,17)**.

En hydroliquéfaction en **présence de solvant**, l'élimination complète de ce dernier pose de réels problèmes (voir % de 1-MeN résiduel figure 28, p.112) et rend difficile une telle détermination de la viscosité par le suivi du pourcentage d'hétéroatomes.

Nous avons donc appliqué la HPLC (en mode semi-préparatif) pour l'obtention des composantes polaires sans solvant résiduel.

Les fractions F1 ont été particulièrement étudiées.D'une part, elles représentent une quantité importante des hydroliquéfiats (30 à 40% en dehors de l'essai n°1: 12%) et on peut penser qu'elles interviendraient de façon majoritaire dans les "huiles", dans l'optique d'une valorisation éventuelle. Par ailleurs,leur analyse par GC/CC a montré l'importance des constituants non dosés liée à leur faible volatilité. Il était donc intéressant d'approfondir la répartition des constituants selon les critères de la HPLC-NH_2.

D'autre part, les fractions F2 (16 à 22% des hydroliquéfiats), F3 (19 à 30%), F4 (3 à 11%) se sont avérées difficilement analysables (solubilité) dans les conditions utilisées.

Nous discuterons des différents points suivants :

1) Organigramme de la séparation
2) Suivi de la qualité des séparations
   a) HPLC-NH_2 (mode analytique).
   b) Chromatographie gazeuse (GC/CC).
   c) Spectroscopie IR.
   d) Apport de la GC/MS
3) Bilans des séparations
4) Paramètres structuraux (critère n° 4)

IV.1 Organigramme de la séparation

La figure 34 montre l'organigramme de la séparation ainsi que les différentes classes de composés attendues. Les conditions opératoires sont précisées en annexe 6.

Un exemple de chromatogramme est donné figure 35, précisant les différentes fractions collectées. Les fractions Ao, A1, A2, A3 correspondent respectivement à des structures paraffiniques (Ao), aromatiques à 2-3 noyaux (A1), aromatiques à 3-5 noyaux (A2) et enfin à des composés lourds (> 5 noyaux aromatiques) ou polaires (A3). La confirmation de l'attribution de ces structures et la qualité de ces séparations fait l'objet de la discussion ci-après.

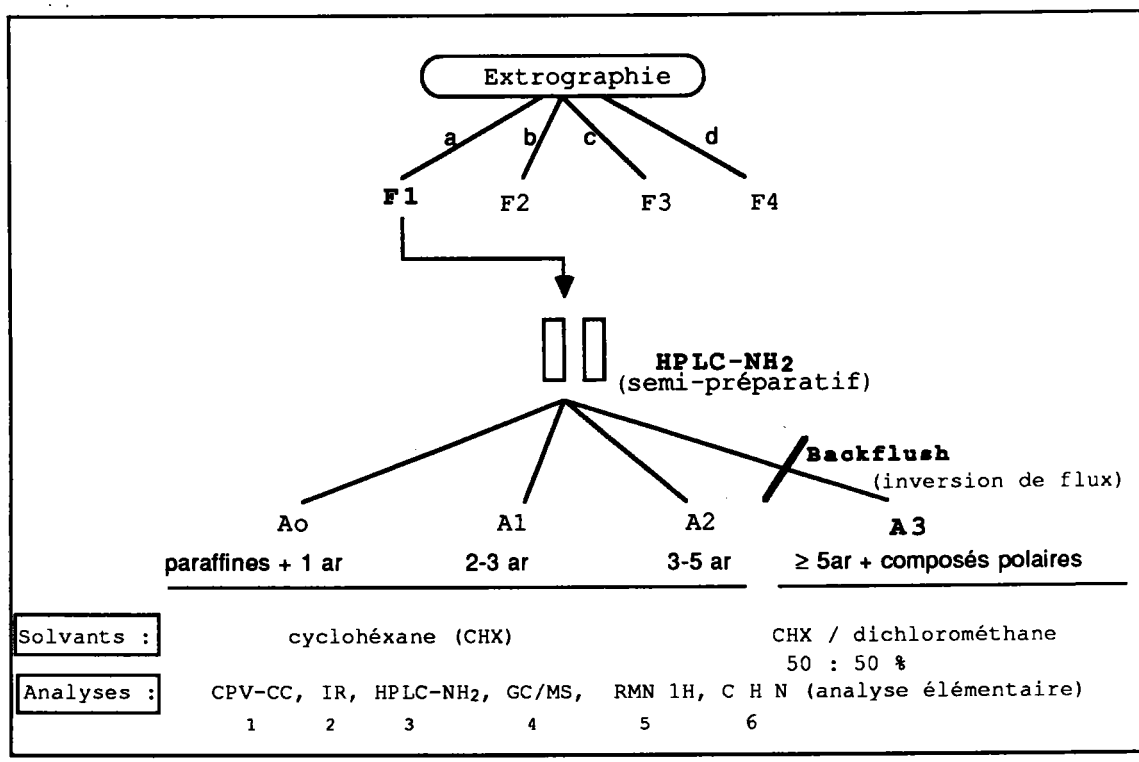


Figure 34. Organigramme de la séparation des fractions F1 d'extrographie par HPLC sur Lichrosorb NH_2 au stade semi-préparatif.a, b, c, d: série éluotropique de l'extrographie. ar : noyau aromatique. Deux colonnes : L = 40cm (25-40µm)

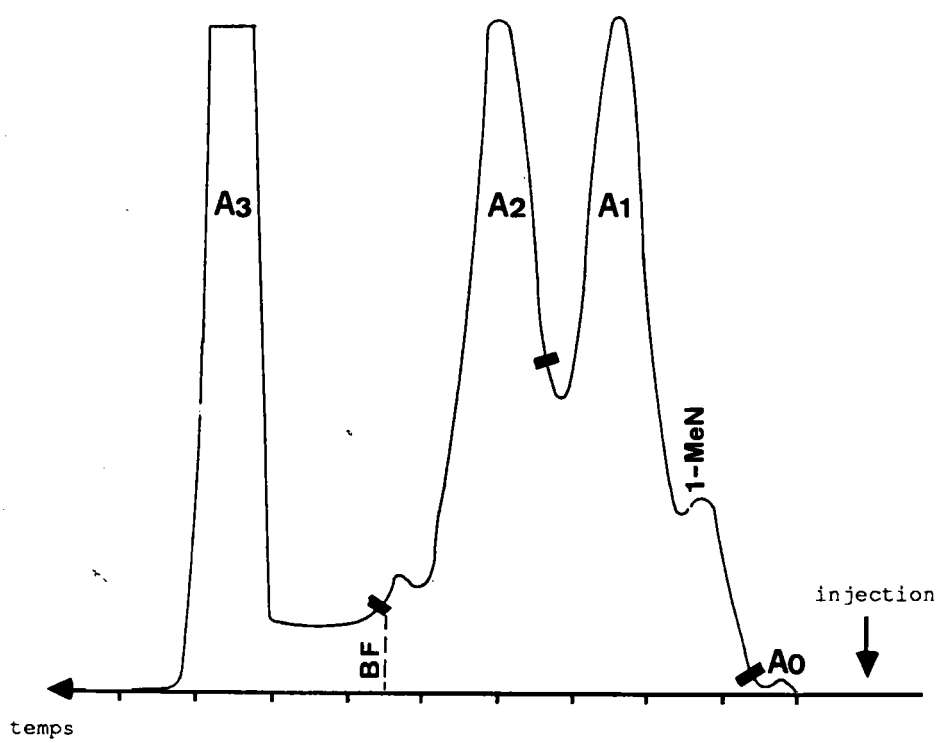


Figure 35. Chromatogramme typique HPLC-NH_2 (mode semi-préparatif). Détecteur UV (254nm). BF = back flush (inversion de flux).

IV.2 Suivi de la qualité des séparations.

a) HPLC-NH_2 (mode analytique).

La bonne séparation des différentes classes de composés et leur attribution a été suivie par HPLC-NH_2 en mode analytique (annexe 7) après étalonnage des colonnes avec des composés modèles. Le tableau 19 montre les résultats de l'étalonnage. Les coefficients de capacité k sont calculés en fonction du squalane selon la formule:

$$k = \frac{trc - trs}{trs}$$

trc = temps de rétention du composé
trs = temps de rétention du squalane

La valeur de k augmente avec le nombre de noyaux aromatiques.

La figure 35 montre un exemple type de chromatogrammes obtenus en mode analytique à partir des fractions A1 et A2 (échantillons n° 6). La fraction A1 correspond bien en majorité à des structures à 2-3 noyaux aromatiques (k = 1,09) et la fraction A2 essentiellement à des structures à 3-5 noyaux aromatiques (k = 2,06).

Nous n'avons pas testé les fractions A3, ces dernières correspondant à des structures condensées ou polaires, nécessitant des temps d'élution très longs (k >> 3.3).

Composés	Facteurs de capacité k
Benzène	0.22
Tétraline	0.24
Acénaphtène	0.43
Me MelN	0.55
Naphtalène	0.55
Bi-phényle	0.64
Fluorène	0.73
Phénantrène	0.82
Anthracène	1.09
2,3 Benzofluorène	1.22
Pyrène	1.38

Composés	Facteurs de capacité k
Fluoranthène	1.45
1,2 Benzanthracène	1.64
Chrysène	2.06
Dibenz(a,h)anthracène	2.85
Coronène	3.31
Squalane	0.00

Tableau 19.Facteurs de capacité des produits modèles (étalon : squalane). Cylohexane : 1ml/min Deux colonnes lichrosorb NH2 :
L = 40cm (40µm)
L = 25cm (40µm)

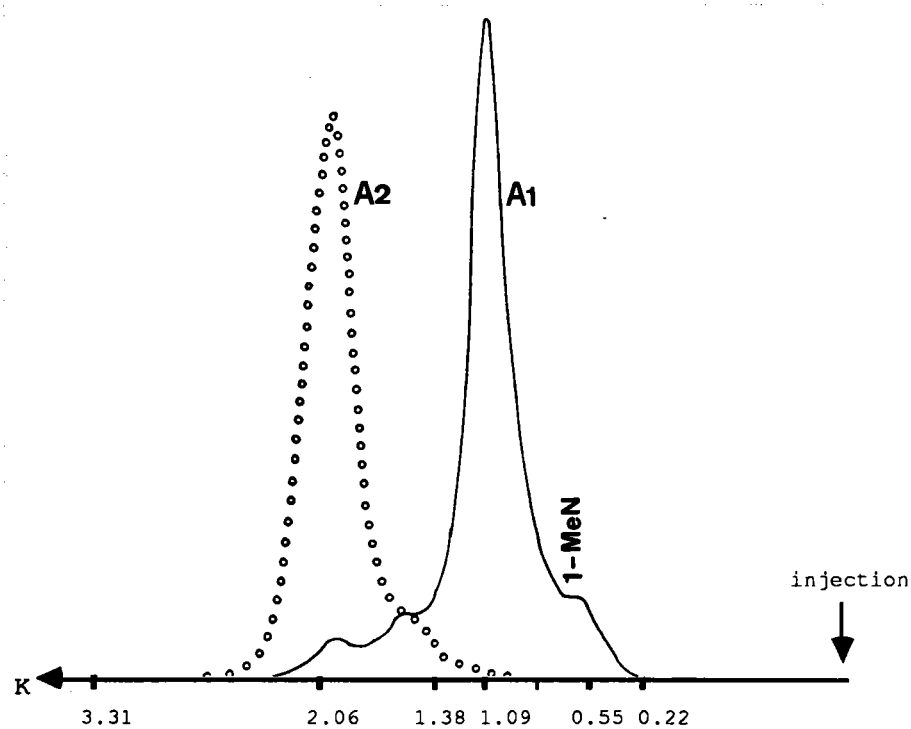


Figure 36. Chromatogrammes représentatifs des fraction A2 et A3 (HPLC-NH_2 en mode analytique).

b) Chromatographie gazeuse (GC/CC).(annexe 8)

Les différents chromatogrammes de la figure 37 comparent les fractions Ao (figure 37a), A1 (figure 37b) et A2 (figure 37c) des 7 échantillons. Les fractions A3 n'ont pas été considérées, ces dernières s'étant révélées peu volatiles.

* *Les fractions Ao* sont essentiellement composées d'alkyl benzènes et de structures n-paraffiniques de C_{17} à C_{36} avec un maximum à C_{25} (voir C_{27} : échantillon 1) dans nos conditions d'analyse. Ce maximum peut être en effet lié aux performances de la colonne et aux conditions de programmation de température.

* Dans*les fractions A1* , les différentes structures éluent avant l'indice de rétention 400, ce qui laisse prévoir des composés à 2-3 noyaux aromatiques. Le solvant d'hydroliquéfaction est recueilli quantitativement dans cette fraction.

Par ailleurs, on peut noter que des structures paraffiniques se retrouvent dans les fractions A1.

* *Les fractions A2* sont par contre caractérisées par des composés éluant au-delà de l'indice de rétention 400, ce qui laisse prévoir des structures comportant au moins 4 noyaux aromatiques. On peut remarquer la ressemblance frappante de ces chromatogrammes avec ceux obtenus dans le cas de l'essai à blanc (cf p.87).

Ces résultats confirment les observations relevées en HPLC-NH_2 (mode analytique).

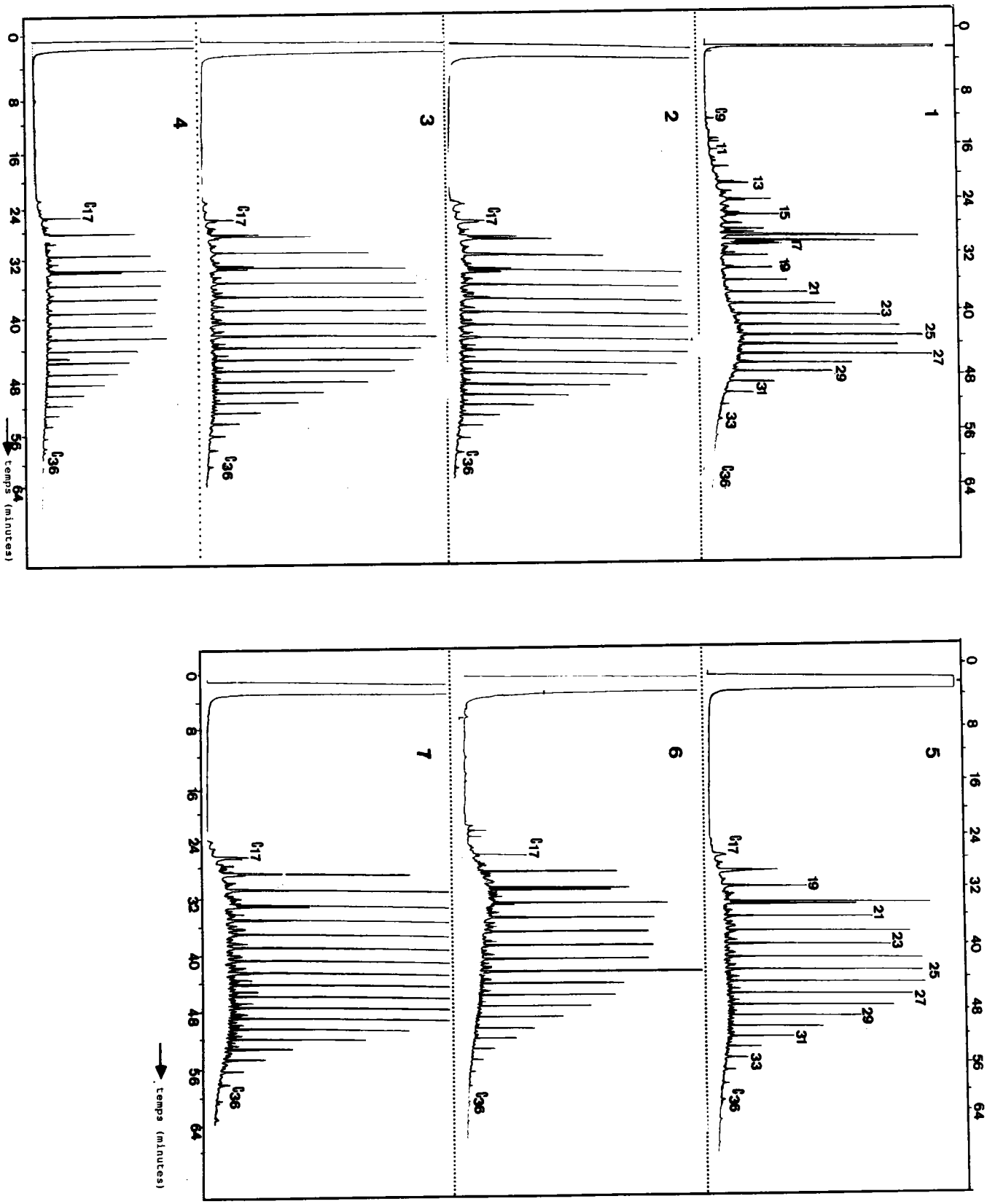


Figure 37a.Chromatogrammes (GC/CC) des fractions Ao.

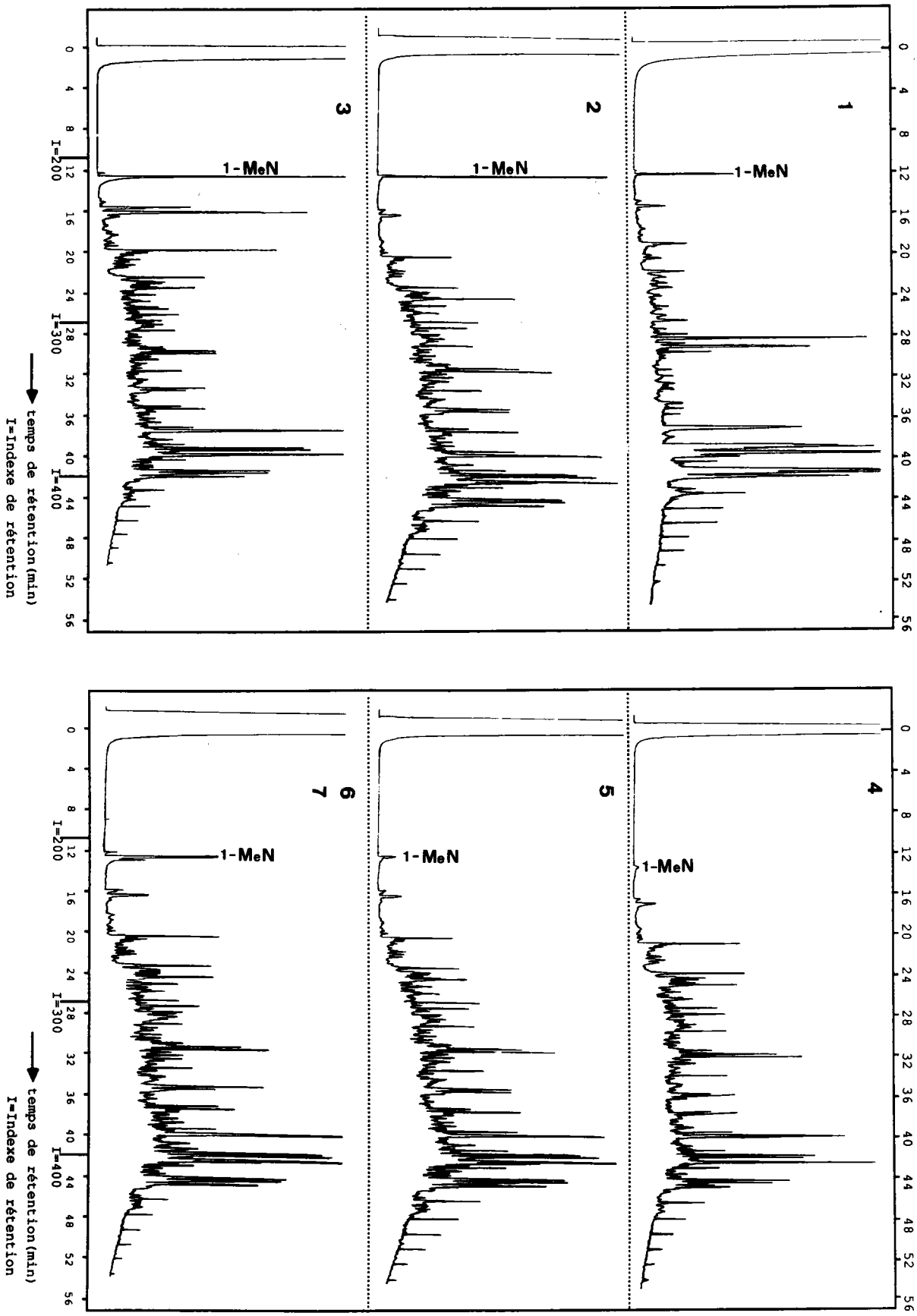


Figure 37b.Chromatogrammes (GC/CC) des fractions A1.

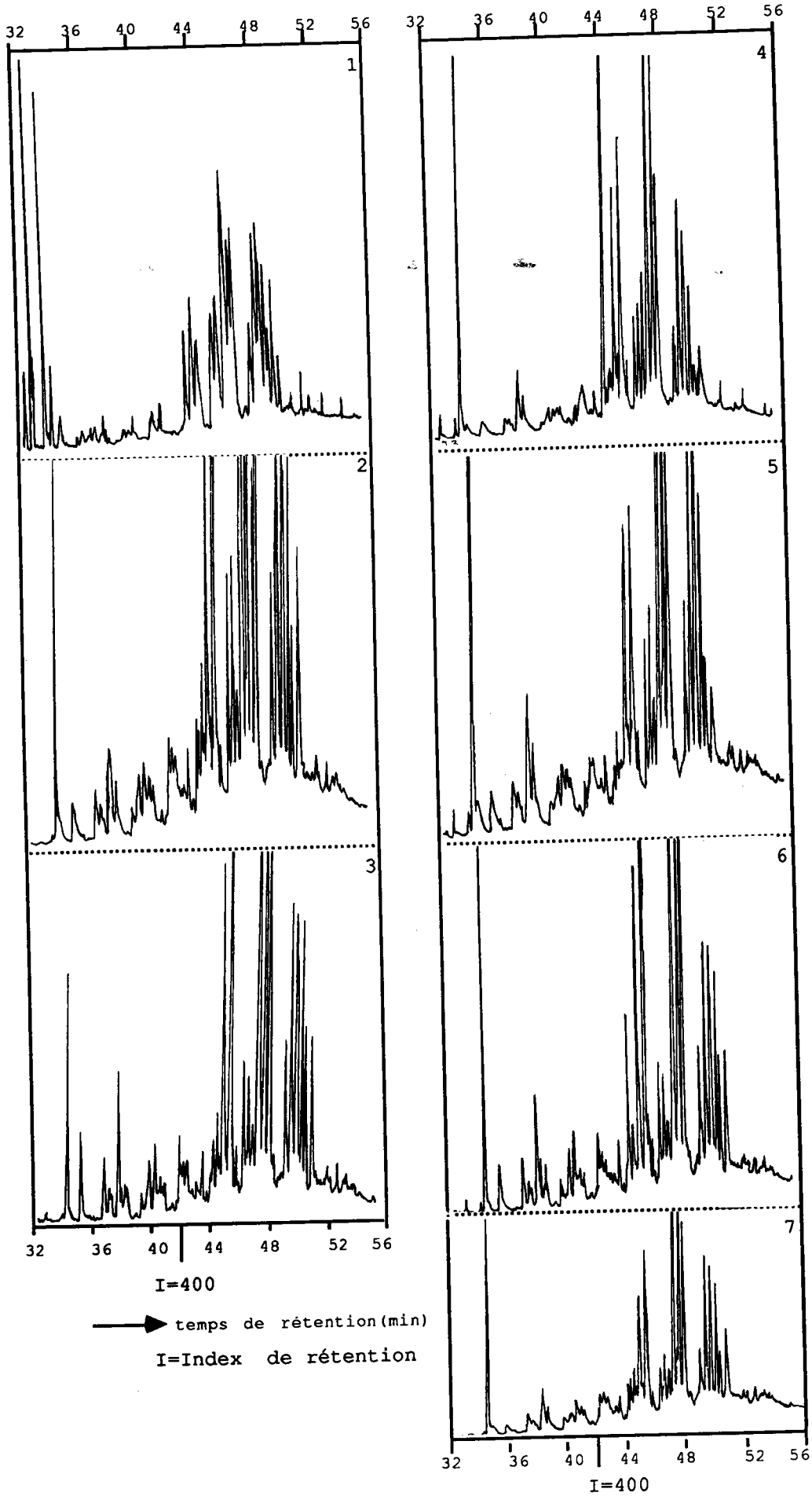


Figure 37c.Chromatogrammes (GC/CC) des fractions A2.

c) Spectroscopie IR. (annexe 9)

La figure 38, montre un exemple de spectres IR (échantillon 6) des fractions Ao, A1 et A2.

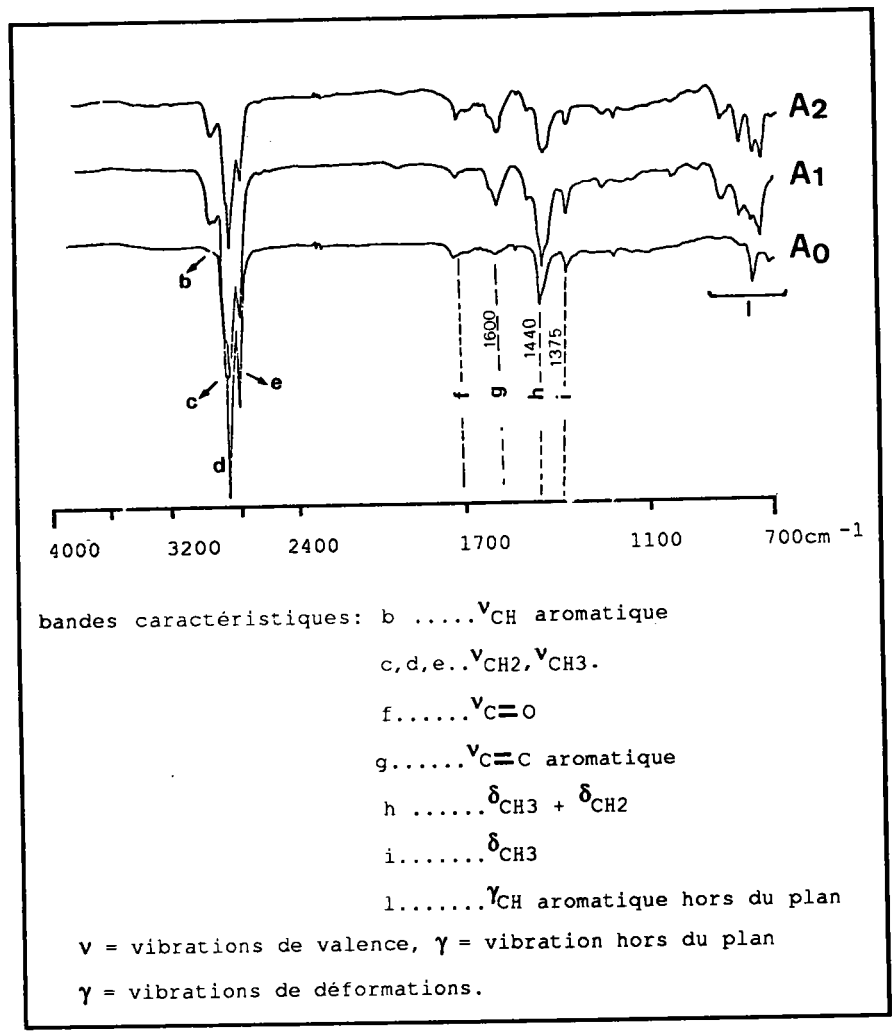


figure 38. Spectres IR des fractions Ao, A2 et A3 (attribution selon **18**).

Comme on peut le constater, les fractions Ao sont fortement paraffiniques (absence de b et g, prépondérance de c,d,e et h).

Les fractions A1 et A2 sont caractérisées par une aromaticité plus importante (b,g,l).

Les trois fractions ne présentent pas de fonctions polaires en quantité appréciable (absence des bandes caractéristiques des vibrations "OH" et éther (C-O-C)).

Les fractions A3 (non étudiées en HPLC-NH_2 analytique) doivent donc rassembler comme attendu les structures hétéroatomiques sans intervention du 1-MeN.

d) Apport de la GC/MS. (annexe 10)

La figure 39 montre les profils chromatographiques obtenus par GC/MS pour les fractions A1 et A2 (échantillon n° 6) ainsi que les masses des différents pics majoritaires détectés.

Dans le cas de la fraction A1, les pics 5,6 et 7-11 sont identifiés comme des dérivés du méthyl dihydrobenzofluoranthène (M = 268) et di-Me-dihydrobenzofluoranthène (M = 282) (cf tableau 16 (p.89-90) et figure 20i-n (p.91-95)).

La fraction A2 est essentiellement composée de structures de masses 254 (2'), 268 (1'-5') et 282 (6'-9'). Le pic 2' correspond au 1,2'-binaphtyle et la série des pics de 1' à 5' et de 6' à 10' correspondent respectivement aux dérivés mono et dialkylés du binaphtyles (cf tableau 16 (p.89,90) et figure 19 (p.88)).

Ces différents composés proviennent, comme nous l'avons montré, de la dimérisation du 1-MeN et interviennent dans le bilan des séparations.

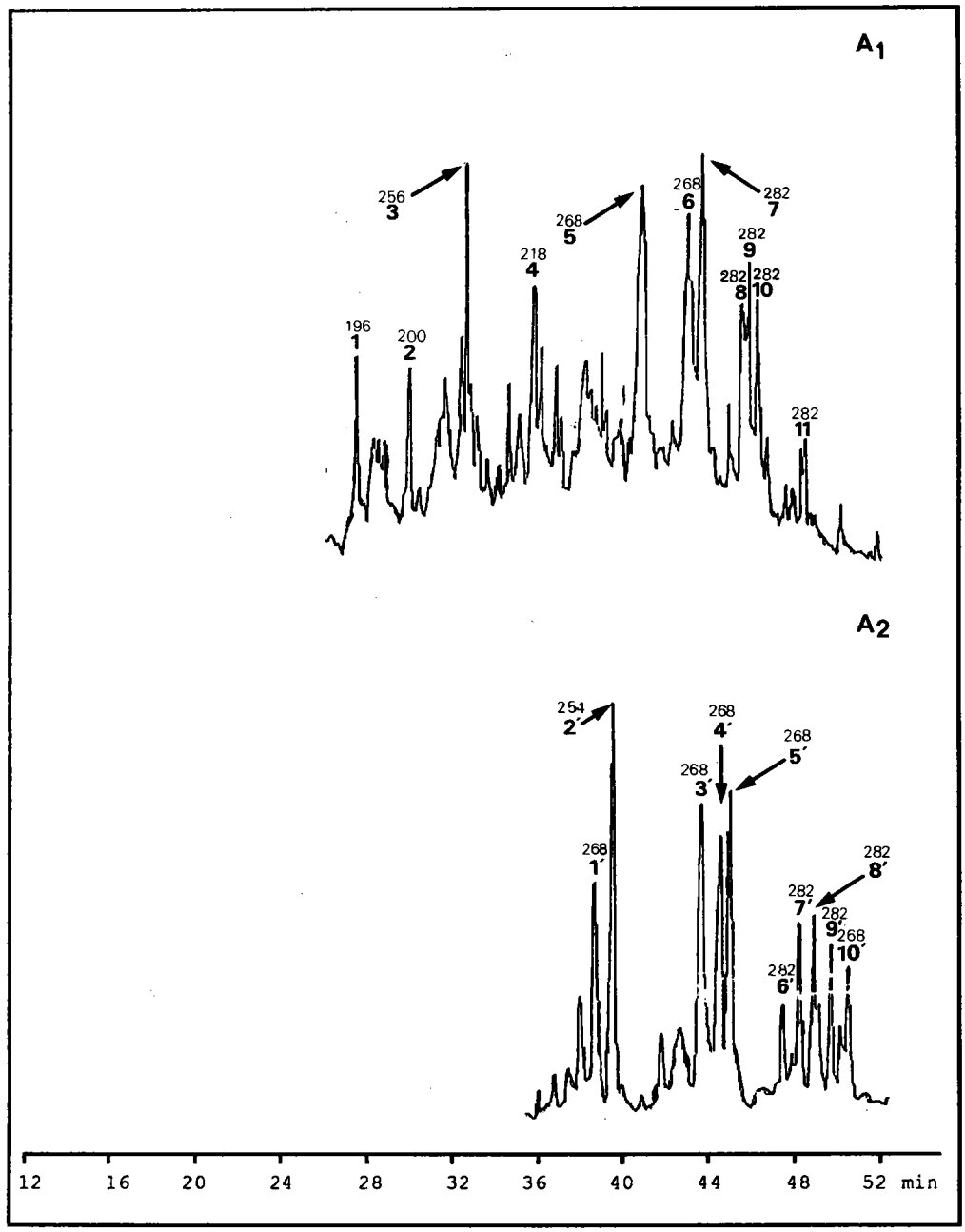


Figure 39. Résultats de l'analyse par GC/MS des fractions A1 et A2

IV.3 Bilans des séparations

Les rendements en fractions F1 d'extrographie ainsi que les bilans pondéraux de leurs séparations par HPLC semi-préparative (après piégeage, élimination du solvant et pesée) sont reportés tableau 20.

Echantillons	% F1 [a] (Extrographie)	HPLC-NH_2 (semi-préparatif)[b]			
		%Ao	%A1	%A2	**%A3**
1	**12.0**	7.0	31.0	9.0	**53.0**
2	**33.0**	3.6	35.8	11.0	**49.6**
3	**41.0**	1.9	32.5	5.7	**59.9**
4	**26.8**	5.4	42.0	10.5	**42.0**
5	**38.6**	1.8	33.3	5.5	**59.4**
6	**36.0**	3.5	33.2	7.2	**56.1**
7	**36.8**	1.5	33.6	5.2	**59.1**

Tableau 20. Bilan des séparations par HPLC-NH_2 semi-préparative.

a : % rapporté à l'hydroliquéfiat

b : % rapporté aux fractions F1

La comparaison des bilans obtenus pour les différents catalyseurs ne permet pas une nette différenciation. Toutefois, il faut considérer que ces bilans sont entachés d'erreurs du fait de la présence de paraffines dans les fractions A1 et des produits issus du solvant dans les fractions A1 et A2.

On peut souligner néanmoins les rendements élevés en fraction A3 qui varient de 42% (échantillon n° 4) à 53-60% (pour les autres échantillons).

Si on considère les fractions A2, on peut noter leur relative importance dans le cas des échantillons 1,2 et 4.

5) Analyse des fractions A3 (4e critère)

Les figures 40 et 41 montrent respectivement les spectres IR et RMN ^1H des fractions A3 (annexe 11).

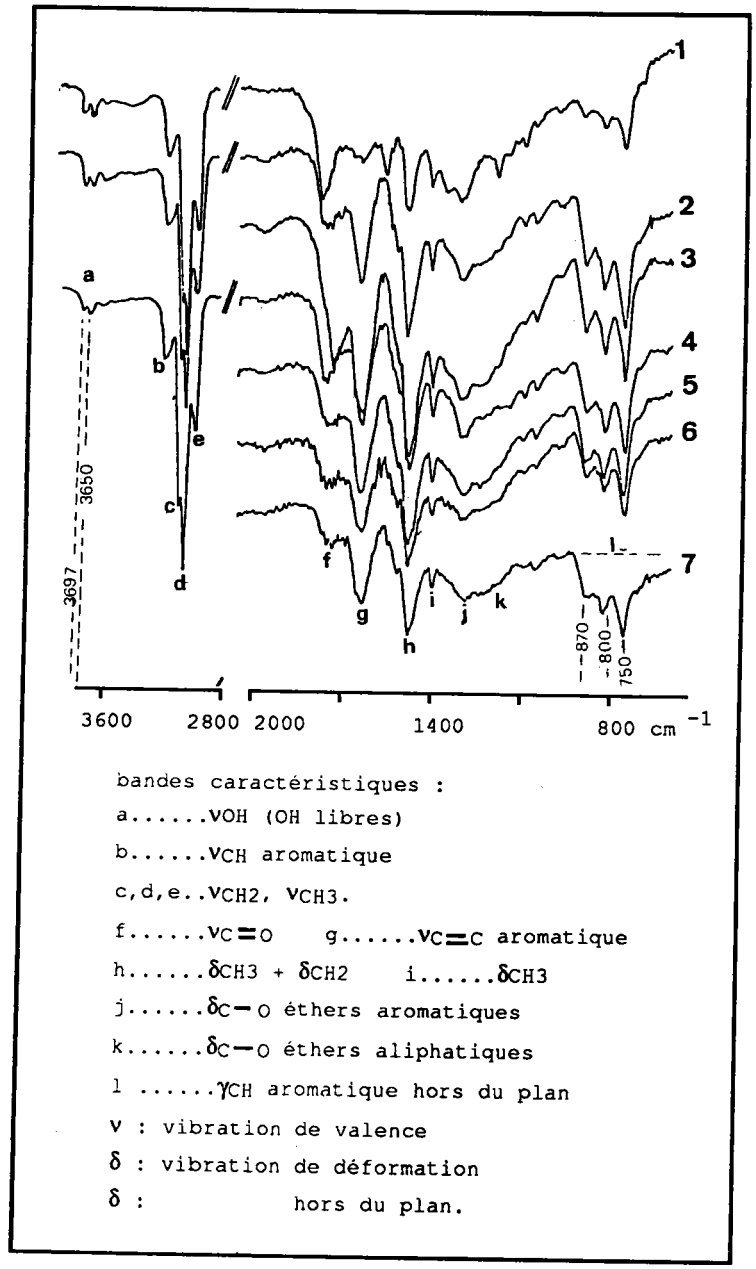


Figure 40. Spectres IR des fractions A3 (attribution selon **18**)

En ce qui concerne la spectroscopie IR, la zone comprise entre 4000 et 2800 cm^{-1} n'est reprise que dans le cas des essais 1, 2 et 4 (les différents échantillons montrant les mêmes fonctionnalités dans cette zone). On peut remarquer la présence de fonctions OH libres (a1 : 3697cm^{-1}, a2 : 3652cm^{-1}) à côté des bandes de vibration b, c, d, e .

Dans la zone comprise entre 2000 et 700cm^{-1}, l'évolution la plus significative concerne le domaine 1 (bandes de substitutions aromatiques hors du plan) et la bande à 1600 cm^{-1} (g). L'intensité de ces bandes dans toutes les fractions montre bien la présence de dérivés aromatiques condensés. Leur concentration semble moins prononcée dans l'essai réalisé selon le procédé 1 (échantillon n° 1). Ce dernier présente également une bande d'oxydation plus importante (f).

Ces différents résultats sont confirmés par la RMN ^{1}H haute résolution (figure 41) qui montre une aromaticité (H_a = $H_{aromatique}/H_{total}$) nettement moins importante dans le cas du procédé 1 (H_a = 0,19).

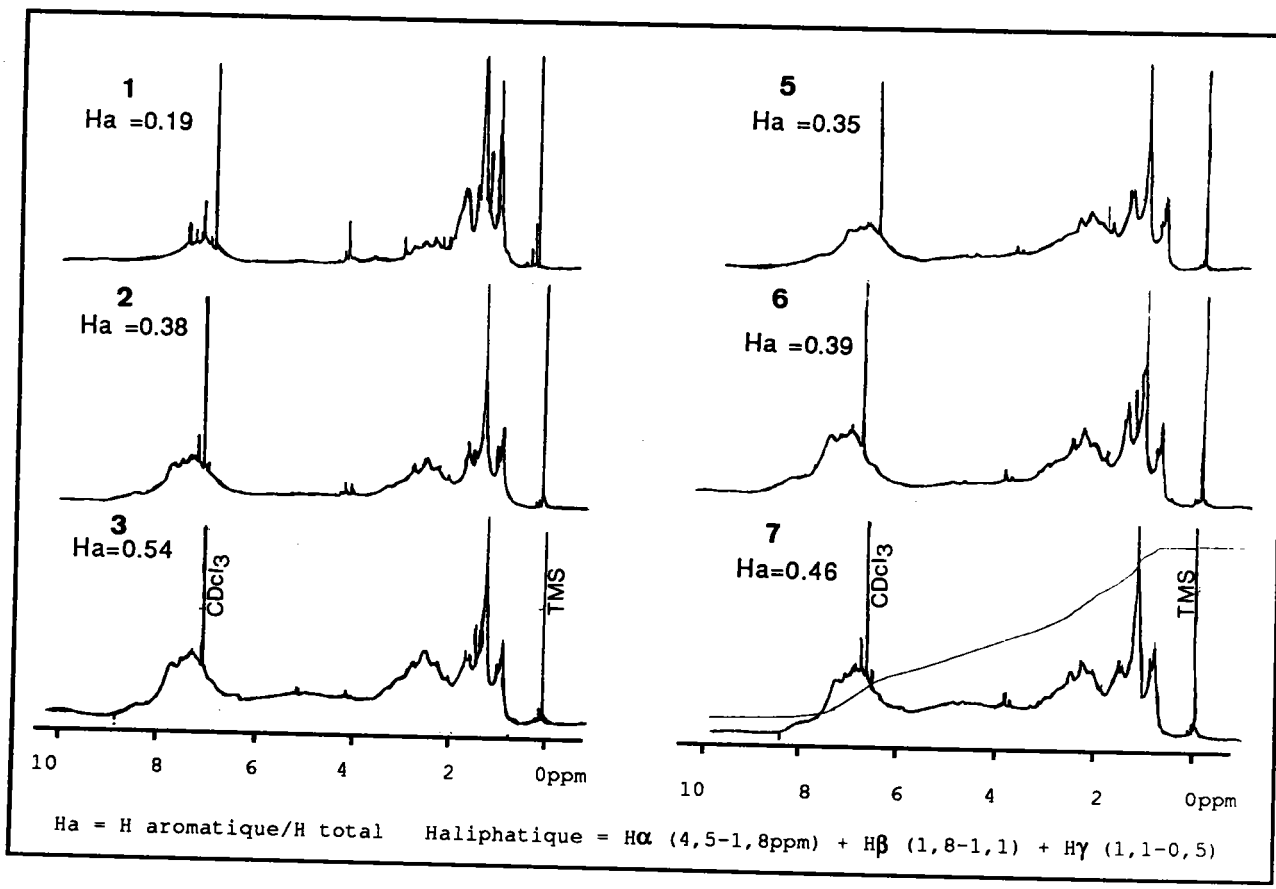


Figure 41. Spectres RMN ^{1}H des fractions A3.

Le tableau 21 reporte les valeurs obtenues pour les divers paramètres structuraux calculés en combinant les résultats de l'analyse élémentaire et de la RMN ^1H. Les facteurs d'aromaticité calculés à partir de l'équation de Brown Ladner (**19**) traduisent les mêmes tendances que les facteurs H_a.

Echantilons	% C	% H	% N	% S	% O*	H/C	O/C	Hα	Hβ	Hγ	Ha	fa
1	79.0	7.49	1.78	1.03	11.0	1.14	0.103	0.23	0.45	0.13	0.19	0.54
2	87.0	7.21	0.62	0.47	4.7	0.99	0.040	0.32	0.24	0.06	0.38	0.69
3	85.4	6.91	0.78	0.26	6.6	0.97	0.060	0.30	0.19	0.05	0.54	0.74
5	88.5	7.07	0.73	0.40	3.3	0.96	0.028	0.36	0.25	0.04	0.35	0.69
6	88.3	6.75	0.60	0.28	4.1	0.92	0.034	0.35	0.23	0.04	0.39	0.71
7	89.5	6.97	0.69	0.32	2.5	0.93	0.021	0.33	0.18	0.03	0.46	0.75

$$fa = \frac{C/H - (H\alpha/x + H\beta/y + H\gamma/z)}{C/H} \quad \text{avec } x = y = z = 2$$

Hα, β, γ = protons en α, β, g d'un noyau aromatique

* : poucentage calculé par différence.

Tableau 21. Résultats de la paramétrisation.

Si on se base sur **l'élimination des hétéroatomes comme critère** d'efficacité des catalyseurs et des procédés employés, nous remarquons une meilleure élimination de ces derniers dans le cas du procédé n° 2. En effet, l'essai n° 1 se distingue clairement par des pourcentages d'oxygène, d'azote et de soufre élevés comparativement aux essais 2-7. Si on considère particuliérement les catalyseurs 3, 6, 7 (qui présentent une bonne efficacité au vu des différents critères précédemment abordés), ils peuvent être classés, aux erreurs expérimentales près, de la façon suivante en fonction de leurs propriétés **HDO** (hydrodéoxygénation), **HDN** (hydrodéazotation) ou **HDS** (hydrodésulfuration).

HDO.....7 > **6** > 3
HDS.....3 > **6** > 7
HDN.....**6** > 7 > 3

Le catalyseur 6 (NiO/MoO_3) apparait plus polyvalent par rapport aux trois propriétés. Le catalyseur 7 (MoO_3) montre des caractéristiques HDO et HDN alors que le catalyseur au fer semble plus caractérisé par sa propriété HDS. Remarquons que dans les processus d'hydrotraitement industriel des dérivés du charbon, le NiO/MoO_3 est conseillé pour ses propriétés HDN et notamment HDS (**20**). De ce fait, les résultats observés dans le cas du catalyseur au Fe_2O_3 (particulièrement sa propriété HDS) nous paraissent assez surprenants.Mais soulignons que les récents travaux de Abotsi et al (**21**) ont montré l'activité hydrodésulfurante de ces catalyseurs.Par ailleurs, Beer et al.ont (**22, 23**) relevè également l'activité des catalyseurs au fer dans la désulfuration du benzothiophène.

On peut remarquer, en se basant sur les facteurs fa, la ressemblance des catalyseurs 3, 6 et 7 (les produits obtenus présentent une aromaticité relativement élevée).

Conclusion

Les forts pourcentages de structures comportant plus de 5 noyaux aromatiques ou polaires (A3) représentent une partie importante des fractions F1 d'extrographie étudiées. Ces fractions A3 pourraient représenter en grande partie les pourcentages de composés non dosés relevés en GC/CC (cf p.112).

Nous avons pu montrer par ailleurs la nette différence entre les deux procédés testés. **Les produits issus de l'autoclave n° 1 sont caractérisés par un fort pourcentage d'hétéroatomes et un facteur d'aromaticité faible.**

Quand on considère les différents catalyseurs testés dans le procédé 2, **le Fe_2O_3, le NiO/MoO_3 et le MoO_3 montrent de bonnes propriétés HDS, HDN, HDO. Le catalyseur au NiO/MoO_3 paraît plus polyvalent.**

V - Chromatographie par transfert de charge sur colonne d'acide picrique.

Nous avons mentionné dans le chapitre 1 (p. 56) l'importance des composés hydroaromatiques dans le processus de l'hydroliquéfaction du charbon. On peut rappeler néanmoins que :

- ces composés sont d'importants intermédiaires dans le transfert d'hydrogène.Certains auteurs relient même la qualité des solvants utilisés en hydroliquéfaction à la quantité et à la nature de ces composés.
- des essais toxicologiques réalisés sur des produits d'hydroliquéfaction ont montré une diminution de 95% de leur toxicité, diminution consécutive à une transformation de 80% des hydrocarbures polycycliques aromatiques (HPAs) en hydroaromatiques par hydrogénation.

Ces deux aspects montrent l'importance de l'évaluation aussi bien qualitative que quantitative de ces composés en fonction des paramètres d'hydroliquéfaction tels que les catalyseurs. Ainsi notre objectif dans cette étude est d'essayer de corréler les paramètres expérimentaux des procédés (ex: nature des catalyseurs) avec la composition (qualitative et quatitative) en dérivés hydroaromatiques des liquéfiats obtenus.

Dans cette optique, nous avons utilisé la chromatographie par transfert de charge (CTC) sur colonne d'acide picrique développée par Wozniak et al.(**24,25**) qui permet de concentrer les composés hydroaromatiques dans une fraction avant leur caractérisation.

Nous avons tout d'abord appliqué cette technique successivement à la séparation :

1- **d'un mélange d'hydrocarbures modèles.**

Ce mélange est composé d'hydrocarbures polycycliques aromatiques (HPAs), d'hydroaromatiques obtenus par réduction de ces derniers ($RhCl_3/NaBH_4$ (**26**)) et de n-paraffines.

2- **d'une huile anthracénique hydrogénée.**

(fournie par la Société HGD (Mariénau-France)).

Puis, le mode opératoire ainsi mis au point a été transposé à l'étude des **hydroliquéfiats.**

Le principe de la séparation des hydroaromatiques par CTC a été discuté dans le chapitre 1 (p.60) et le mode opératoire est donné en ***annexe 13***.

La figure 42 résume le protocole général des séparations

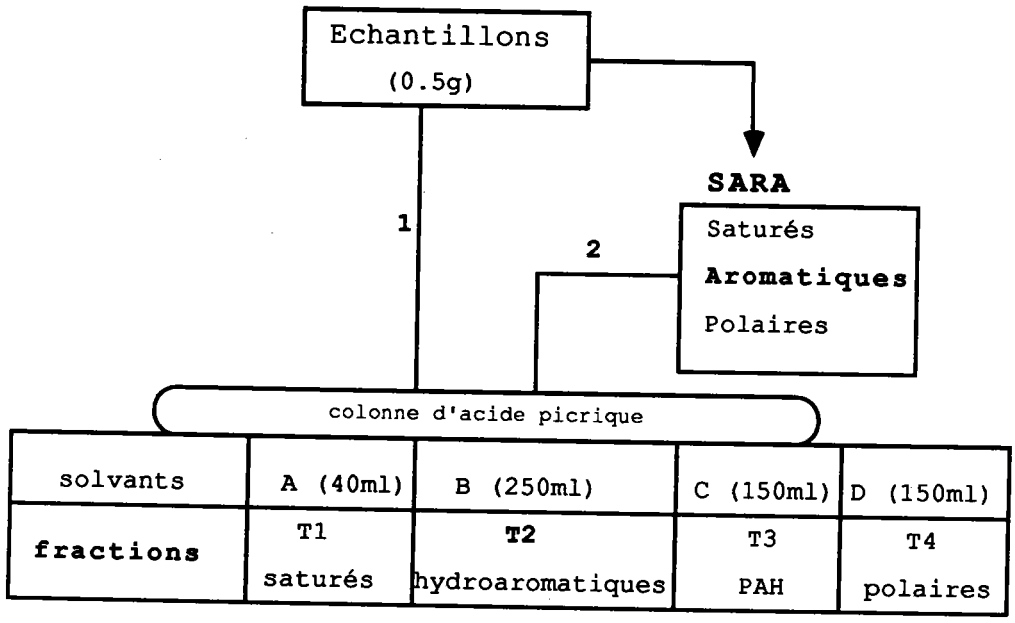


Figure 42. protocole général de la séparation par complexation sur colonne d'acide picrique.

Les solvants A, B, C, D définissent les fractions appelées respectivement : T1 = saturés + alkyl benzènes (qui ne forment pas de picrates), T2 = composés hydroaromatiques et enfin les composés polycycliques aromatiques et les composés polaires, qui forment des picrates plus stables, sont élués en dernier dans les fraction T3 et T4 respectivement.

Les fractions recueillies sont analysées par chromatographie gazeuse, couplée ou non à la spectrométrie de masse, pour quantification et caractérisation structurale.

V.1 Séparation du mélange d'hydrocarbures

Les compcsantes du mélange modèle ont été au préalable caractérisées par GC/MS puis par leurs index de rétention en GC/CC.

Pour suivre l'élution des différentes familles de composés, des sous fractions de 50 ml ont été recueillies pour le solvant B (T_2^1, T_2^2, T_2^3, T_2^4, T_2^5 = 250ml). Le suivi des séparations a été réalisé par chromatographie capillaire. Les résultats obtenus sont reportés tableau 22.

Composés	Index	fractions (sous-fractions)							
		T1	T_2^1	T_2^2	T_2^3	T_2^4	T_2^5	T3	T4
paraffines (C_{19}-C_{40})	-	+	0	0	0	0	0	0	0
tétraline	197.69	+	+	+	0	0	0	0	0
naphtalène	200.00	0	+	+	0	0	0	0	0
acénaphtène	254.16	0	0	+	+	+	0	0	0
O H 1-4,4a,9,10,10a phénanthrène	273.65	+	+	0	0	0	0	0	0
O H 1-4,4a,9,9a,10 anthracène	274.55	+	+	0	0	0	0	0	0
D H 9,10 anthracène	283.88	0	0	0	+	+	+	0	0
D H 9,10 phénanthrène	286.50	0	0	0	+	+	+	0	0
O H 1-8 anthracène	289.76	+	+	0	0	0	0	0	0
O H 1-8 phènanthrène	291.68	+	+	0	0	0	0	0	0
phénanthrène	300.00	0	0	0	+	+	+	+	0
anthracène	301.00	0	0	0	+	+	+	+	0
T H 4,5,9,10 pyrène	329.24	0	0	+	+	+	0	0	0
pyrène (P)	351.50	0	0	0	0	0	0	0	+
H H 1,2,3,6,7,8 P	333.19	0	0	+	+	0	0	0	0
H H 1-6 chrysène	380.54	0	0	+	+	+	0	0	0
chrysène	400.00	0	0	0	0	0	0	0	+

Tableau 22. Séparation du mélange modèle d'hydrocarbures. DH, TH, OH, HH = di, tétra, hexa, octahydro.

Comme attendu,

- **les composés paraffiniques** (saturés) éluent dans la fraction T1.

- tous les **hydroaromatiques comportant un seul noyau aromatique** (tétraline, octahydroanthracène, octahydrophénanthrène) sont élués dans la fraction T1 et dans les premières sous fractions T2 (T_2^1, T_2^2).Ces hydroaromatiques ne forment pas de picrates.

- les **composés hydroaromatiques** sont recueillis dans la fraction T2.

Par contre, **les structures à 3 noyaux** (anthracène, phénanthrène) attendues dans la fraction T3 apparaissent en même temps dans les sous-fractions T2. Le naphtalène élue dans la fraction dite hydroaromatique (fraction T2).

V.2 Séparation de l'huile anthracénique

L'absence de composés paraffiniques nous a amené à utiliser uniquement les solvants B, C et D. La fraction T2 représente 75% de l'huile anthracénique (T3 = 13%, T4 = 4%). Son profil chromatographique est donné à la figure 43. Les numéros des différents pics renvoient aux attributions du tableau 23 où sont reportées également les concentrations déterminées par GC/CC, (étalon interne = décane).

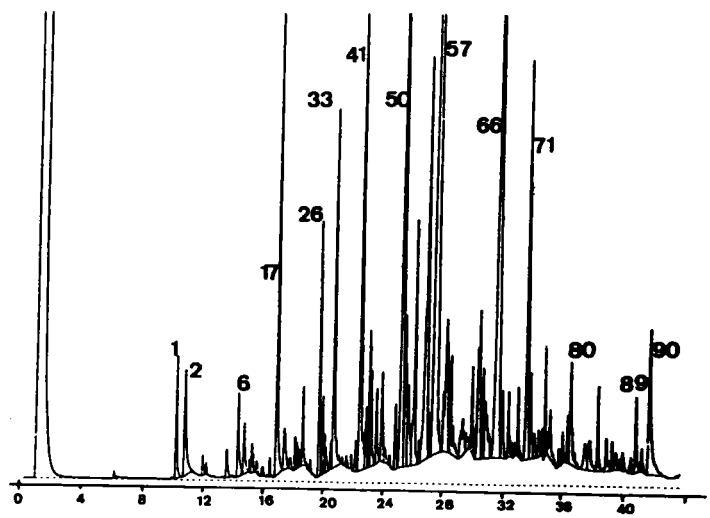


Figure 43. Chromatogramme (GC/CC) de la fraction T2 de l'huile anthracénique hydrogénée

Tableau 23. Résultats de l'analyse de la fraction T2 de l'huile anthracènique.

Pic n°	Composés	Masse molaire	Index	Concentration (%)
1	Tètraline	132	196.62	0.84
2	**Naphthalène**	128	200	**1.13**
3	2-Me tétraline	146	207.22	0.18
4	1-Me tétraline	146	208.66	0.08
5	5-Me tétraline	146	216.48	0.30
6	**2-Me naphthalene**	142	220.97	**0.93**
7	**1-Me naphthalene**	142	222.98	**0.52**
8	Bicyclohexane	166	223.53	0.05
9	C2 tétraline	160	225.73	0.30
10	C2 tétraline	160	227.76	<0.04
11	C2 tétraline	160	227.06	0.13
12	C2 tétraline	160	227.76	<0.04
13	C2 tétraline	160	228.53	0.05
14	C2 tétraline	160	230.54	0.05
15	C2 tétraline	160	230.94	<0.04
16	C2 tétraline	160	233.48	0.10
17	tétrahydro acénaphthène	158	236.09	1.10
	+ **Biphényle**	154	236.09	**2.20**
18	Me-bicyclohexane	180	238.98	0.65
19	**C2 Naphthalène**	156	241.44	**0.29**
20	C2 tétraline	160	243.33	0.40
21	**C2 Naphthalène**	156	244.15	**0.20**
22	**C2 Naphthalène**	156	244.52	**0.15**
23	**C2 Naphthalène**	156	245.33	**0.62**
24	Me-cyclohexyl benzène	174	246.36	0.12
25	Me-tétrahydro acénaphthène	172	248.85	0.09
26	Me-tétrahydro acénaphthène	172	249.51	0.12
27	**Acénaphthène**	154	253.13	**1.54**
28	**Di-Me biphényle**	182	253.84	**0.51**
29	**Me biphényle**	168	254.48	**0.49**
30	**Di-Me biphényle**	182	255.42	**<0.04**
31	**Tri-Me naphthalène**	170	255.92	**<0.04**
32	xxxxxxxxxxxxxxxx		258.04	<0.04
33	**Di-Benzofuranne**	168	259.20	**3.63**
34	**Tri-Me naphthalène**	170	261.40	**<0.04**
35	**Tri-Me naphthalène**	170	262.72	**0.07**
36	**Tri-Me naphthalène**	170	264.37	**0.05**
	xxxxxxxxxxxxxxxx			0.36
41	**Fluorène**	166	270.04	**4.36**
42	**Me-dibenzofuranne**	182	272.20	**0.68**
43	Octahydrophénanthrène	186	273.31	0.94
44	Octahydrophénanthrène	186	274.09	0.74
	xxxxxxxxxxxxxxxx			2.23
50	Dihydrophénanthrène	180	286.67	5.72
51	Dihydroanthracène	180	287.58	1.17
52	Dihydro Me phénanthrène	194	288.85	0.80
53	Tétrahydro Me phénanthrène	196	291.39	0.28
54	Octahydrophénanthrène	186	293.07	1.57
55	Tétrahydrophénanthrène	182	296.13	3.88
56	Décahydrofluoranthène	212	297.18	0.37
56	**Anthracène/phénanthrène**	178	300	**11.80**
58	Dihydro Me phénanthrène	194	304.16	0.32
	xxxxxxxxxxxxxxxx			2.39
62	**Me phénanth/anthrac**	192	316.03	**0.37**
63	**Me phénanth/anthrac**	192	318.97	**1.83**
64	**Me phénanth/anthrac**	192	321.20	**0.77**
65	**Me phénanth/anthrac**	192	322.35	**0.82**

66	Tétrahydrofluoranthène	206	328.89	8.57
67	Phénylnaphthalène	204	330.62	0.73
	xxxxxxxxxxxxxxxxx			1.26
71	Dihydropyrène	204	342.63	2.84
72	**Fluoranthène**	202	343.97	0.53
73	Dihydrofluoranthène	204	346.01	
74	Me phénylnaphthalène	218	348.12	
75	**Pyrène**	202	351.26	
76	Dihydropyrène	204	353.93	
	xxxxxxxxxxxxxxxxxxx			
79	Tétrahydrobenzofluorène	220	362.59	
80	Tétrahydrobenzofluorène	220	363.95	
	xxxxxxxxxxxxxxxxxxx			
83	Hexahydrobenzanthracéne	234	376.59	
84	Hexahydrobenzanthracéne	234	380.47	
85	Dihydrobenzanthracéne	230	383.23	
86	Dihydrobenzanthracéne	230	385.05	
	xxxxxxxxxxxxxxxxxxx			
88	Octahydrochrysène	236	391.28	
89	Octahydrotriphenyléne	236	393.65	
90	Tetrahydrochrysène	232	296.63	Σ_{73-90} = 7.60
				Σ = 80.3

Selon cette analyse, la fraction T2 est constituée de 41% d'hydroaromatiques, 34% d'hydrocarbures polycycliques aromatiques (HPAs), 5% de structures non identifiées et de 20% de non dosées. Soulignons que les HPAs entraînés dans la fraction T2 et qui représentent une quantité non négligeable sont essentiellement le naphtalène, l'anthracène, le phénanthrène, le dibenzofuranne et leurs dérivés alkylés. Ces structures sont les principales composantes de l'huile anthracénique.

La fraction T3 est composée essentiellement de structures aromatiques à 3-4 noyaux ainsi que de leurs dérivés dihydro, ces derniers éluent en même temps dans T2 et T3. Ces observations confirment les résultats de Wozniak et al.(**20, 21**) qui ont relevé la difficulté d'isoler d'une façon quantitative les dérivés dihydro comportant plus de 4 noyaux aromatiques.Nous avons montré par ailleurs, d'une façon spécifique dans le cadre de ce travail, la difficulté de séparer ce type de dérivés dihydro dans le cas d'un hydrogénat de benzopyrène (cf VI, p.154).

V.3 Application aux hydroliquéfiats

Dans ce cas, nous avons réalisé les séparations à partir des fractions **"aromatiques"** issues de la méthode **SARA** (***annexe 14***) (figure 41, **voie 2**). En effet, nous avons observé, en partant de l'hydroliquéfiat brut des phénomènes de relargage de la phase avant la séparation des HPAs.Ce problème est probablement lié à la complexité des échantillons. La méthode **SARA** présente l'avantage d'isoler en une étape les composés aromatiques (dont les hydroaromatiques) du mélange brut et simplifie ainsi l'échantillon de départ.Les solvants B, C, D ont été utilisés (les paraffines étant éliminées par la méthode **SARA**).

1. Bilan des séparations

Le tableau 24 montre les pourcentages **"d'aromatiques"** obtenus pour les différents échantillons par la méthode **SARA** ainsi que les bilans de la séparation par complexation sur acide picrique.

Echantillons	1	2	3	4	5	6	7
% Aromatiques (SARA)	**20**	**29**	**37**	**34**	**45**	**38**	**39**
% T2	23.6	33.7	39.2	22.5	17.7	20.0	21.0
% T3	18.5	17.8	13.0	9.6	19.3	20.0	23.0
% T4	14.0	21.0	15.6	6.4	13.3	15.3	9.2
non élué	44	27.5	32	62	50	45	47

Tableau 24. Bilans de la séparation des hydroliquéfiats par complexation sur acide picrique.

Les fractions **"aromatiques"** représentent 20 à 45% des hydroliquéfiats étudiés. Les essais réalisés selon le procédé 2 se caractérisent par l'importance de ces fractions comparativement au procédé 1 (20%).

On notera le fort pourcentage de structures non éluées (27 à 61%) qui différencie dans le procédé 2, les catalyseurs au fer (pourcentages faibles : échantillons 2,3) des catalyseurs au molybdène (pourcentages plus importants : échantillons 5,6,7).

On peut souligner également que la boue rouge présente le pourcentage de non élué le plus élevé (plus de 60% de la fraction **"aromatique"** reste fixée irréversiblement sur la colonne). Ces résultats montrent encore une fois la complexité des échantillons.En effet, le fort pourcentage de strutures non éluées peut s'expliquer par la présence de composés aromatiques condensés (ou polaires) formant des picrates très stables non décomposés dans nos conditions expérimentales.

2. Analyse des fractions Ti de la CTC.

La figure 44 présente les chromatogrammes GC/CC des différentes fractions T2 (avec une paraffine C_{22} comme étalon interne). Qualitativement, on peut relever leur ressemblance pour la partie éluée avant l'étalon interne. Par contre les essais 1 à 4 présentent une relative importance par rapport aux essais 5 à 7 des composés élués après l'étalon.

Compte tenu des analogies relevées(figure 44), l'analyse par GC/MS n'a été réalisée que sur deux essais types (échantillons 1 et 7).

Les résultats obtenus montrent que les structures éluées avant l'étalon C_{22} sont essentiellement constituées de biphényles, de fluorène, de phénanthrène, d'anthracène, et de leurs dérivés alkylés.

Les composés élués au delà de l'étalon, sont constitués exclusivement de structures de masses 254, 268 et 282, masses relevées precédemment dans l'essai à blanc (p.89-95)) et dans l'analyse réalisée aux dépens des fractions hexane soluble (p.114).

La figure 45 donne une analyse détaillée de cette zone pour les deux fractions T2 et T3 (échantillon 1) ainsi que les attributions de ces structures, compte tenu de la comparaison de leurs spectres de masse avec ceux précédemment décrits (p.91-95).

La fraction T2 est essentiellement constituée de dihydrobenzofluoranthène (DHBF) (pic 1, M = 254), de Me-DHBF (pics 2,4,5. M = 268) et de di Me-DHBF (pics 6,7,8. M = 282).

La fraction T3 est essentiellement constituée de binaphtyles (pic 5, M = 254), de Me-binaphtyles (pics 2,4,6,12,13,20. M = 268) et de di-Me binaphtyles (14 à 19. M = 282).

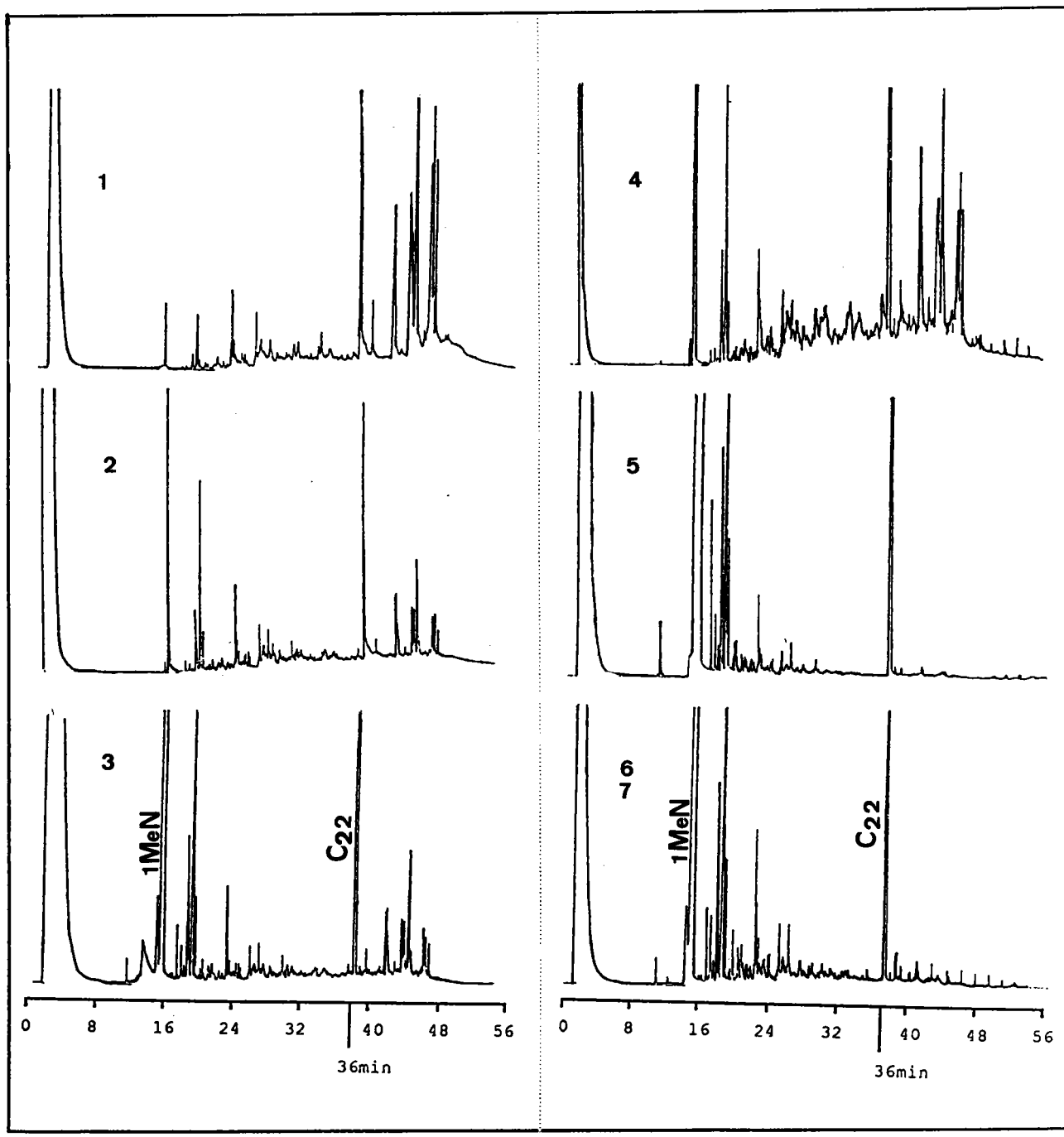
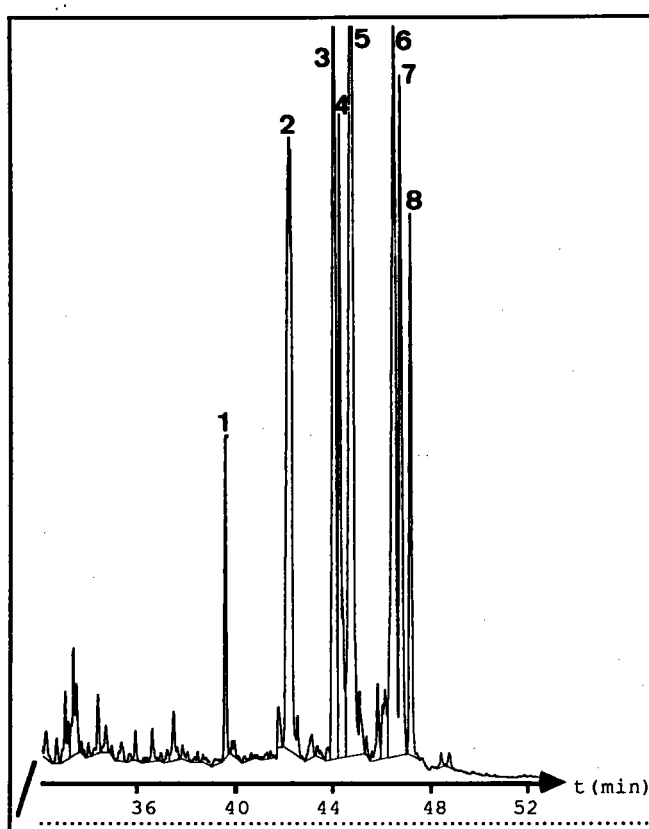
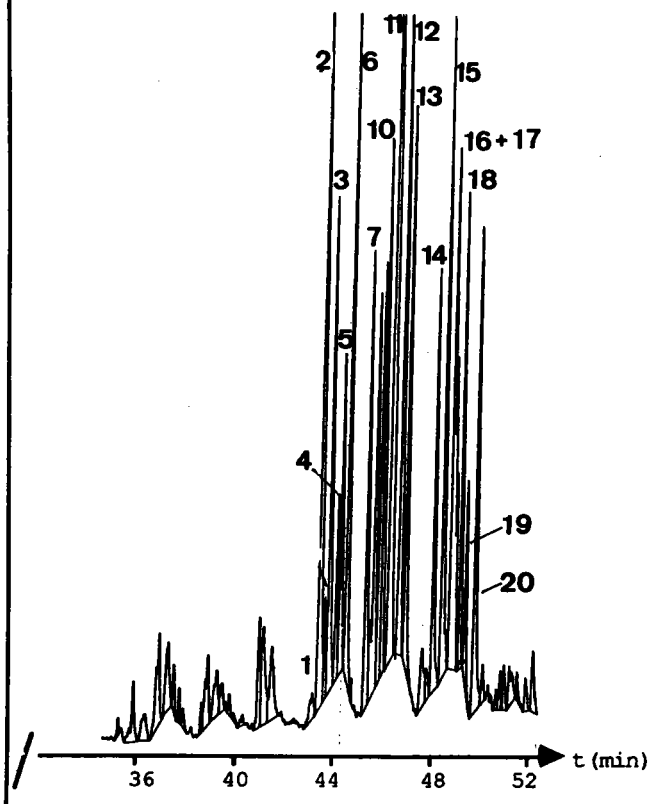


Figure 44. Chromatogrammes GC/CC des fractions T2.



n°	Masses	Attributions	S
1	254	DHBF	4a
2	268	Me DHBF	5a
3	268	Me binaphtyle	5b
4	268	Me DHBF	5a
5	268	Me DHBF	5a
	282	di Me DHBF	8a
6-8	282	di Me DHBF	8a



n°	Masses	Attributions	S
1	268	Me DHBF	5a
2	268	Me binaphtyle	5b
3	268	Me DHBF	5a
4	268	Me binaphtyle	5b
5	254	binaphtyle	4c
	268	Me DHBF	5a
6	282	binaphtyl éthane	8c
7-11	282	di Me DHBF	8a
12	268	Me binaphtyle	5b
13	268	Me binaphtyle	5b
14-19	282	di Me binaphtyle	8b
20	268	Me binaphtyle	5b

Figure 45. Résultats de l'analyse des fractions T2 et T3. S = spectres de masse (p.91-95)

Ces résultats appellent des commentaires tant sur les structures séparées que sur l'efficacité de la technique :

- **Les structures isolées** (Masses 254, 268, 282).

L'origine de ces structures a été discutée lors de notre étude sur l'essai à blanc (p.96).Elles dérivent de la dimérisation du 1-MeN et de ses produits de dégradation.

- **Efficacité de la séparation par CTC.**

Les composés à 2 ou 3 noyaux aromatiques (temps d'élution < C_{22}) sont présents dans **la fraction T2** à côté des composés du dihydrobenzofluoranthène.Ces derniers représentent dans le cas de l'échantillon 1, 41% de cette fraction. Rappelons que dans le cas de l'huile anthracénique (p.143), nous avions constaté également l'entraînement des composés aromatiques à 3 noyaux dans cette fraction T2 "hydroaromatique".

Si on considère **la fraction T3**, elle est constituée essentiellement de dérivés du binaphtyle avec néanmoins quelques dérivés du DHBF.

A quelques anomalies près (présence d'aromatiques à 2 et 3 noyaux dans la fraction T2, présence de dérivés du DHBF dans la fraction T3), on peut constater l'efficacité de la méthode pour la séparation des structures hydroaromatiques de type DHBF (concentrées dans la fraction T2) des structures aromatiques dérivées du 1-MeN par dimérisation (concentrées dans la fraction T3).Compte tenu de l'identité des masses dans les deux séries, leur identification dans l'échantillon global sans séparation par CTC aurait été inextricable.

En ce qui concerne l'évaluation des pourcentages globaux de composés hydroaromatiques (notre principal objectif), nous n'avons considéré que la quantification de ces derniers dans les fractions T2 compte tenu des difficultés de leur évaluation dans les fractions T3 où ils sont minoritaires.

L'histogramme ci-après (figure 46) montre les résultats de la quantification (par GC/CC) des structures hydroaromatiques, ramenée à l'hydroliquéfiat de départ. L'étalon interne employé est une paraffine en C22 (voir figure 44).

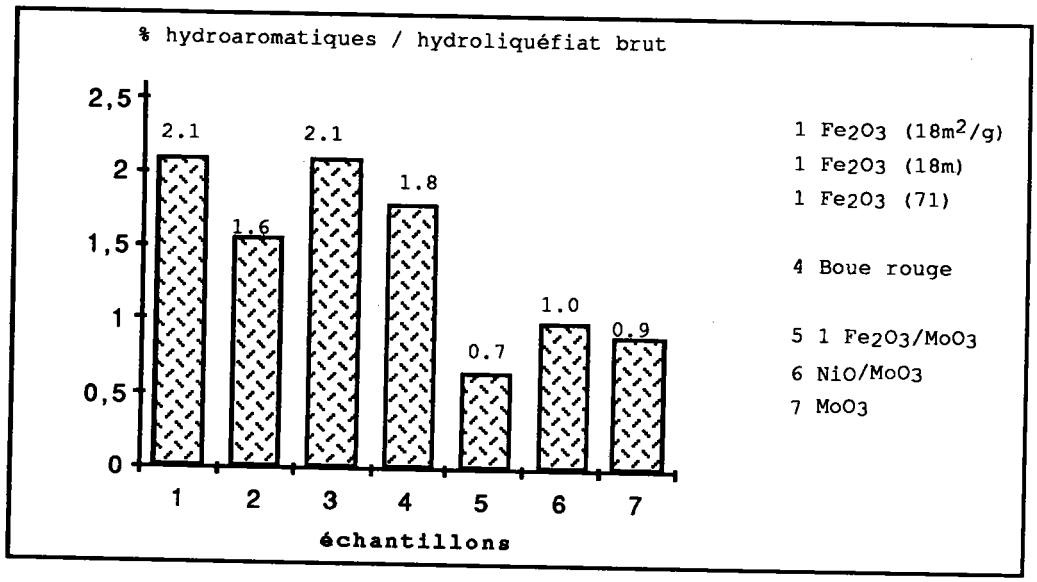


Figure 46. Histogramme de distribution des composés hydroaromatiques.

On peut noter que les catalyseurs au fer (échantillon 1-4) se caractérisent par un plus fort pourcentage d'hydroaromatiques (1,8 à 2,1%) comparativement aux catalyseurs au molybdène (échantillons 5,6,7 : 0,7 - 1%).

L'interprétation de ces résultats en vue d'une caractérisation des différents catalyseurs (critère n° 6) peut conduire à deux hypothèses :

1ère hypothèse *: les catalyseurs au fer favoriseraient la formation de dihydrobenzofluoranthène dans nos conditions d'hydroliquéfaction à partir des produits de dimérisation du 1-MeN.*

2ème hypothèse *: Les catalyseurs au molybdène défavoriseraient la formation des dérivés du DHBF ou favoriseraient l'ouverture de ces derniers pour générer d'autres structures de type acénaphtène. Les pourcentages d'acénaphtène relevés dans les fractions T2 sont en effet plus élevés (7-8%) dans le cas des catalyseurs au molybdène que dans celui des catalyseurs au fer (3-6%).*

Il résulte de cette étude conduite avec le 1-MeN comme solvant que, paradoxalement, **les principales structures hydro-aromatiques identifiées (du type DHBF) dérivent du solvant et non du charbon.**Les quelques structures provenant du

charbon (ex.tétrahydrophénanthrène), si elles sont présentes, sont minoritaires et noyées dans la partie éluée avant l'étalon interne parmi les structures aromatiques à 2 et 3 noyaux et, de ce fait, non identifiables.

Néanmoins, ces dérivés du DHBF pourraient jouer un rôle de donneur d'hydrogène dans le processus de l'hydroliquéfaction.

L'activité des catalyseurs, analysée selon le critère des structures hydroaromatiques traduit donc en fait, en raison de l'utilisation du 1-MeN comme solvant, leur action sur le solvant plus que leur action sur le charbon.

VI - Hydrogénation du benzo [a] et du benzo [e] pyrène.Séparation et caractérisation des produits obtenus par l'emploi successif de la GC/MS, la CTC et la HPLC-NH2 couplée à un détecteur à photodiodes.

Ce travail a été soumis et accepté dans la revue "Chromatographia" (chroma 6/90, 1747 Cagniant/qu, gä), (voir publication en ***annexe 16***). Nous nous permettons de donner son résumé et ses principales conclusions.

Résumé et conclusions

Notre objectif dans ce travail fut d'abord la comparaison de **deux méthodes d'hydrogénation catalytique** du **benzo [a]** et **du benzo[e] pyrène**:

- l'hydrogénation classique en microautoclave en présence de catalyseur (Pd/C).
- l'hydrogénation en présence de $RhCl_3/NaBH_4$.

Puis le suivi de l'élution des différentes classes de composés hydroaromatiques (dihydro (H_2),tétrahydro (H_4), hexahydro (H_6), octahydro (H_8), décahydro benzopyrène $H_{10}BP$) par chromatographie de complexe de transfert de charge (CTC) sur colonne d'acide picrique (selon les conditions mises au point dans cette thèse).

Il ressort de cette étude les conclusions suivantes :

1/ L'hydrogénation du benzopyrène en présence de $NaBH_4/RhCl_3$ apparait plus complète (95% du produit de départ est transformé en hydroaromatiques) comparativement à celle en microautoclave et en présence de Pd/C qui montre par contre une meilleure sélectivité (32% de dérivés dihydro).

2/ Les hydroaromatiques éluent en CTC dans l'ordre : $H_{10}BP$, H_8BP, H_6BP, H_4BP, H_2BP, ce qui montre donc que plus le dérivé est hydrogéné, moins son complexe est stable. Ceci, rappelons le, est d'ailleurs le principe de base de la CTC.

3/ Tous les composés hydroaromatiques éluent dans la fraction T2 comme attendu. Mais si on considère les deux isomères [a] et [e] du benzopyrène, on peut souligner que:

- le dihydro **benzo[a]pyrène élue** en même temps **dans les fractions T2 et T3.**

- le dihydro **benzo[e]pyrène élue exclusivement dans la fraction T2 comme attendu.**

Ainsi les dérivés dihydroaromatiques comportant quatre noyaux aromatiques ou plus (ex: dihydrobenzopyrène) se comportent vis à vis de la CTC comme des composés purement aromatiques. Ce comportement peut dépendre de l'isomère considéré.

Conclusion générale

Conclusion générale

.....

Au terme de cette étude, il convient de faire la synthèse des résultats obtenus, synthèse que nous proposons de présenter en guise de conclusion.

Rappelons que **notre objectif était la mise au point de méthodes analytiques, permettant de selectionner un certain nombre de critères d'efficacité des catalyseurs en hydroliquéfaction.**

Il convient de rappeler également que la maîtrise des opérations d'hydroliquéfaction (appareillages, choix et préparation des catalyseurs, sélection des conditions opératoires, choix du solvant et du charbon) a été conduite à l'Institut de Recherche sur la Catalyse (IRC-Lyon). Les échantillons soumis à notre investigation ont été reçus en l'état, à la sortie des autoclaves.

Un premier problème s'est présenté à nous en ce qui concerne le solvant. En effet **le choix du solvant** (1-MeN) a entraîné des difficultés techniques considérables pour son élimination complète, nécessaire pour une étude ultérieure des liquéfiats.

Une autre conséquence importante de l'utilisation du 1-MeN est liée à sa réactivité dans les conditions réelles d'hydroliquéfaction. Ainsi les résultats obtenus à partir de l'essai à blanc(p.86-99) ont permis de mettre en évidence la formation malencontreuse, à partir du 1-MeN (et de ses produits de dégradation), de composés aromatiques du type binaphtyle et d'hydroaromatiques (dihydro-benzofluoranthènes). Il est évident que l'emploi d'un tel solvant modèle en hydroliquéfaction au stade laboratoire, augmente la difficulté de l'interprétation des résultats obtenus, surtout si l'objectif poursuivi est l'étude de l'influence des différents paramètres mis en jeu lors du procédé (par exemple la nature du catalyseur) sur **la composition structurale** des liquéfiats. Soulignons toutefois qu' au stade pilote, l'emploi d'un solvant de recyclage, issu du procédé, permet d'éviter ces inconvénients.

Dans l'optique d'une évaluation de l'activité des différents catalyseurs testés dans cette étude, cinq critères mettant en jeu un certain nombre de méthodes analytiques ont été considérés:
Critère n°1 : **Bilans pondéraux** (Extrographie - Sonication). Ils donnent les bilans de conversion globaux et une distribution en familles des composés en fonction de leur solubilité dans les solvants considérés, ou plus spécifiquement selon leur polarité ou leur fonctionnalité.

Critère n°2 : **Distribution en classes de composés en fonction des zones d'indexe** (Chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire : GC/CC)

Critère n°3 : **Répartition des composés en fonction de la taille moléculaire** (Chromatographie par perméation de gel : GPC)

Critère n°4 : Fractionnement secondaire en **classes de composés en fonction du nombre de noyaux aromatiques** (analyse par chromatographie liquide haute performance sur phase aminosilane).**Détermination de paramètres structuraux** (RMN ^1H) **et évaluation des pourcentages d'hétéroatomes résiduels.**

Critère n°5 : **Evaluation qualitative et quantitative des dérivés hydroaromatiques** contenus dans les liquéfiats (Chromatographie par transfert de charge (CTC) sur colonne d'acide picrique).

Les résultats obtenus peuvent être considérés du point de vue, soit de la valeur d'usage de ces critères, soit de l'efficacité des méthodes analytiques mises en jeu.Certaines de ces dernières sont d'utilisation classique (extraction par solvant), d'autres ont été adaptées à nos échantillons (extrographie), d'autres enfin ont nécessité une mise au point plus délicate (CTC).
Le choix parmi ces cinq critères sera guidé par la notion de performance des procédés utilisés et de qualité des produits obtenus.

Si le taux de conversion globale, est retenu comme critère de performance, toute méthode conduisant à l'évaluation d'un bilan pondéral des produits solubles sera applicable. Ainsi, nous avons montré l'analogie des résultats obtenus (histogramme fig. 26 p. 107) par la mise en oeuvre de **l'extrographie** (tableau 17 p. 104, taux de conversion moyen 87 ± 2%) et de la **sonication** (tableau 18, p. 106, taux de conversion moyen 85 ± 3%). Dans les deux cas, la totalité de l'hydroliquéfiat est engagée dans la procédure.

Pour une analyse à court terme, ce critère est certainement le plus accessible.

Si le critère de qualité est lié à la prépondérance de structures "légères" (p.e. à deux noyaux aromatiques), il est nécessaire de faire appel à des méthodes plus fines de caractérisation des structures. Ceci nous a conduit à appliquer la chromatographie gazeuse (sur colonne capillaire). L'inconvénient majeur dans ce cas est de ne considérer que la partie la plus volatile de l'échantillon (fractions F1 ou HS). A ce niveau intervient la participation du solvant, déjà évoquée plus haut, dans un bilan basé sur la répartition en classe de composés en fonction des zones d'indexe de rétention (cf figures 28, (p. 112) et 31 (p. 118)). Compte tenu de la présence de substances non dosées, la partie de l'échantillon pris en compte oscille, selon le catalyseur, entre 7 et 27%.
L'application du critère n° 2 nécessitant un fractionnement préalable, conduit en fait à une **analyse à moyen terme**.

En ce qui concerne le critère n° 3 qui est basé sur une analyse par chromatographie liquide haute performance en mode GPC, c'est certainement celui qui a donné pour le moment le moins de résultats significatifs. Cependant, cette technique à l'avantage de permettre une analyse globale de la totalité des fractions. Par ailleurs, si on se place au niveau de la valorisation des produits issus de la liquéfaction, la GPC permet de distinguer et éventuellement d'évaluer, dans la mesure où on développe son caractère semi-préparatif, les asphaltènes présents dans les différentes fractions. Ainsi, nous avons pu relever des différences dans les fractions huiles.Celles provenant des catalyseurs au molybdène contiennent relativement plus de structures "asphalténiques".

Le critère n° 4, basé également sur la chromatographie liquide haute performance (HPLC), mais en utilisant des phases greffées "aminosilane", **permet une séparation des hydrocarbures, selon leur degré de saturation et (ou) le nombre de cycles aromatiques condensés, des composés polaires et hétéroatomiques**. L'intérêt essentiel de ce critère est qu'il a surtout permis d'une part d'établir un bilan de distribution en classes de composés faisant appel cette fois-ci à

la chromatographie liquide et d'autre part, d'analyser les fractions A3 (composées de systémes polycondensés et de structures polaires .Voir p.123) inaccessibles en CPV-CC du fait de leur faible volatilité.Rappelons que cette classe (fractions A3) représente 42 à 59% de la fraction F1 d'extrographie (soit de 16 à 25% de l'hydroliquéfiat).

Le dernier **critère** (**n° 5**), basé sur la chromatographie par complexe de transfert de charge utilisant l'acide picrique, est celui sur lequel nous avions fondé beaucoup d'espoirs pour tenter d'**analyser de manière très fine la répartition et la nature des structures hydroaromatiques** présentes dans nos différents échantillons. Néanmoins en dehors du fait que les principales structures hydroaromatiques identifiées dérivent du solvant et non du charbon, la méthode employée n'a pas permis une dichotomie très nette entre les structures hydroaromatiques (essentiellement des dérivés du dihydrobenzofluoranthène) et aromatiques, malgré les résultats encourageants obtenus sur des mélanges modèles (cf tableaux 22 (p.143), 23 (p.145) et annexe 2). Cela est essentiellement lié à la complexité des mélanges dérivés du charbon (en particulier au déséquilibre pondéral entre structures aromatiques et hydroaromatiques), et à la nature des dérivés hydroaromatiques présents (structures dihydrogénées à 5 noyaux aromatiques) particulièrement difficiles à séparer.
Malgré les efforts déjà accomplis pour une optimisation de cette technique, il semble qu'on pourrait encore améliorer les performances de celle-ci, en procédant par exemple à une séparation sur colonne mixte utilisant de façon combinée comme agents complexant l'acide picrique et la trinitro 2,4,7 fluorénone (TNF).

Par ailleurs, l'activité de l'alumine en tant que phase stationnaire pourrait devenir plus sélective en contrôlant mieux son taux d'humidité.

Nous ne pouvons conclure cette étude analytique sans corréler l'activité catalytique aux critères précédents :
1) En premier lieu, nous pouvons relever la mauvaise efficacité de la boue rouge, mise en évidence surtout par les critères 1 et 2.

2) Par ailleurs, il devient beaucoup plus diffcile de déceler une différence significative entre les autres catalyseurs sur la base des bilans pondéraux.

On peut néanmoins tenter de dresser des classements à la lecture de ces différents critères d'évaluation (voir tableau 25 ci-après) qui ne reflètent que des tendances plus ou moins subtiles. On note une légère supériorité des catalyseurs au Fe_2O_3 (2 et 3), surtout lorsque celui-ci a un meilleur état de surface (3).

Cependant, l'interprétation de ces résultats en terme de mécanismes d'action des catalyseurs nécessite une étude spécifique. Ce travail fait l'objet de la thèse de M.Jamond (en cours de préparation à l'IRC).

Enfin, nos résultats analytiques permettent d'apporter certaines informations en ce qui concerne les performances des réacteurs. En effet **l'importance essentielle de la maitrise de la régulation thermique** dans la conduite de l'opération d'hydroliquéfaction du charbon ressort nettement des essais menés respectivement avec les configurations à une (autoclave 1) ou deux étapes (autoclave 2), toutes choses égales par ailleurs. La séparation entre les étapes de présulfuration (300°C) et de préhydrogénation (400°C) est certainement l'un des facteurs prépondérants responsables de l'augmentation des taux de conversion lors de l'utilisation des configurations à deux étapes.

Critères	définition	activité catalytique
1	extrographie % de conversion[a] totale ($\sum$ Fi)	2 ~ **3** ~ 5 ~ 7 ~ 6 > 4 (89) (88) (88) (86) (85) (69)
	F1 + F2 (%)	**3** ~ 7 > 5 ~ 6 > 2 > 4 (59) (59) (56) (55) (53) (41)
	HS + TS (%)	**3** > 6 ~ 5 > 7 > 2 > 4 (67) (63) (60) (59) (57) (39)
2	% de structures à deux noyaux-aromatiques[b].	**3** ~ 2 > 7 >> 4 >> 6 >> 5
		3 ~ 2 > 6 > 4 ~ 7 >> 5 (distribution corrigée)[c]
3	Diminution de la teneur "asphalténique" des huiles (HS)	2 ~**3** ~4 > 5 ~ 6 ~7
4	A2 (%)[a]	**3** > 5 ~ 7 > 2 ~ 6 > 4 (13.3) (12.8) (12.4) (11.8) (11.9) (11.2)
	A3 (%)[a]	**3** > 5 ~ 7 > 6 > 2 > 4 (24.5) (22.9) (21.7) (20.2) (16.4) (11.2)
	Propriétés[b] :	HDO.....7 > 6 > **3** HDS.....**3** > 6 > 7 HDN.....6 > 7 > **3**
5	hydroaromatiques[a] (%)	2, **3**, 4 ≠ 5, 6, 7 (1.6) (2.1) 1.8) (0.7) (1.0) (0.9)

Tableau 25(suite) . Evaluation de l'activité catalytique selon les différents critères . a : par rapport à l'hydroliquéfiat brut, b : par rapport aux fractions légères (HS, F1), c : en tenant compte de l'essai à blanc. Catalyseurs :

2 = Fe_2O_3 (18m^2/g - autoclave 2), 3 = Fe_2O_3 (71m^2/g), 4 = boue rouge, **5** = Fe_2O_3/MoO_3, **6** = NiO/MoO_3, **7** = MoO_3.

Bibliographie chapitre 2.

(1) R.BACAUD, H.CHARCOSSET, M.JAMOND, Coal Characterizatio for conversion processes", Proceedings of the second Int.Rolduc symposium on Coal Science.Elsevier.,1989, 63.

(2) M.ANDRES, H.CHARCOSSET, L.DAVIGNON, G.DJEGA MARIADASSOU, J.P.JOLY, Bul.Soc.Chim.,1982, n° 11,12

(3) B.M.BENJAMIN, M.J.MCHALCZYK and M.C.WOODY-Oak Ridge-Reprints of papers sponsored by Fuel and Petrochemicals division 88e National Meeting AICHE - Philadelphia 1980, (8-12 juin) p.336.

(4) B.M.BENJAMIN, E.C.DOUGLAS, S.MESMER, Chem.Div.Ann.Report 1981, 2.2.1. Chemistry of coal liquefaction.

(5) D.CRONAUER, D.M.JEWELL, Y.T.SHAH, R.J.MODI and K.S.SHESHADRI, Ind.Eng.Chem.Fundam.,1979, 18(4), 368.

(6) B.O.STROBEL and F.FREDERICH, Int.Conf.On coal science, Tokyo.,1989, 735.

(7) X.Y.WEI, T.FUKASAWA and Y.KAMIYA, Int.Conf.On coal science,Tokyo.,1989, 879.

(8) M.ZANDER, Erdöl und Kohle.,1989, 9, 373.

(9) X.A.GARCIA, K.J.HÜTTINGER, Erdöl und Kohle.,1990, 3, 113.

(10) T.J.WOZNIAK, Thesis.Indiana University 1984.

(11) M.FARCASSIU, Fuel.,1977, 56, 9.

(12) V.CEBOLLA, Thèse.Université de Zaragoza 1988.

(13) D.DUMAY, Thèse.Université de Metz 1984.

(14) J.R.KERSHAW, G.BARRAS, I.C.DUPREZ.,Fuel Process.Technl.,1980, 3, 131.

(15) ACIRL report, ISBN 0909-130-574.

(16) H.P.STEPHEN er al., Amer.Chem.Soc.,1985, 30, 2.

(17) H.SCHULT and al., BMFT/Forschungbericht.

(18) N.E.COOKE, O.M.FULLER and R.P.GAIKWAD, Fuel.,1986, 65, 1254.

(19) J.K.BROWN, W.R.LADNER, Fuel.,1987, 39, 87.

(20) F.J.DERBYSHIRE et al.,IEA Coal Research, London.,1988, 45.

(21) G.M.K.ABTOTSI, A.W.SCARONI, Fuel Process.Technol.,1989, 22, 107

(22) V.H.J.DE BEER, F.J.DERBYSHIRE, F.J.GROOT, R.PRINS, A.W.SCARONI and J.M.SOLAR, Fuel., 1984, 63, 1095

(23) C.K.GROOT, V.H.J.DE BEER, R.PRINS,M.STOLARSKI,W.S.NIEDZWIEDZ, Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev.,1986,25,522

(24) T.J.WOZNIAK and R.A.HITES, Anal.Chem.,1985, 57, 1320.

(25) T.J.WOZNIAK and R.A.HITES, Am.Chem.Soc.,1983, 55, 1791.

(26) P.CLEON, M.C.FOUCHERES, D.CAGNIANT.,1984, 18, 190.

Chapitre 3
Annexes

Annexes

annexe 1 : "Efficiency of sequential elution chromatography-extrography technique for the characterization of hydroliquefaction and pyrolysis products". (Pages **163-168**)

annexe 2 : Méthode de calcul des pourcentages d'hydrogéne **(169)**

annexe 3 : Distillation du 1-MeN **(169)**

annexe 4 : Mode opératoire de l'extrographie **(170)**

annexe 5 : Méthodes d'extraction aux ultra-sons **(171)**

annexe 6 : HPLC-NH2 (mode semi-préparatif) **(171)**

annexe 7 : HPLC-NH2 (mode analytique) **(172)**

annexe 8 : Chromatographie par perméation de gel **(172)**

annexe 9 : Chromatographie capillaire (GC/CC) **(172)**

annexe 10 : Spectroscopie IR **(173)**

annexe 11 : Couplage GC/MS **(173)**

annexe 12 : Spectroscopie RMN ^{1}H **(174)**

annexe 13 : Mode opératoire de la CTC **(174)**

annexe 14 : Méthode "SARA" **(175)**

annexe 15 : Analyse élémentaire **(175)**

annexe 16 : Catalytic hydrogenation of benzo [a] and benzo [e] pyrènes Analysis of the hydrogenated products by charge transfer chromatography and HPLC on amino bonded phase. (Pages **176-186**)

annexe 1.

Efficiency of sequential elution solvent chromatography-extrography technique for the characterization of hydroliquefaction and pyrolysis products

M. Alula, M. Diack, R. Gruber, G. Kirsch, J. C. Wilhelm and D. Cagniant
Universite de Metz, UER Sciences, Ile du Saulcy, 57045 Metz-Cedex, France
(Received 8 November 1988; revised 30 March 1989)

A separation method that combines extrography (EX) and sequential elution solvent chromatography (SESC), called SESC-EX, was used for the characterization of products derived from hydroliquefaction of a French coal and of pitches obtained from coal and petroleum tars. The selected examples show the efficiency of this technique for the evaluation of the effects of reaction temperature on the hydroliquefaction products and the characterization of pitches according to their origins (low (LT) and high (HT) temperature pitches). Further data on the chemical structure of pitches were obtained by chromatographic and spectroscopic analyses. All these methods showed marked differences between LT and HT pitches.

(Keywords: hydroliquefaction; pyrolysis; chromatography)

An analytical method for the characterization of low-volatile petroleum residues, called extrography, was described by Halasz ten years ago[1,2]; it was later applied to coal-derived products[3–7], with many modifications related to the samples studied and the objectives in view, since the method must be optimized in each case by changing the absorbent, the solvents and conditions. *Table 1* summarizes the published procedures.

This paper shows that a combination of extrography (EX) and sequential elution solvent chromatography (SESC)[8,9], called SESC-EX, developed in this laboratory, is a suitable method for the characterization of high-temperature (HT) and low-temperature (LT) pyrolysis pitches as well as coal-hydroliquefaction products. The first results using the method were presented recently[6].

EXPERIMENTAL

Coal-derived samples

Two series of coal-derived products were studied. The first comprised six samples obtained by hydroliquefaction of a French high-volatile bituminous coal (Freyming-Lorraine), whose characteristics are shown in *Table 2*. Hydroliquefaction was carried out at the Institut de Recherche sur la Catalyse, Villeurbanne, France (IRC), using different temperature conditions and catalysts, as described previously[10]. The conditions of hydroliquefaction are summarized in *Table 3*. The charge (coal:tetralin, 40:95; p_{H_2}, 22 MPa) was heated in a stirred autoclave at 3 K min^{-1} to the reaction temperature, and maintained at this temperature for one hour. Elemental sulphur (0.7 g) was added to the charge to sulphidize the catalyst and produce a partial pressure of H_2S of 1% of the gas atmosphere.

The second series comprised five coal tar pitches (A–E) and one petroleum pitch (F) (*Table 4*), from HGD (Huiles, Goudrons et Derivés) and CPM (Centre de Pyrolyse de Marienau). The analytical data of the samples are reported in *Table 5*.

Procedures

Two experimental procedures were developed and applied according to the origin of the samples, whether

Table 1 Application of extrography to petroleum and coal products

Sample (S)	Adsorbent (A) (S/A ratio)	Solvents	Ref.
Petroleum residues	Silica gel (67:100)	heptane; methylene chloride; dimethylformamide; triethylamine-toluene (95:5)	1, 2
Coal tar pitches	Silica gel (44:100)	hexane; toluene; pyridine (backflush)	3
Pyridine extracts of coals; coal tar pitches; supercritical solvent extract	Silica gel (7:100)	hexane; hexane-benzene (64:36); chloroform; chloroform-ether; chloroform-ethanol (93:7) pyridine	4, 5
Petroleum and coal tar pitches	Alumina (19:100)	pentane-toluene (96:4); chloroform; methanol; tetrahydrofuran (THF)	6, 7

0016-2361/89/101330-06$3.00
© 1989 Butterworth & Co. (Publishers) Ltd.

Table 2 Ultimate and proximate analyses of Freyming coal

Ultimate analysis (%daf)	
C	85.0
H	5.35
S	0.85
N	1.1
O (diff.)	7.7
Proximate analysis (%)	
Moisture	1.7
Ash	7.4
Volatile matter	35.0
Fixed carbon	55.9
Petrographic analysis (%)	
Vitrinite	67
Exinite	15
Inertinite	13
Mineral matter	5

Table 3 Summary of conditions of hydroliquefaction

Sample	Temperature (°C)	Catalyst
AC 13	350	none
AC 139	350	$Fe_2O_3+H_2S$
AC 88	403	none
AT 26	408	$Fe_2O_3+H_2S$
AC 137	426	none
AC 82	423	$Fe_2O_3+H_2S$

Table 4 Origins of pitches

Sample	Pyrolysis temperature (°C)	Process	
A[a]	600–700	Lurgi–Spulgass	semi-industrial
B	600–700	Lurgi	condensation pitch industrial plant
C	600–700	not known	distillation pitch
D	900–1100	HGD	industrial
E	900–1100	HGD	industrial (after thermal treatment)
F	900–1100	HGD	industrial (petroleum pitch)

[a] Pyrolysis carried out in Poland on a French coal (La Houve, Lorraine) having 39.4% volatile matter (d.a.f.)

Table 5 Analytical data of pitch samples A–F

	Ultimate analysis (% daf)							
Sample	C	H	N	O[a]	S	Cl	Ash (%)	KS
A[a]	81.6	7.6	1.1	7.1	1.5	0.3	0.8	64
B	85.1	6.7	1.1	6.6	0.5	0.1	0.7	51
C	87.1	6.7	1.1	3.3	1.1	0.1	0.6	73
D	91.9	4.7	0.8	1.5	0.6	0.2	0.3	70
E	92.4	4.4	0.7	2.4	0.9	0.0	n.d	90
F	91.4	5.6	0.2	0.3	1.0	0.0	0.2	105

[a] By direct determination
KS, Kraemer Sarnov index
n.d. = not determined

coal tar pitches or hydroliquefaction products, because of the difference in their compositions and the objectives in each case. Research on coal hydroliquefaction catalysts needs a rapid and reproducible method of evaluating hydroliquefaction efficiency, when applied to series and small amounts of sample, while the characterization of tar pitches implies their fractionation into several chemical classes in amounts sufficient for structural identification and reactivity studies during thermal treatment. The general procedure, applied to all samples, is shown in *Figure 1*.

Before the hydroliquefaction products were fractionated, tetralin was carefully distilled off at 0.5–1 mm Hg and 80°C. Analysis of the distillate by capillary gas chromatography showed that tetralin was the main component, with small quantities of its by-products (decalin, methylindane, butylbenzene). The pitches were ground and sieved to $<200\,\mu m$.

The general procedure consisted of coating the adsorbent with the sample to be analysed, transferring the coated adsorbent to the column, and eluting with several solvents in sequence. Eluate subfractions of 125 ml each were collected.

In all cases, the adsorbent was coated by mixing with a solution of the sample and subsequently removing the solvent using a rotary evaporator[6,7]. Methylene dichloride was used as solvent instead of $CHCl_3$ (Ref. 3) or THF (Ref. 4, 5). Complete elimination of the solvent, a necessary condition, was found to be easier with CH_2Cl_2 in the case of polar samples such as LT pitches. The nature of the adsorbent and of the eluting solvents, and the sample-adsorbent ratio, were selected to give the best separation for each class of sample.

Choice of adsorbent. The first experiments were carried out on coal tar pitches, with neutral alumina (see *Table 1*), a choice dictated by previous SESC fractionation of heavy products in this laboratory[11]. Silica gel was not

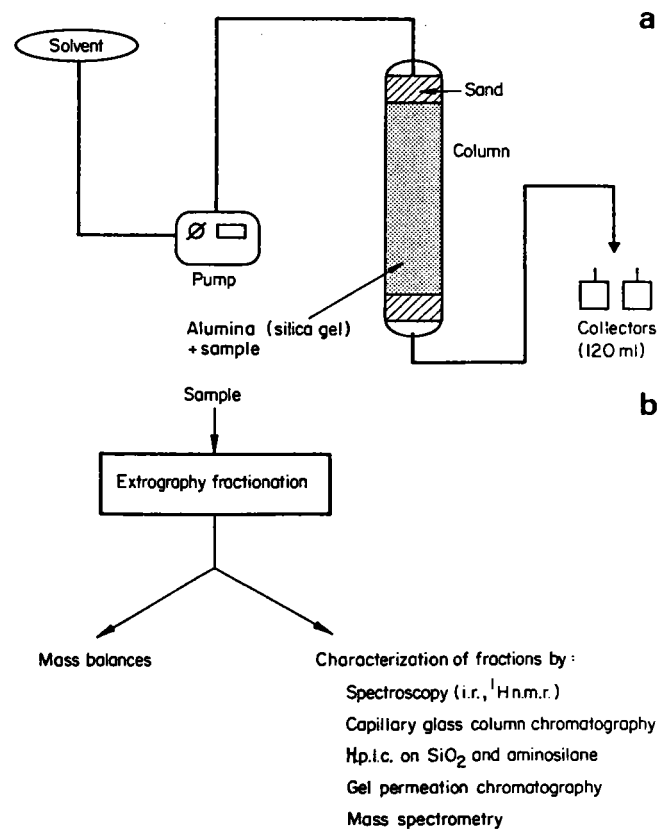


Figure 1 a, System for extrography fractionation; b, general procedure

used because the amounts of residue retained on a silica gel column were generally similar to those of the THF-insoluble fractions obtained by selective solvent extraction. Nevertheless, because of the comparison between alumina and silica gel made in the case of sample AT26 (*Figure 2*), silica gel was used for studies of hydroliquefaction products.

Choice of solvent. The set of solvents (*Table 6*) were selected after using the eluotropic sequence of the classical nine SESC solvents[8,9]. The eluate subfractions were analysed by i.r. spectrometry and fractions showing very similar spectra were combined into groups. An example of a separation histogram is given in *Figure 3*, for sample AC 137. The i.r. spectra of this sample were similar to the corresponding i.r. spectra of LT pitch A, which has already been described[6].

Choice of sample to adsorbent ratio. This parameter varies greatly, according to different authors (see *Table 1*). Recent Moinelo *et al.*[5] found overlapping between fractions at sample to adsorbent ratios greater than 7:100, although this value will depend on the composition of the sample. In the present case, good separations were obtained with ratios between about 12.5:100 and 19:100 (*Table 6*), still less than those used by Halasz[1,2] and Blumer *et al.*[3].

Characterization of the fractions of SESC-EX

Glass capillary column chromatography. The general method used for separation of the volatile components of the F1 fractions (see *Table 6*) was as described previously[10,12] for separation of n-hexane-extracted oil fractions of hydroliquefaction products. The instrumental conditions were sample injection, 'on column', 0.5 μl of 10 mg/ml solution; detector, FID (T=320°C); column, glass capillary, 25 m × 0.32 mm i.d.; chromatography, 3 min at 60°C, 5°C min^{-1} to 320°C, 20 min at 320°C; and vector gas, helium at 1.1 bar.

Semi-preparative high performance liquid chromatography (h.p.l.c.) on silica gel and aminosilane. The conditions already described[13] were used for the h.p.l.c. separation, on silica gel, of the F1 fractions of samples A–F into saturated (S), olefininc (O) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), and for the h.p.l.c. separation, on aminosilane, of the F2 fractions of samples A–F into PAH and polar compounds (H-PAH and N-PAH).

Infrared spectrometry (i.r.). The i.r. spectra were obtained with a Perkin Elmer 881 instrument, using samples as KBr pellets or in solution (CS_2, CCl_4, $CDCl_3$).

RESULTS AND DISCUSSION

The immediate application of SESC-EX is the characterization of samples by their histograms of mass distribution (see *Figure 3*). Two examples are selected: *Figure 4* shows the influence of reaction temperature (see *Table 3*) on hydroliquefaction results with or without catalyst addition, while *Figure 5* shows the differentiation between LT and HT pitches. The i.r. spectra of the pitch

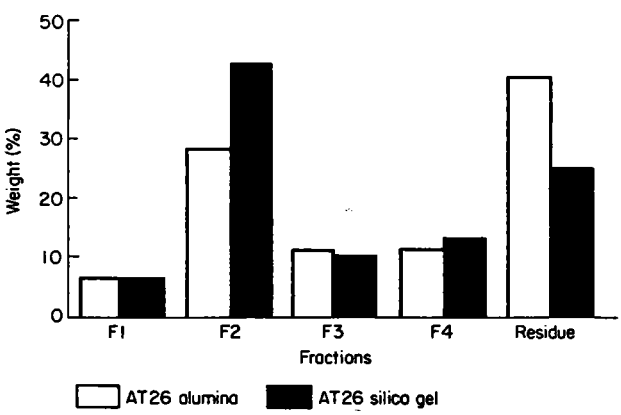


Figure 2 Comparison between alumina and silica gel as adsorbents. Residue is yield by difference between weight of sample and sum of fractions F1–F4

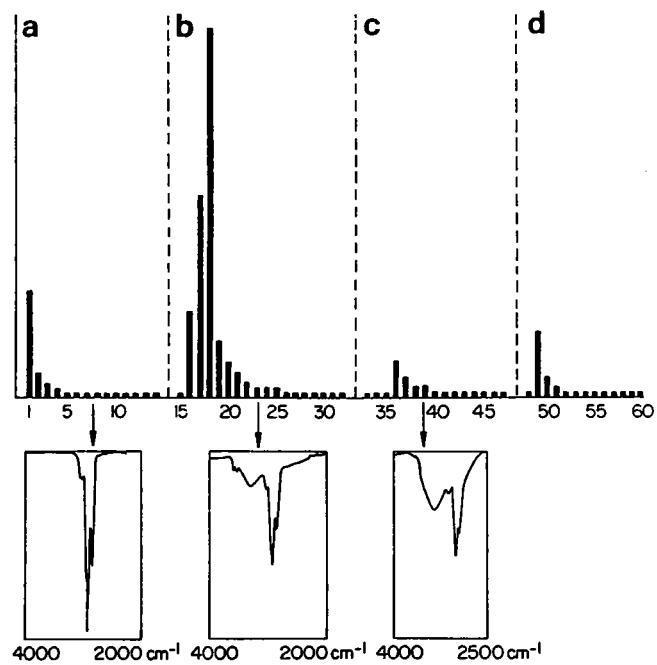


Figure 3 Histogram of SESC-EX mass distribution for sample AC137 with corresponding i.r. spectra: a, pentane/toluene 85:15; b, $CHCl_3$; c, $CHCl_3$/EtOH 97:3; d, THF

Table 6 Conditions of SESC-EX experiments

Sample	Adsorbate	Column (L, i.d.)	Solvent[a] (fraction no.)			
Pitches (30g)	Neutral alumina (Merck) 70–230 mesh 160 g	Pharmacia 100 cm, 25 mm	F1 P:T, 96:4 (2640 ml)	F2 $CHCl_3$ (4440 ml)	F3 MeOH (2400 ml)	F4 THF (2400 ml)
Hydroliquefaction products (2g)	Kieselgel PF254 activated 2 h at 120°C 16 g	65 cm, 25 mm	P:T, 85:15 (1680 ml)	$CHCl_3$ (2160 ml)	$CHCl_3$/EtOH 97:3 (1800 cm)	THF (1440 ml)

[a] P, pentane; T, toluene; THF, tetrahydrofuran

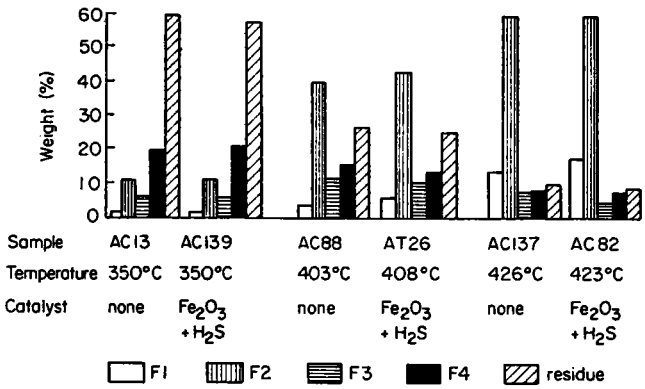


Figure 4 Comparison of hydroliquefaction products

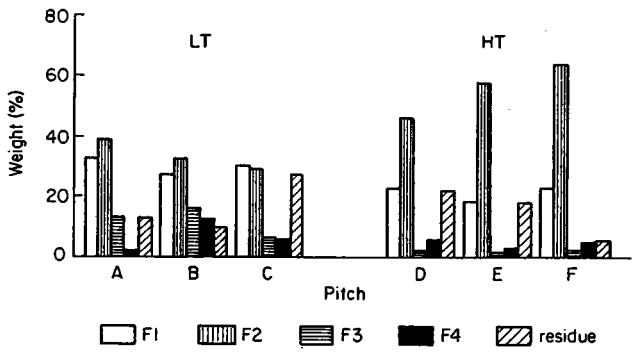


Figure 5 Histograms of mass distribution in SESC-EX of pitches

fractions confirm this differentiation[6]. LT pitch is characterized by extensive alkylation (ν_{CH_2,CH_3} at 2900–2800 cm^{-1}) and large amounts of hydroxylated compounds in the F2 and F3 fractions (ν_{OH} between 3600–3300 cm^{-1}). HT pitch is characterized by greater aromaticity ($\nu_{CH_{ar}}$ at 3010–3030 cm^{-1}), less alkylation, and hydroxylated compounds appearing principally in the F3 fractions. The ^1H n.m.r. spectra are in good agreement with these conclusions.

Structural identifications.

The structural characterization of the SESC-EX fractions is limited by their complexity, low solubility, and low volatility. The main attributions are generally proposed[4,5] according to the work of Farcasiu[8,9], following the eluotropic scale of solvents used in classical SESC. The attributions proposed (*Table 7*) for the present experiments are based on these data and supported by the analytical results.

Characterization of F1 fractions. The volatility of the F1 fractions allowed extensive analysis by capillary column gas chromatography, optionally coupled with mass spectrometry. Characterization of oils extracted by hexane from liquefaction products has already been described[11,12], the results being expressed in terms of retention index zones[11]. The same procedure is being used for the F1 fractions of hydroliquefaction runs.

As far as pitches are concerned, a clear differentiation appears between LT and HT pitches. The chromatograms of the F1 fractions of an LT pitch (A) and of HT pitches (D, E, F) are given in *Figures 6* and *7*, which illustrate the difference between LT and HT pitches in respect of the presence of paraffins, and the differences between the three HT pitches according to their origins (see *Table 4*). These differences are also evident in *Table 8*, where the results are expressed in terms of index zones.

A more extensive analysis of the F1 fractions was carried out on samples A–F by semi-preparative h.p.l.c. on SiO_2. As examples, the chromatograms for samples A and E are shown in *Figure 8*, and the results for all the samples are summarized in *Figure 9*. The good quality of the separation was proven by i.r. and ^1H n.m.r. spectrometry. The striking differences between the LT and HT pitches are obvious.

Characterization of F2 fractions. Because of the low volatility of the F2 fractions, analysis by capillary column gas chromatography was impossible. Separation into PAH and polar-PAH, (H-PAH and N-PAH) was made by h.p.l.c. on aminosilane for samples A-F, and the results are recorded in *Figure 10* and *Table 9*. The greater polarity of the LT pitches is clearly established by these results. The small amounts of the F3 fractions did not allow similar analysis. The PAH and polar compounds of sample A have been studied earlier by low energy electronic impact mass spectrometry (LEMS)[14], which showed the considerable alkylation. The same aromatic systems, in about the same amounts, were found in the PAH fractions isolated by h.p.l.c. on SiO_2 and on aminosilane.

Table 7 Structural atrributions of SESC-EX following eluotropic scale of solvents

Solvents	Fractions	Distribution
Pentane/toluene 96:4 or 85:15	F1	Paraffins, olefins, PAH
$CHCl_3$	F2	Condensed PAH, polar PAH (H–PAH, N–PAH)
MeOH or $CHCl_3$/EtOH	F3	PAH, H-PAH
THF	F4	Polyfunctional heterocyclic compounds[a]

[a] Not confirmed
PAH, polycyclic aromatic hydrocarbons
H–PAH, hydroxy polycyclic aromatic compounds
N–PAH, neutral or basic nitrogen polycyclic aromatic compounds

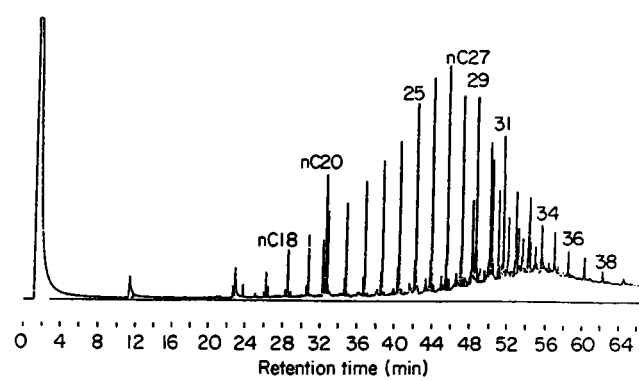


Figure 6 Capillary column gas chromatography analysis of F1 fraction of LT pitch A

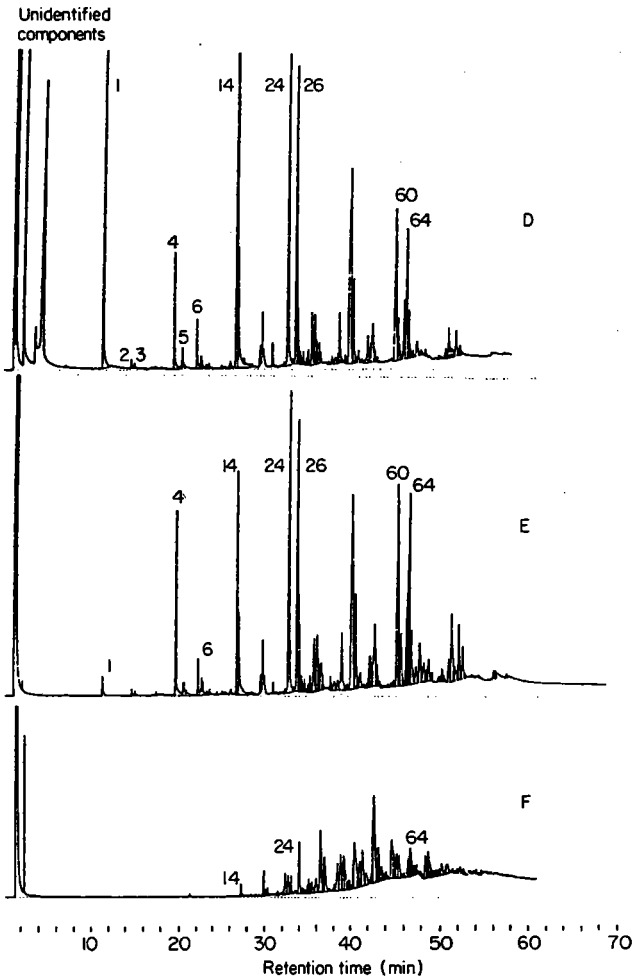


Figure 7 Capillary column gas chromatography analysis of F1 fractions of HT pitches D, E and F: peak 1, naphthalene N; 2,3, 2-Me, 3-MeN; 4, acenaphthene; 5, dibenzofuran; 6, fluorene; 14, phenanthrene; 24, fluoranthene; 26, pyrene; 45, chrysene; 60, benzofluoranthene; 64, benzopyrene

Table 8 Quantification by index zones of HT pitches

Index	D	E	F
$0<I<200$	0	0	0
$200\leqslant I<300$	17	6.6	0
$300\leqslant I<400$	46.7	38.9	40
$I\geqslant 400$	36.3	54.5	60.0

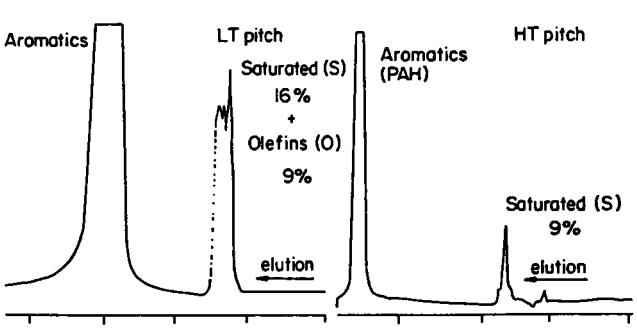


Figure 8 H.p.l.c. separation on SiO_2 of F1 fractions of samples A and E

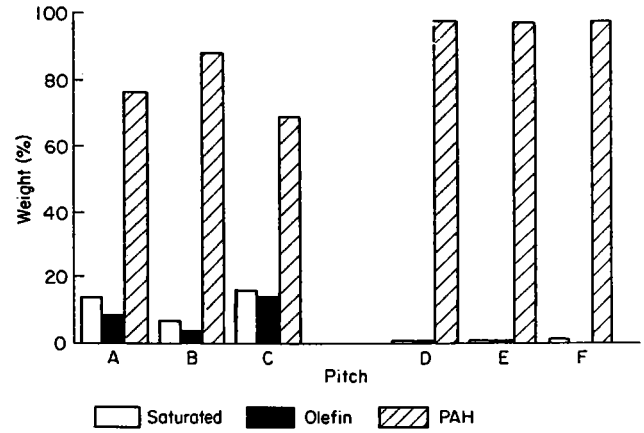


Figure 9 Mass balance for analysis of F1 fractions by h.p.l.c. on silica

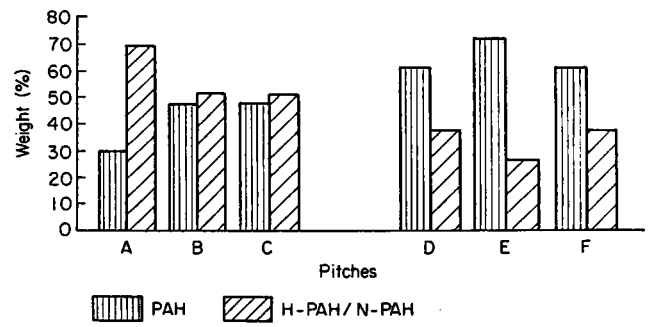


Figure 10 Mass balance for analysis of F2 fractions by h.p.l.c. on aminosilane

Table 9 H.p.l.c. analysis on aminosilane of F2 fractions of pitches

	LT pitches			HT pitches		
Compounds	A	B	C	D	E	F
PAH	30.5	49.2	48.9	65.2	73	89
H-PAH + N-PAH	69.5	50.8	51.1	34.8	27	11

CONCLUSIONS

The SESC-EX method has been applied to the analysis of liquefaction products and coal tar pitches as well as a petroleum pitch. The method is characterized by rapidity and selectivity, and can be applied on analytical (1–2 g) and preparative (30–60 g) scales. The selected examples indicate its efficiency for the evaluation of hydroliquefaction products, for example the effect of reaction temperature on the partition of the chemical classes between the elution solvents, and in the characterization of coal tar and petroleum pitches.

A rapid procedure for characterization of pitches according to their origins (low and high temperature pitches, coal or petroleum pitches) was established from the mass balances of the four fractions produced by SESC-EX, followed by i.r. spectroscopic analysis. This procedure may be particularly suitable for industrial application. Further data on the chemical structures involved were obtained by chromatographic analysis

(capillary glass chromatography and h.p.l.c. on SiO_2 and aminosilane) and by spectroscopic methods.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors wish to thank the Greco 'Hydroconversion et Pyrolyse du charbon', the Scientific Group 'Pyrolyse du charbon' and PIRSEM-CNRS for their financial support.

REFERENCES

1 Halasz, I. *Erdöl und Kohl* 1978, **31**, 480
2 Halasz, I. *Erdöl und Kohl* 1979, **32**, 571
3 Blumer, G. P., Kleffner, H. W., Lüke, W. and Zander, M. *Fuel* 1980, **59**, 600
4 Moinelo, S. R., Menedez, R. M., Bermejo, J. and Garcia, A. 'Proc. 1985 Int. Conf. Coal. Science', Pittsburgh, PA, USA, 1985, p. 759
5 Moinelo, S. R., Menendez, R. M. and Bermejo, J. *Fuel* 1988, **67**, 682
6 Alula, M., Dumay, D. and Cagniant, D. 'Int. Conf. Coal Science, Maastricht' (Ed. J. A. Moulijn), Elsevier Science Publishers, 1987, p. 707
7 Alula, M. *Thesis* University of Metz, France, 1988
8 Farcasiu, M., Michell, T. O. and Whitehurst, D. D. 'Coal liquefaction' 1980, 31
9 Whitehurst, D. D., Butrill, S. E., Derbyshire, F. J. *et al. Fuel* 1982, **61**, 994
10 Cebolla, V. L., Bacaud, R., Besson, M. *et al. Bull. Soc. Chim. France* 1987, 935
11 Cleon, Ph. *Dr. Ing. Thesis* University of Metz, France, 1984
12 Cebolla, V. L. *Thesis* University of Saragosse, Spain, 1987
13 Lauer, J. C., Valles, H. and Cagniant, D. *Fuel* 1988, **67**, 1273
14 Alula, M., Cagniant, D. and Gruber, R. *Fuel Proc. Tech.* 1988, **20**, 81

Annexe 2

Calcul des pourcentages d'hydrogène.

La méthode de calcul (relativement compliquée) de l'hydrogène consommé a été établie par R.Bacaud à l'IRC et ne peut être donnée ici. Rappelons tout simplement qu'en connaissant le volume d'hydrogène introduit dans l'autoclave et le % restant dans les gaz en fin de réaction, il est possible de calculer la quantité totale consommée.On peut ensuite moyennant certaines hypothèses estimer la répartition de cette consommation en:

- H_2 consommé par le solvant : il s'agit des réactions de formation du naphtalène, de la tétraline et de ses dérivés méthylés.
- H_2 transferé au charbon : c'est la différence entre H_2 total et H_2 consommé par le solvant.

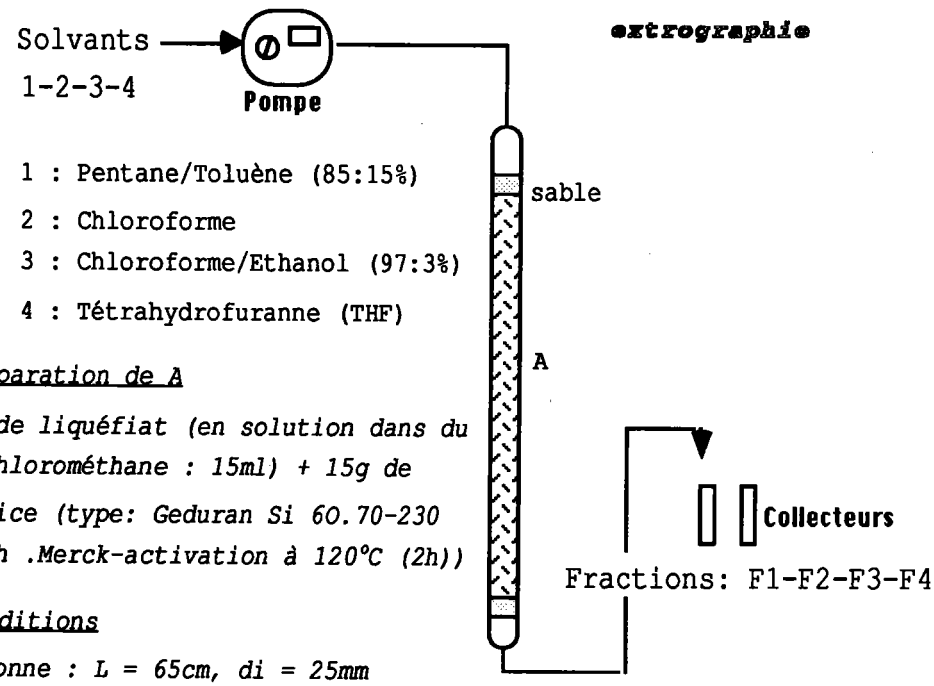
Annexe 3

Conditions de distillation du 1-MeN.

- quantité d'hydroliquéfiat : 150ml (dans un ballon de 250ml surmonté d'une colonne de Vigreux).
- Température : 80°C (chauffage manuel au bec Bunzen)
- Pression : 0.1 à 0.2 mm Hg.
- piège : Méthanol à - 80°C.

Le distillat et les produits de condensation sont analysés (GC, GC/MS).

Annexe 4



1 : Pentane/Toluène (85:15%)

2 : Chloroforme

3 : Chloroforme/Ethanol (97:3%)

4 : Tétrahydrofuranne (THF)

Préparation de A

2g de liquéfiat (en solution dans du dichlorométhane : 15ml) + 15g de silice (type: Geduran Si 60.70-230 mesh .Merck-activation à 120°C (2h))

Conditions

Colonne : L = 65cm, di = 25mm

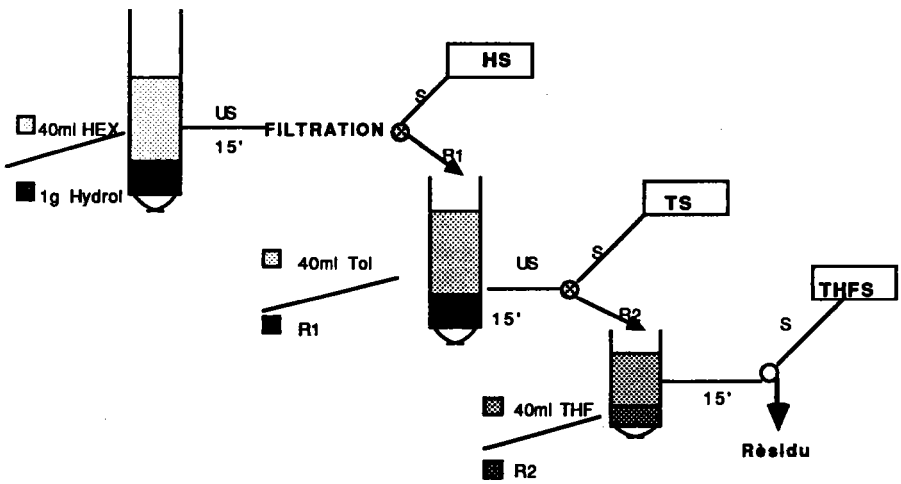
Pompe : Duramat.Type76, Schultzart IP31. p ≈ 1bars.

Volume de solvant: 1 (1680ml), 2 (2160ml)
3 (1800ml), 4 (1400ml)

Les fractions recueillies sont séchées (étuve/dessicateur sous vide (60°C)). après élimination du solvant (rotavapor) et pesées.

annexe 5

Extraction par Ultra-sons (sonication)



HS : Hexane soluble
TS : Toluène soluble
THF-S : Tétrahydrofuranne soluble

Le solvant est chassé au "rotavapor", la fraction séchée (étuve/déssicateur sous, videjusqu'a poids constant) est ***pesée.***

annexe 6.

Chromatographie liquide haute performance (Mode semi-préparatif)

Appareil : Waters 6000. Injecteur : U6K-10588
Colonnes : 2 colonnes Lichrosorb NH_2 (granulométrie (g):25-40µm, L = 40cm, $\varnothing_{ext}$ = 1/2")
Détecteur : UV à 280nm (PERKIN-ELMER LC75-S512X).
Solvants : (débit 6ml/min) 1. Cyclohexane en flux normal (fractions A0,A1,A3)
2. Cyclohexane : Dichlorométhane (50:50%) en inversion de flux (back flush)(fraction A3)
Volume d'injection : 200µl (solution : 150mg/2ml de dichlorométhane)

annexe 7.

Chromatographie liquide haute performance (Mode analytique)

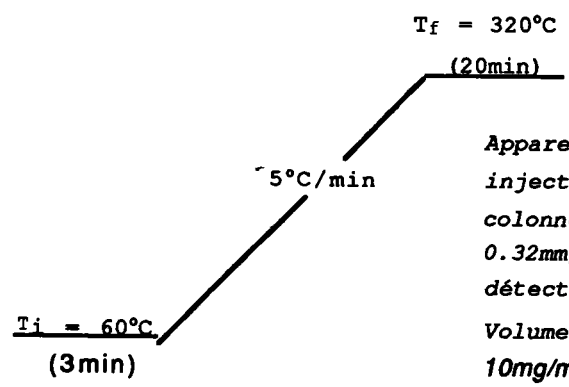
Appareil : Waters 6000. Injecteur : U6K-10588
Colonnes : 2 colonnes Lichrosorb NH_2.Colonne n° 1). granulométrie (g):25-40µm, L = 40cm, $\varnothing_{ext}$ = 1/2" . Colonne n° 2) granulométrie = 10µm, L = 25cm.
Détecteur : UV à 280nm (PERKIN-ELMER LC75-S512X).
Solvant : Cyclohexane (débit 1ml/min) .
Volume d'injection : 30µl (solution de 10mg/ml de cyclohexane.
Les facteurs de capacité (k) ont été calculés à partir de l'équation k = V-Vo/Vo où V représente le volume d'élution de l'étalon, et Vo le volume mort de la colonne correspondant au volume d'élution du squalane.

annexe 8.

Chromatographie par perméation de gel (GPC).
Appareil : LKB (pompes : LKB 2150 suivies d'un controleur LKB 2152).
Préssion de travail : 50 bars.
Colonnes : 3 colonnes µ Styragel ($\varnothing_{int}$ 4.1mm - L = 20cm) en série.
(2 x 1000 Å + 1 x 500 Å)
Mode : isocratique (THF 1ml/min- volume d'injection 40µl (concentration variable selon les fractions étudiées ≈ 10mg/ml).
Détecteur : UV à 280nm (détecteur spectral rapide (LKB 2140) qui permet de reconstituer automatiquement les spectres UV des composés séparés)
Réferences : polystyrène 15000.

annexe 9.

Chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire.



Appareil : Carlo Erba ICU 600.
injecteur : "on column"
colonne : Chrompack CP sil5 (25m x 0.32mm). épaisseur de film : 0.27mm.
détecteur : FID (320°C).
Volume injecté : 0.5µl (solution de 10mg/ml de dichlorométhane)

Les mesures quantitatives ont été réalisées par étalonnage interne (étalons : C_{10} ou C_{22})

annexe 10.

Spectroscopie IR.

Appareil : PERKIN ELMER 881.
Concentration : - liquide :10mg échantillon/10ml de solvant (CS2)
- solide : pastilles KBr (2% de produit).
Les principales fréquences des groupements chimiques observées dans le type de produits étudiés ici sont reportées ci-après.

Band Positions (cm^{-1})	Functional Group
3600 - 3500	Free O-H stretch
3500 - 2400	Hydrogen bonded O-H stretch
3400 - 3200	N-H stretch
3060 - 3000	Aromatic C-H stretch
3000 - 2850	Aliphatic C-H stretch
1730 - 1680	Ketone C=O stretch
1800 - 1740	Carboxylic acid monomer C=O stretch
1720 - 1680	Carboxylic acid dimer C=O stretch
1750 - 1725	Ester C=O stretch
1680 - 1640	Amide C=O stretch
1460 - 1440	Aliphatic C-H bend
1380 - 1370	Methyl symmetric C-H bend
1300 - 1100	C-O stretch
900 - 700	Aromatic C-H bend

annexe 11.

Couplage GC/MS : Différents appareils ont été employés.

1. Spectrographe de masse (NERMAG R1010-C).Colonnne (CP-Sil5 CB .L = 50m).Programmation de température : 100°C, 3min - (5°C/min jusque 250°C) - 250°C, 1h.

2.Spectrographe de masse (HP 5971 A M 650).Colonne (Ultra 2, L = 25m). Programmation de température : 40°C, 2min - (5°C/min jusque 100°C) - (10°C/min jusque 200°C) - 200°C, 2min.

3.Spectrographe de masse (NERMAG R1010-C).Colonne(SE 30, L = 25m) Programmation de température : 60°C, 3min - (5°C/min jusque 300°C).

annexe 12.

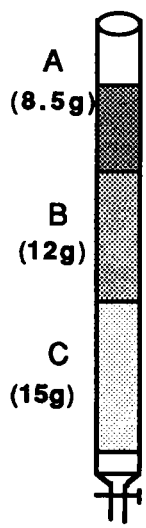
RMN ^{1} H.

Appareil : BRUKER (AM 400).Les déplacements chimiques sont mesurés en ppm par rapport au TMS (étalon interne)

Domaines (ppm)	Symboles	Attributions
0,50 - 4.50	Hs	protons aliphatiques
0.50 - 1.00	Hg	protons méthyle(CH_3) (sur un carbone en position γ ou plus d'un noyau aromatique)
1.00 - 1.85	Hb	protons sur un carbone en position β d'un noyau aromatique.
1.85 - 4.50	Ha	protons en position α d'un noyau aromatique.
4.50 - 6.50	Ho	protons oléfiniques.
6.30 - 9.30	Har	protons aromatiques.

annexe 13.

Chromatographie par transfert de charge sur colonne d'acide picrique.



C : Alumine (Aluminoxid 90 aktiv.70-230 mesh) activée (12h, 100°C).

B : Alumine/acide picrique (15% acide picrique). l'acide a été purifié (recristallisation dans de l'ethanol) et les traces d'eau éliminées par formation d'azéotrope (benzène).

A : 0.5 g d'échantillon(en solution dans 10 ml de dichlorométhane) est mélangé à 8g de B.Le solvant est éliminé complétement (rotavapor/dessicateur sous vide (60°C,2h)) après homogénéisation.

Série éluotropique :

1 = hexane (40ml).

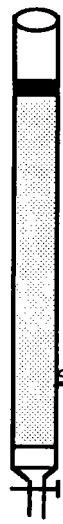
2 = hexane : dichlorométhane (97:3) (250ml)

3 = hexane : dichlorométhane (85:15) (150ml)

4 = benzène (150ml)

annexe 14.

Méthode SARA



A : 2g d'échantillon (solubilisé dans du du dichlorométhane : 20ml) sont mélangés à 8g de silice (Geduran Si-60, Merck).Le support A est séché (étuve/dessicateur sous vide (60°C,2h) après élimination du solvant (rotavapor).

B : 80g de silice.

Série éluotropique et fractions attendues :

1 : hexane (150ml) (saturée)
2 : benzène (1000ml) (Aromatique)
3 : MeOH (500ml) (Polaire)

annexe 15.

Analyse centésimale

Appareil : CARLO-ERBA
Température du four : 1050°C.
Eléments analysés : C, H, N.

Chroma 6/90, 1.747 Cagniant/qu, ga

Catalytic Hydrogenation of Benzo(a) and Benzo(e) Pyrenes. Analysis of the Hydrogenated Products by Charge Transfer Chromatography and HPLC on Amino Bonded Phase

annexe 16.

M. Diack[1]/R. Gruber[1]/D. Cagniant[1]*/G. Djega Mariadassou[2]/D. Brodzky[2]

[1] Laboratoire de Synthèse Organique, Université de Metz, Ile du Saulcy, F-57045 Metz Cédex, France.
[2] Laboratoire de Réactivité de Surface et Structure, Université P.M.Curie, 4, Place Jussieu, F-75252 Paris-Cédex 05, France.

Key Words

Column liquid chromatography
Charge transfer separations
Hydrogenated polycyclic aromatics
Coal liquefaction

Summary

Hydroaromatics (partially hydrogenated polycyclic aromatic hydrocarbons) generated in the course of the process play an important role in the catalytic hydroliquefaction of coal. A difficult analytical task is to identify and to quantify these hydroaromatics among the preponderant polycyclic aromatic hydrocarbons. Generally speaking, the method carried out uses the specific separation of hydroaromatic by charge transfer chromatography. Structural identification is effected by using gas chromatography, alone or coupled with mass spectrometry, and HPLC on amino bonded phase with UV detection.

As an aid to obtaining the standard compounds that are essential in that work, this paper describes the application of the above analytical procedure to the catalytic hydrogenation products ($RhCl_3/NaBH_4$ and Pd/C) of benzo(a) and benzo(e)pyrenes.

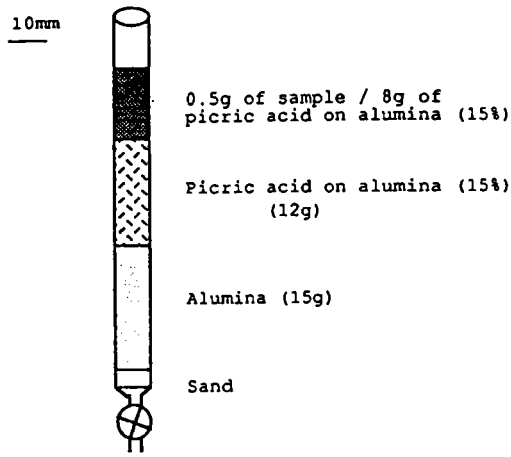
Introduction

All coal hydroliquefaction processes involve thermal cracking of weak bonds to form radicals which are stabilized by the abstraction of hydrogen from hydrogen gas or from a donor solvent (e. g. tetralin) or from partially hydrogenated polycyclic aromatic hydrocarbons (hydroaromatics) generated by the processes. The rôle of hydroaromatic compounds in the catalytic hydrogenation of coal is a subject which is widely debated in the literature [1–9]. Hydrogenation from these donor type species forms a part of the primary route for hydrogen utilization [10]. Hence all analytical methods for the qualitative and quantitative determination of hydroaromatic compounds and for the study of how their evolution is affected by the different parameters of hydroliquefaction (temperature, nature of catalysts) is of great interest in process development.

A chromatographic method based on charge transfer complexation on picric acid has been recently reported [11, 12] for the specific separation of the hydroaromatic compounds in synfuel liquid mixtures. Briefly this method uses a dual column of picric acid coated alumina (15 % w/w)/alumina. It achieves class separation into aliphatic hydrocarbons (fraction T_1, eluted by hexane), *hydroaromatics* (fraction T_2, eluted by hexane: dichloromethane (97:3)) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) (fraction T_3), followed by polar compounds (P-PAHs) (fraction T_4) eluted respectively by hexane: dichloromethane (85:15) and benzene. In our case, the technique was slightly modified and optimized for the separation of the hydroliquefaction products of a highly volatile bituminous coal (Freyming-France) according to Figure 1. The results of this study, described elsewhere [13], showed that the T_2 fraction was particularly rich in isomeric dihydrobenzopyrenes and their mono and di-Me derivatives (56 % of T_2). Nevertheless the structural assignment of these hydroaromatics is difficult due to the complexity of the mixture. Thus it is essential to have standard compounds available, not only for chemical characterization purposes, but also for purposes of investigating the ability of these compounds to form stable picrates.

In this paper we describe the catalytic hydrogenation of benzo(a) and benzo(e) pyrenes using two modes of preparation:

1. Hydrogenation with $RhCl_3/NaBH_4$ in an ethanol/tetrahydrofuran mixture [14].
2. Classical hydrogenation over a palladium/charcoal catalyst [15–18].



Fractions	T1	T2	T3	T4
Structures	aliphatics	hydroaromatics	PAHs	P-PAHs
solvent	A	B	C	D
Eluting Volumes	40ml	250ml	150ml	50ml

A = Hexane(H) B = H/Dichloromethane (97:3)

C = H/Dichloromethane (85:15) D = Benzene

Figure 1
General procedure of the hydroaromatic fractionation.

The crude products were analysed by gas chromatography on a glass capillary column coupled, or not, to mass spectrometry (GC/MS) and also by charge transfer chromatography on a picric acid column. For an exact structural assignment the different fractions of hydroaromatic compounds (T_2^i) were separated by HPLC on an amino bonded phase using UV detection.

Experimental

The samples used were commercial benzo(a)pyrene (98 %) and benzo(e)pyrene (99 %) (from Jansen Chemica).

Catalytic Hydrogenation by $RhCl_3/NaBH_4$

Hydrogenation was carried out in an ethanol:tetrahydrofuran mixture (30:70). The amount of reagent was calculated on the basis of three molecules of $RhCl_3.3H_2O$ per aromatic nucleus, in the presence of a large excess of $NaBH_4$ (10 moles per 2 moles of $RhCl_3$). Reactions were conducted at 40 °C under atmospheric pressure, overnight,in a 200 ml Pyrex vessel fitted with a reflux condenser. The crude reaction products were filtered through Celite. After several tetrahydrofuran washings the filtrate was evaporated to dryness and taken up in dichloromethane.

Catalytic Hydrogenation by Pd/C

Hydrogenation was conducted in a micro-autoclave (10 cm^3) heated by immersion in a fluidized sand bath. The substrate (0.8 mmole of benzopyrene), metal catalyst (10 % Pd/C : 42 mg) and 5 ml of ethyl acetate were introduced into the reactor which was flushed twice with hydrogen before pressurization to 15 bars. Reaction was conducted at 40 °C for 25 hours. The catalyst was removed by filtration through Celite and washed with acetone. The filtrate was evaporated to dryness and taken up in dichloromethane.

Separation of Crude Reaction Products by Picric Acid/Al_2O_3

Picric acid-coated alumina was prepared according to the technique described elsewhere [13]. The crude product, dissolved in 10 ml of dichloromethane, was adsorbed on 8 g of picric acid-coated alumina. After evaporation to dryness, using a rotary evaporator, this adsorbent was transferred onto the top of a 10 mm i. d. column previously packed with 12 g of picric acid/alumina over 15 g of activated alumina. Since aliphatic and polar compounds are obviously absent, the elution was performed only with solvent B (250 ml) and C (150 ml). In order to follow the sequential elution of the hydroaromatics, fractions of 50 ml each were collected for solvent B. They constitute the subfractions T_2^i.

HPLC on LiChrosorb-NH_2

The analyses were carried out with an LKB 2140 apparatus using a rapid spectral photodiode detector. Separations were made using a 250 mm × 4.6 i. d. stainless steel column packed with 10 µm LiChrosorb NH2. Cyclohexane was used at a flow rate of 1 ml/min.

After elution, UV spectra were recorded between 190–370 nm for each chromatographic peak.

Glass Capillary Column Chromatography (GC-CC)

The analyses of the crude reaction products and of the T_2^i and T_3 fractions were carried out using the conditions already described [19]. The instrumental conditions were: – A Carlo Erba ICU 600 apparatus with "on column" injection (0.5 µl of a 10 mg/ml solution); glass capillary column CP-Sil 5 (25 m × 0.32 mm i. d.) with 0.27 µm film thickness; FID detector (T°C = 320); temperature programming conditions: 3 min at 50 °C, 5 °C/min to 320 °C, 20 min at 320 °C. The quantitative analyses were made by area normalisation.

Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)

GC/MS analyses were performed on a HP 5971A-M650 mass spectrometer equipped with a 25 m × 0.32 mm i. d. fused silica column (Ultra-2) with 17 µm film thickness. Temperature programming conditions consisted of an initial oven temperature of 40 °C for 2 min, followed by an heating rate of 5 °C/min to 100 °C, 10 °C/min to 200 °C and 15 °C/min to 300 °C.

Results and Discussion

Gas Capillary Column Chromatography and Mass Balances of the Crude Products

Figure 2 shows the chromatograms (GC-CC) of the hydrogenated benzo(a)pyrene (BaP) with $RhCl_3/NaBH_4$ (Figure 2A) and with Pd/C catalysts (Figure 2B). The identification of the different peaks was made by GC-MS. The corresponding mass spectra of the different chromatographic peaks are shown in Figure 3. It is obvious that the catalytic hydrogenation of BaP is highly dependent upon the experimental conditions. In fact hydrogenation over a palladium catalyst at low pressure (15 bars) and temperature (40 °C) affords principally a dihydro derivative. This results agree with the preferential hydrogenation of polycyclic arenes in the "K" region [20] over a palladium catalyst [15].

The comparative distribution of the hydroaromatic species obtained in the two modes of hydrogenation are presented in Figure 4. The Pd/C catalyst gives 32 % of H_2BaP besides traces of H_4BaP (2 %) and 66 % of unreacted BaP.

In contrast, with $RhCl_3/NaBH_4$, we obtained in addition a great amount of H_4BaP (40 %), with H_6BaP (15 %) plus a small amount of more hydrogenated structures H_8BaP and $H_{10}BaP$ (5 %). The percentage of unreacted BaP amounted in this case to 5 %.

In the case of BeP, the GC/CC chromatogram and the corresponding mass spectra are shown respectively in Figures 5 and 6 although only for hydrogenation by $RhCl_3/NaBH_4$. Indeed hydrogenation with the Pd/C catalyst was not successful since BeP was practically the sole product recovered. It may be noted (Figure 7) that even though the percentage of conversion into hydroaromatic derivatives is low (76 %) compared to BaP with the same conditions of hydrogenation (95 %), we obtain the same types of hydrogenated structures: H_2BeP (46 %), H_4BeP (6 %), H_6BeP (14 %), H_8BeP (2 %) and $H_{10}BeP$ (7 %), plus traces of the tetradecahydro derivative $H_{14}BeP$ (< 1 %). The unreacted BeP represents 24 % of the crude reaction product.

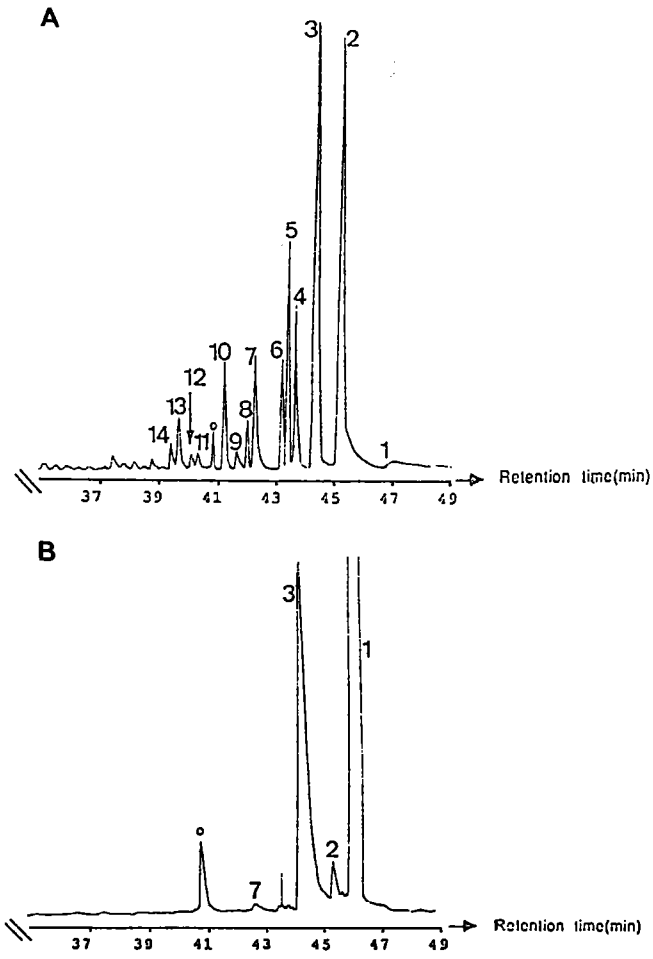


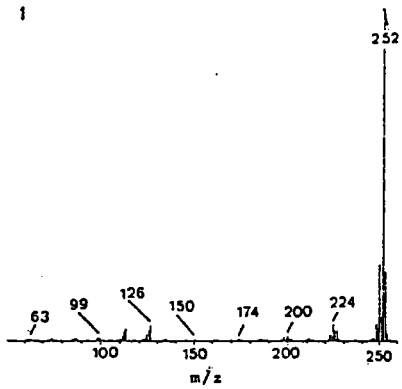
Figure 2
Gas capillary chromatograms of the hydrogenated benzo(a)pyrene.
A: $RhCl_3/NaBH_4$. B: Pd/charcoal in a microautoclave. **1** = Benzo(a)pyrene (BaP); **2, 7, 9** = H_4BaP; **3** = H_2BaP; **4, 5, 6** = H_6BaP; **10** = H_8BaP; **8, 11, 12, 13, 14** = $H_{10}BaP$. With H_2–H_{10} = dihydro, tetrahydro, hexahydro, octahydro, decahydro. o = dioctyl phthalate.

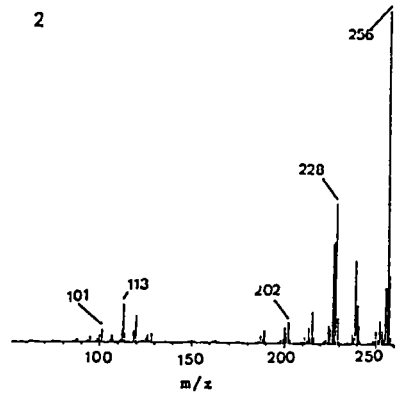
Results of the Charge Transfer Chromatography and HPLC Separation

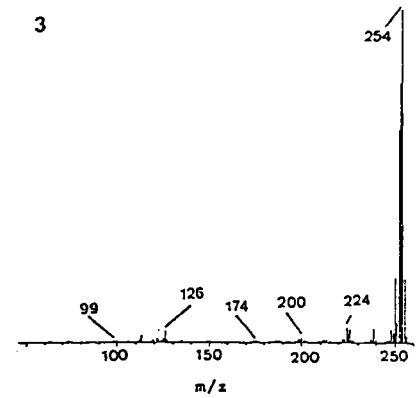
Hydrogenated BaP (Pd/C) and hydrogenated BeP ($RhCl_3/NaBH_4$) were studied. The subfractions T_2^i obtained by charge transfer chromatography from hydrogenated BeP, were analysed by GC/CC (Figure 8A) and HPLC on amino bonded phase (Figure 8B). The numbers refer to the chromatographic peaks (Figure 5) and the corresponding mass spectra are given Figure 6.

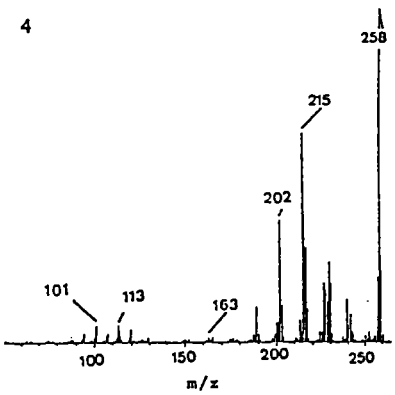
The hydroaromatics elute principally in the following order: $H_{10}BP$ (peaks 10′, 7′, 6′ of subfractions T_2^2 and T_2^3) > H_8BP (peak 11′ of subfraction T_2^3) > H_6BP (peaks 4′, 5′, 9′ of subfractions T_2^3, T_2^4 and T_2^5) > H_4BP, H_2BP (peaks 2′ and 3′ of T_2^5 and T_3 respectively). All the hydroaromatic derivatives elute in the first 250 ml (subfractions T_2^1 to T_2^5), except the dihydro (3′) and traces of H_4BP (2′) which elute in the same time in fractions T_3. The greatest part of this last fraction is unreacted BeP. These results are in agreement with the literature data [11, 12, 21] and our previous paper [13]. The more a polycyclic hydroaromatic structure contains aromatic nuclei, then the more is its ability to give stable picrate, thus explaining its high retention.

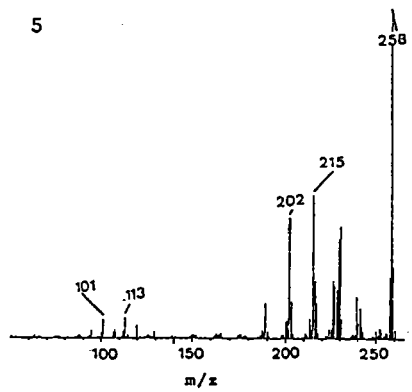
The comparison between the GC/CC analysis and the HPLC on the amino bonded phase shows the complimentary nature of these two techniques. In fact the HPLC gives almost the same number of peaks as gas chromatography except for fraction T_2^2 and T_2^3 where peaks 6′, 7′, 10′ ($H_{10}BeP$) appear to elute in the same HPLC peak. The results obtained for BaP (Pd/C) following the same procedure are shown in Figure 9. The dihydro derivative (peak 3) is recovered entirely in the

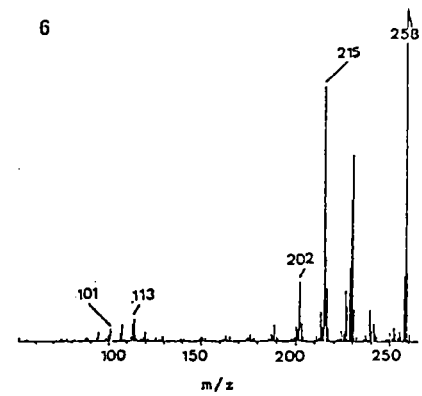

1
252
63
99
126
150
174
200
224
100
150
200
250
m/z

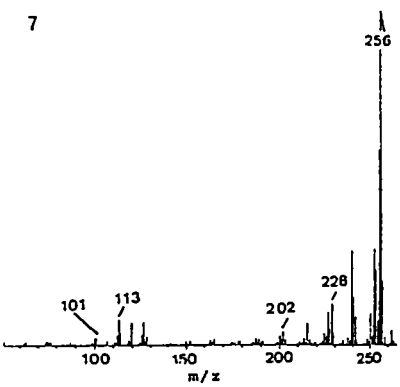

2
256
228
101
113
202
100
150
200
250
m/z

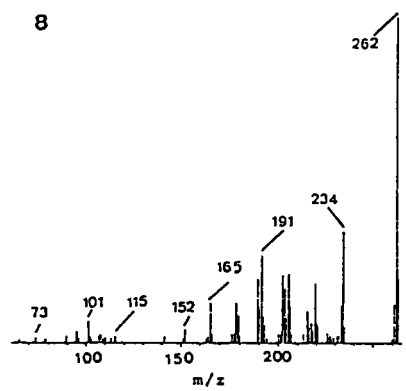

3
254
99
126
174
200
224
100
150
200
250
m/z

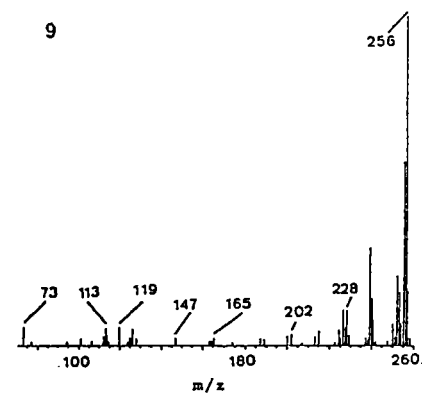

4
258
215
202
101
113
163
100
150
200
250
m/z

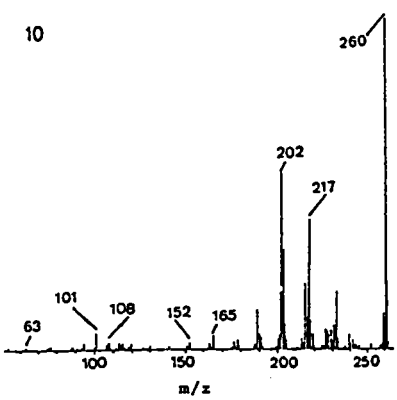

5
258
215
202
101
113
100
150
200
250
m/z

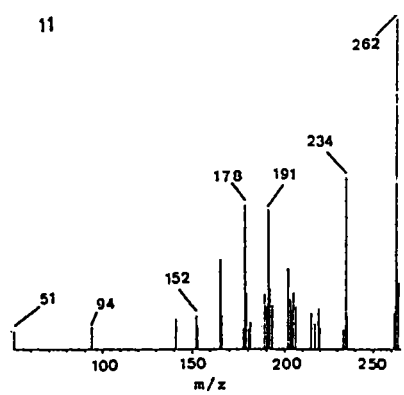

6
258
215
202
101
113
100
150
200
250
m/z

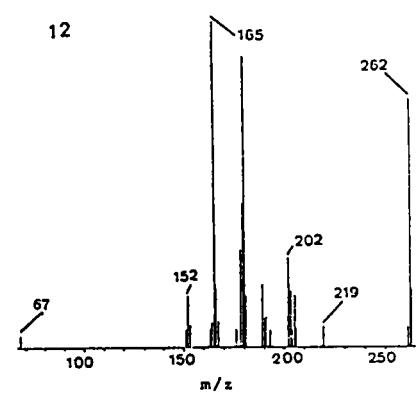

7
256
228
101
113
202
100
150
200
250
m/z


8
262
234
191
165
73
101
115
152
100
150
200
m/z


9
256
73
113
119
147
165
202
228
100
180
260
m/z


10
260
202
217
101
108
152
165
63
100
150
200
250
m/z


11
262
234
178
191
152
51
94
100
150
200
250
m/z


12
165
262
202
152
219
67
100
150
200
250
m/z

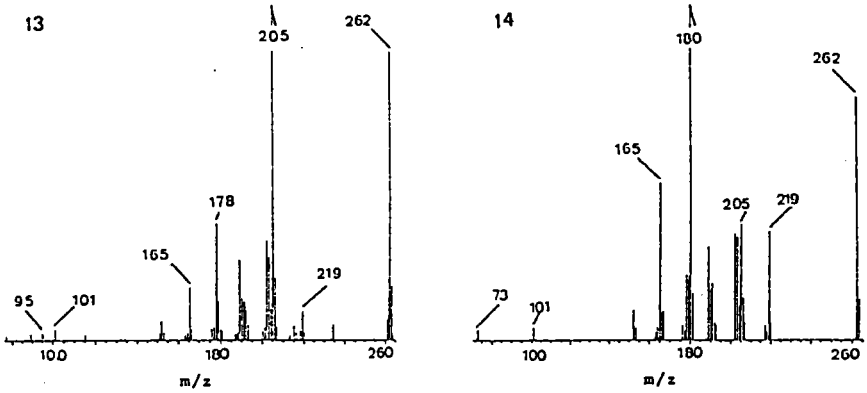


Figure 3
Mass spectra of the benzo(a)pyrene derivatives. T numbers 1–14 refer to the different peaks in Figure 2.

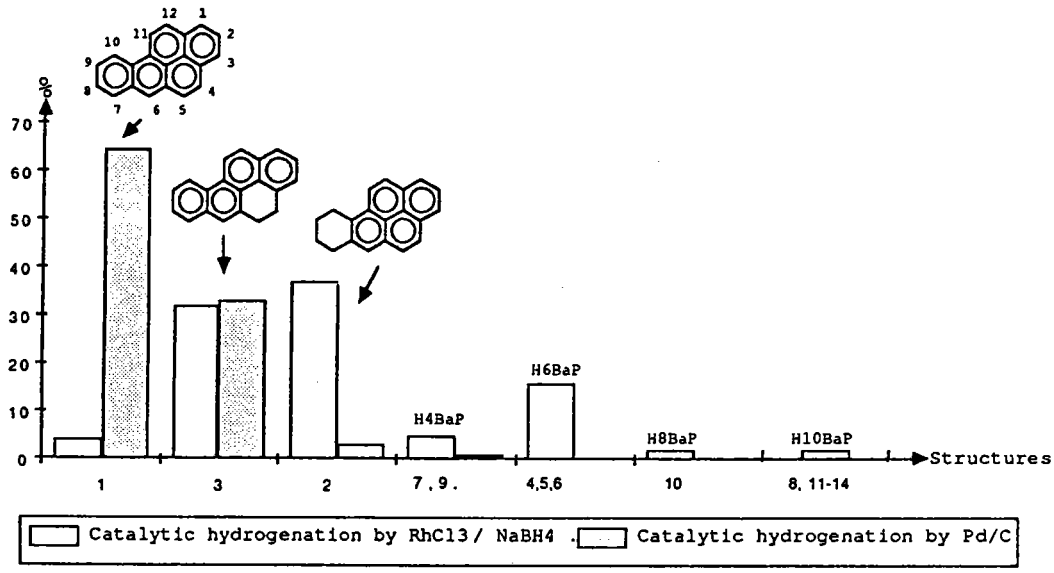


Figure 4
Comparative mass balances of the benzo(a)pyrene hydrogenation by $RhCl_3/NaBH_4$ and Pd/charcoal. H_4, H_6, H_8, $H_{10}BaP$ = tetra, hexa, octa and decahydrobenzo(a)pyrene. 1–14 correspond to the chromatographic peaks in Figure 2 and mass spectra in Figure 3.

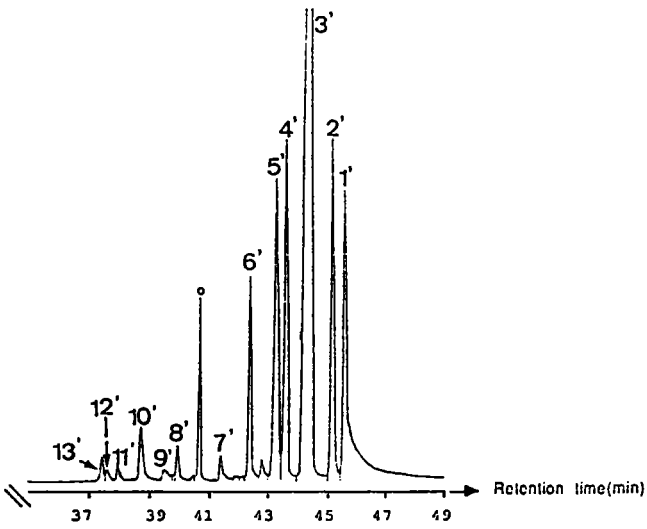


Figure 5
Gas capillary chromatogram of the hydrogenated benzo(e)pyrene by $RhCl_3/NaBH_4$. 1′ = Benzo(e)pyrene (BeP); 2′ = H_4BeP; 3′ = H_2BeP; 4′, 5′, 9′ = H_6BeP; 11′, 12′ = H_8BeP; 6′, 7′, 10′ = H_{10}BeP; 8′ = H_{14}BeP. With H_2–H_{14} = dihydro, tetrahydro, hexahydro, octahydro, decahydro, tetradecahydro. o = Dioctyl phthalate. 13′ = not identified.

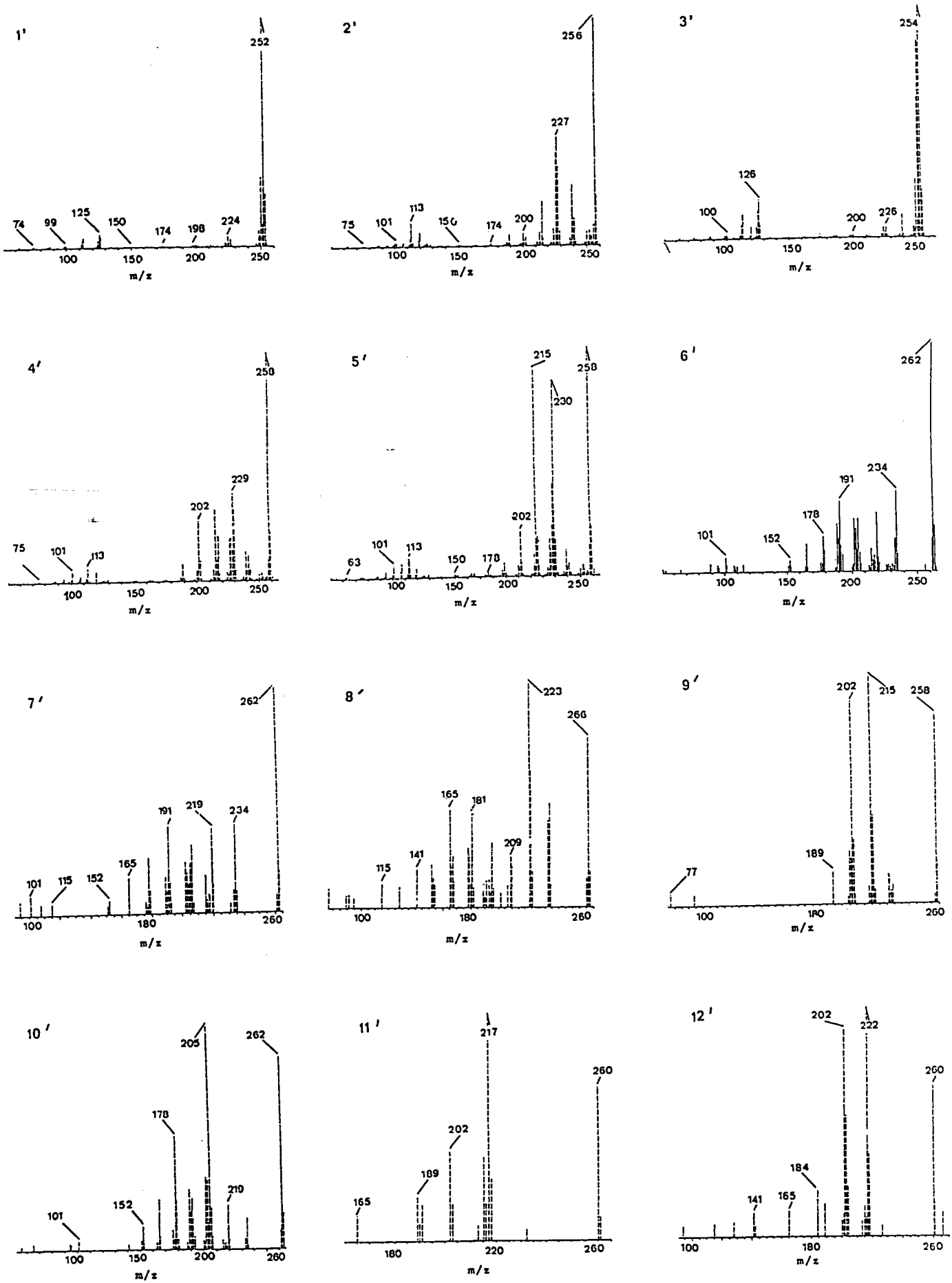


Figure 6
Mass spectra of the benzo(e) pyrene derivatives. The numbers 1'–14' refer to the different peaks in Figure 5.

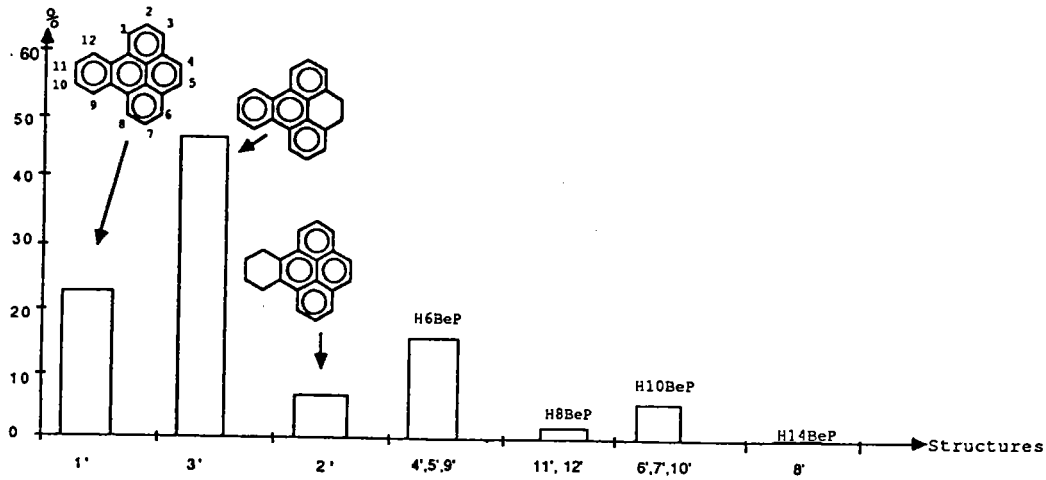


Figure 7
Mass balances of the catalytic hydrogenation of benzo(e)pyrene by $RhCl_3/NaBH_4$. H_6, H_8, H_{10}, $H_{14}BeP$ = hexa, octa, deca, tetradecahydrobenzo(e)pyrene. The numbers 1′–12′ correspond to the chromatographic peaks in Figure 5 and mass spectra in Figure 6.

T_2 subfractions (principally T_2^4). The T_3 fraction contains pure unreacted BaP.

The UV technique was used to determine the skeletal structure of the hydroaromatic compounds isolated by charge transfer chromatography followed by HPLC separation. Figure 10 shows the UV spectra of the different peaks obtained from hydrogenation of BeP ($RhCl_3/NaBH_4$) (Figure 8). The first spectrum corresponds to the unreacted BeP.

Spectra 2′, 3′ (HPLC peaks and mass spectra 2′, 3′) correspond respectively to 9, 10, 11, 12 tetrahydro BeP (of triphenylene) and 4,5 dihydro BeP (cf pyrene) [22]. The slight bathochromic shifts are due to the alkyl substituents. The spectra 4′, 5′ (HPLC peaks and mass spectra 4′, 5′) were identified as hexahydro derivatives (cf phenanthrene). The decahydro derivatives (HPLC peaks and mass spectra 6′, 7′, 10′) have spectra similar to naphthalene.

The UV spectra of the hydrogenated BaP (Pd/C) are shown in Figure 11. The spectra 1, 2, 3 correspond respectively to the unreacted BaP, to 7, 8, 9, 10 tetrahydro BaP (cf pyrene), and to 4,5 dihydro BaP (cf chrysene). Spectrum 7 corresponds to another isomeric BaP which has not been identified.

Conclusion

We have investigated the hydrogenation of benzo(a) and benzo(e)pyrenes using two modes of preparation: hydrogenation by $RhCl_3/NaBH_4$ and by Pd/Charcoal in a microautoclave. The absence of alkyl derivatives clearly indicates the absence of hydrocracking reactions. The behavior of the BaP and BeP is very different, depending on the catalysts. In case of the Pd/C catalyst, BeP is totally recovered whilst only 34 % of BaP was hydrogenated – giving mainly the 4,5 dihydroderivatives (32 %).

When $RhCl_3/NaBH_4$ was used the hydrogenation of both BeP and BaP gave the same hydrogenated species (decahydro, octahydro, hexahydro, tetrahydro and dihydro derivatives). Nevertheless a better yield of hydroaromatics was obtained from BaP (95 %) than from BeP (75 %).

Four instrumental techniques have been particularly useful for the exact structural assignment of the hydroaromatic derivatives: gas capillary chromatography alone or coupled to mass spectrometry, charge transfer chromatography on a picric acid column, and HPLC on amino bonded phase coupled to UV spectrophotometry. In contrast to the parent PAHs which predominantly yield molecular ions, hydroaromatics exhibit complex fragmentation patterns, making the direct identification of isomers difficult. Therefore the use of charge transfer chromatography on the picric acid column followed by HPLC on the amino bonded phase with UV detection is complementary to the mass spectra analysis. With UV spectrophotometry providing the aromatic skeletal of the different compounds that are isolated by charge transfer and HPLC techniques specific identification is facilitated.

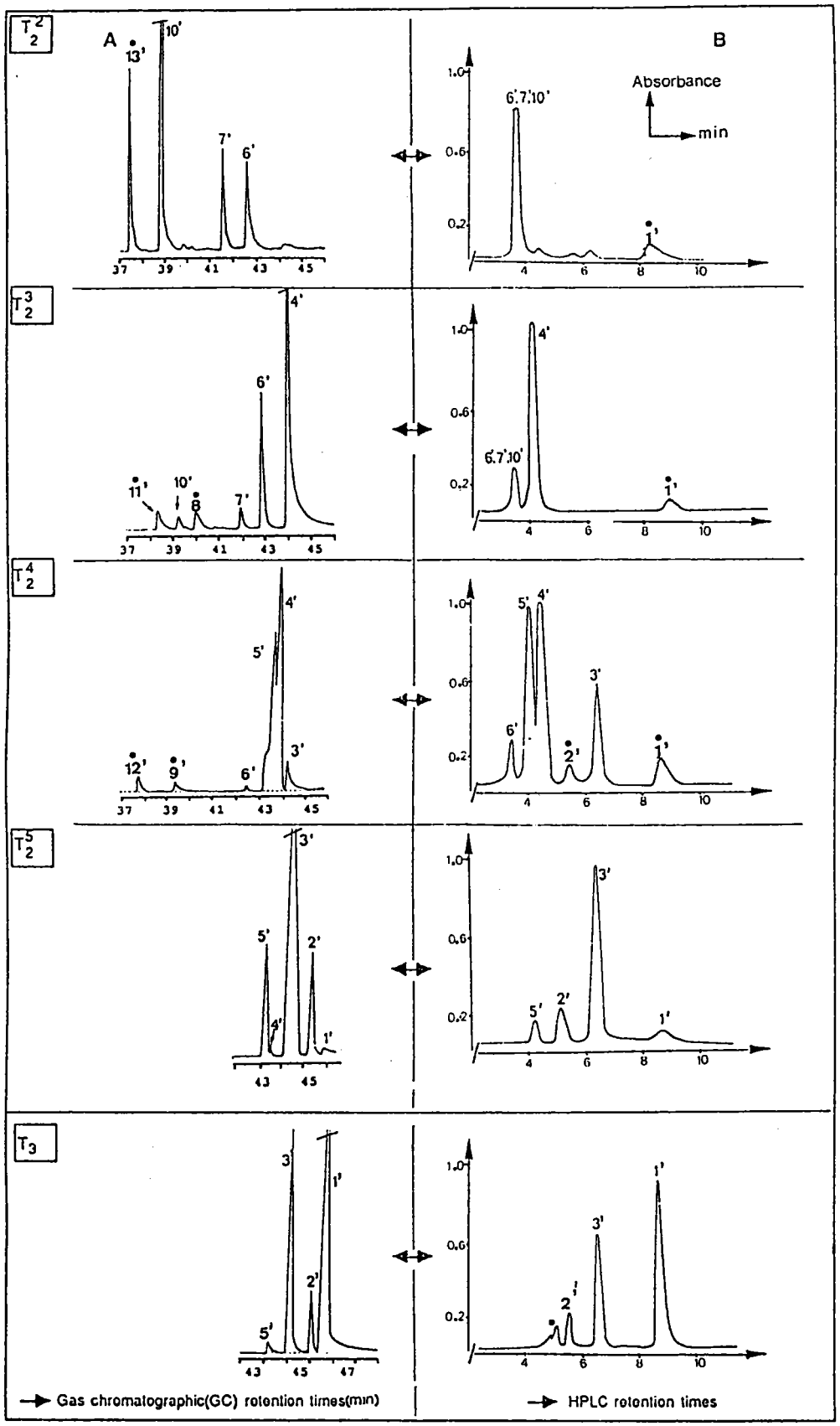


Figure 8

Gas capillary (A) and corresponding HPLC chromatograms (B) of the different subfractions (50 ml) eluted on the picric acid column (BeP hydrogenated with $RhCl_3/NaBH_4$). T2, T3 eluted respectively by hexane: dichloromethane (97:3) and (85:15). • = Structures detected only by GC or the HPLC method.

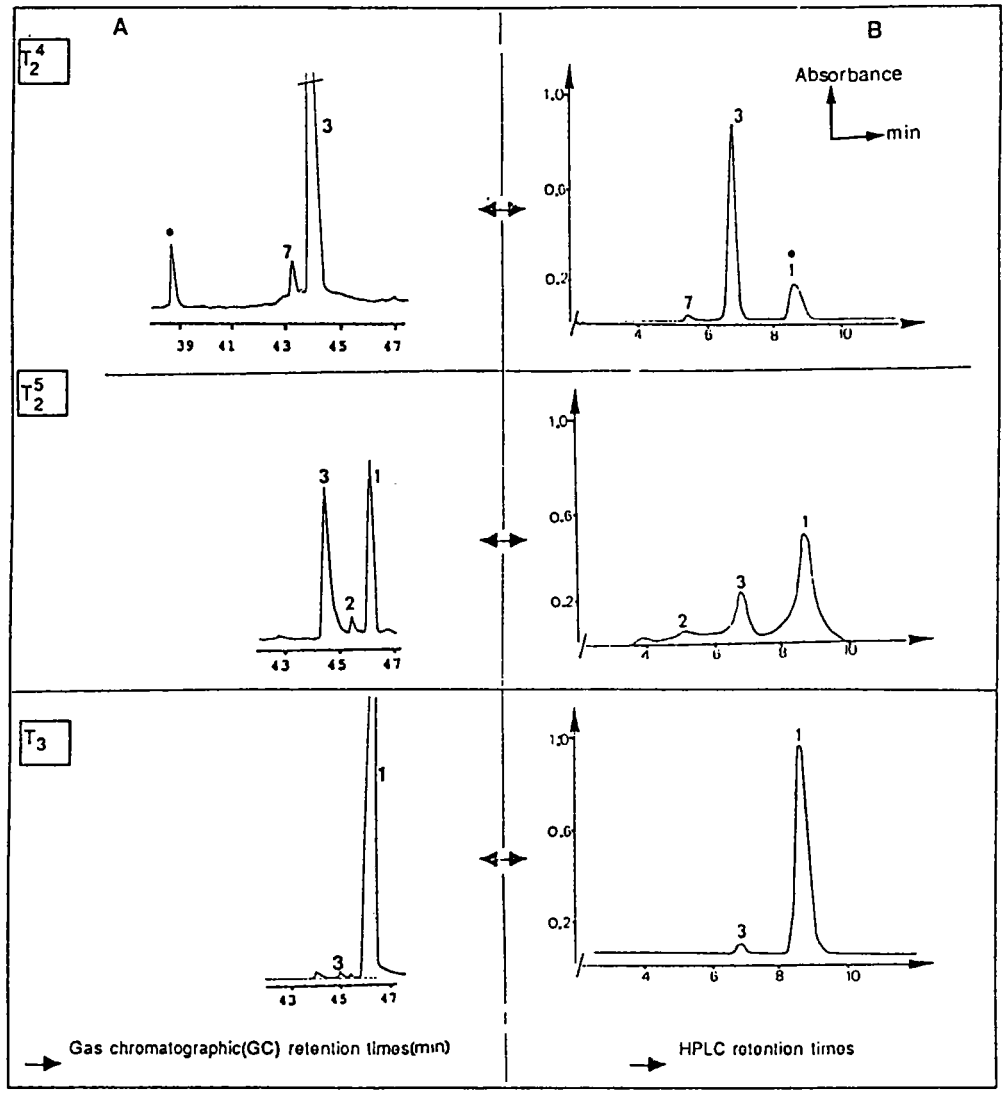


Figure 9

Gas capillary (A) and corresponding HPLC chromatograms (B) of the different subfractions (50 ml) eluted on the picric acid column (BaP hydrogenated with Pd/C). T2, T3 eluted respectively by hexane: dichloromethane (97:3) and (85:15). • = Structures detected only by GC or the HPLC method.

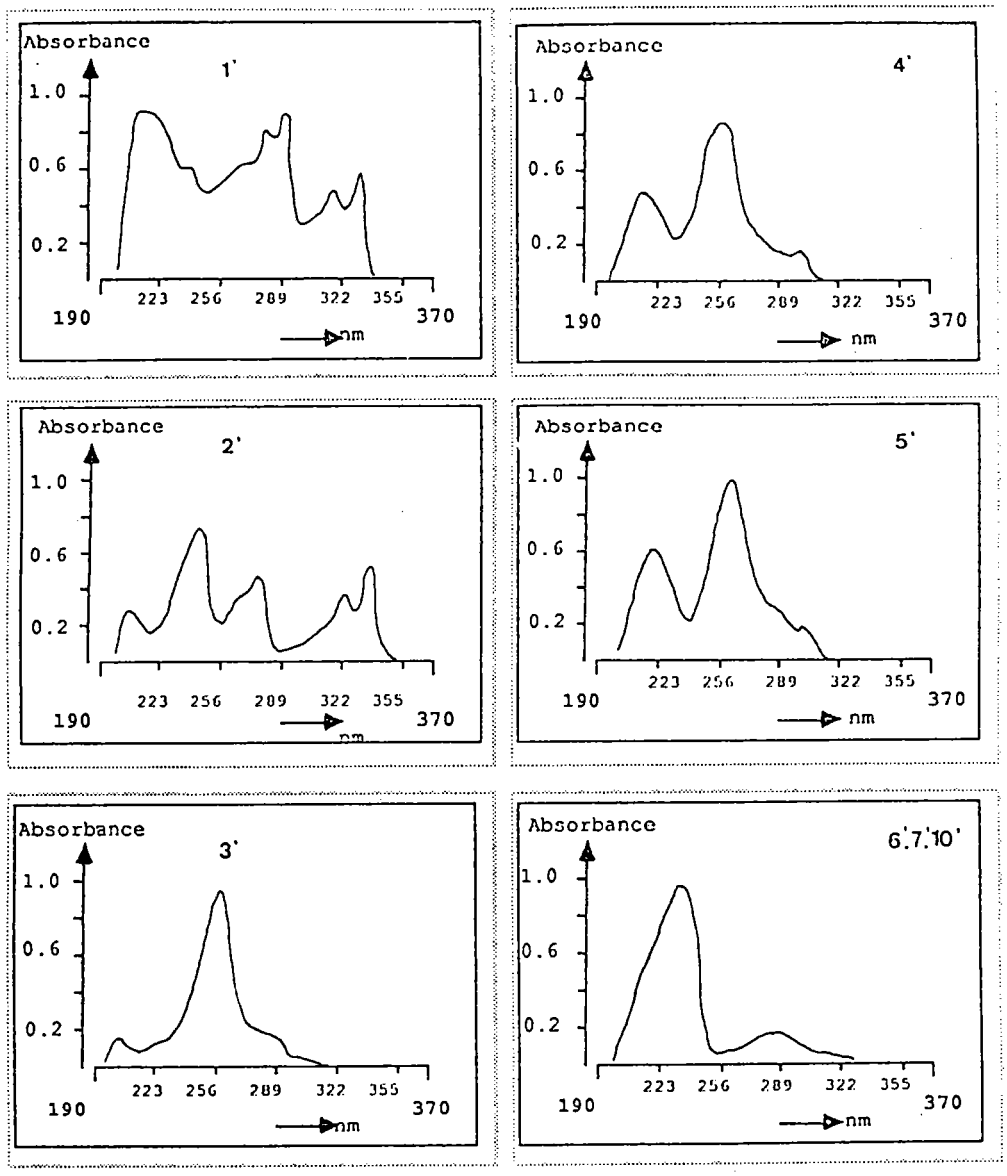


Figure 10

UV spectra of the different structures isolated by charge transfer chromatography followed by HPLC on amino bonded phase (BeP hydrogenated with $RhCl_3/NaBH_4$). Numbers refer to the chromatographic peaks in Figures 5 and 8.

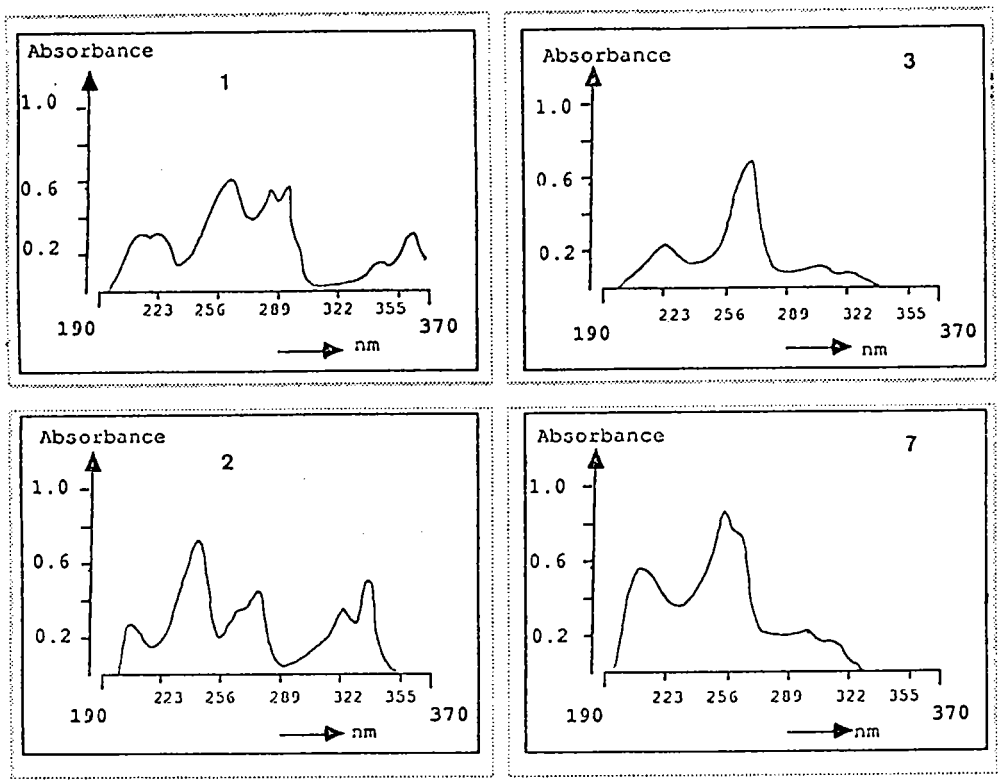


Figure 11
UV spectra of the different structures isolated by charge transfer chromatography followed by HPLC on amino bonded phase (BaP hydrogenated with Pd/C). Numbers refer to the chromatographic peaks in Figures 9 and 2B.

References

[1] *C. W. Curtis, F. N. Cassel*, Energy & Fuel. **2**, 1 (1988).
[2] *K. R. Brower, J. Pajak*, Energy & Fuel. **1**, 363 (1987).
[3] *H. Moritont, C. Ran Deng, H. Nagaishi, S. Shimomura, Y. Sanada, T. Chiba*, Energy & Fuel. **2**, 529 (1988).
[4] *D. C. Cronauer, D. M. Jewell, Y. T. Shah, R. J. Modl, K. S. Seshadri*, Ind. Eng. Chem. Fundam, **4**, 368 (1979).
[5] *B. Fixary, P. Le Perchec*, Fuel, **68**, 218 (1989).
[6] *I. P. Fisher, M. F. Wilson*, Energy & Fuel, **2**, 548 (1988).
[7] *R. Malhotra, D. F. McMillen, D. S. Tse, A. St. John*, Energy & Fuel, **3**, 465 (1989).
[8] *S. Ohe, H. Itoh, M. Makabe, K. Ouchi*, Fuel. **64**, 902 (1985).
[9] *S. C. Shin, R. M. Baldwin, R. L. Miller*, Energy & Fuel. **3**, 71 (1989).
[10] *R. C. Neavel*, Fuel. **55**, 237 (1976).
[11] *T. J. Wozniak, R. A. Hites*, Anal. Chem. **55**, 1761 (1983).
[12] *T. J. Wozniak, R. A. Hites*, Anal. Chem. **57**, 1320 (1985).
[13] *M. Diack, R. Gruber, D. Cagniant, H. Charcosset, R. Bacaud*, Second Int. Symposium on Coal Science 1989. Rolduc, The Netherlands. Fuel Process. Technol. 24,151 (1990)
[14] *P. Cleon, M. C. Fouchere, D. Cagniant*, Chromatographia. **18**, 190 (1984).
[15] *P. P. Fu, R. G. Harvey*, Tetrahedron letters. **5**, 415 (1977).
[16] *P. P. Fu, H. M. Lee, R. G. Harvey*, Tetrahedron letters. **6**, 551 (1978).
[17] *W. Lijinsky, L. Zechmeister*, J. Am. Chem. Soc. **75**, 5495 (1953).
[18] *P. P. Fu, H. M. Lee, H. G. Harvey*, J. Org. Chem. **45**, 2797 (1980).
[19] *M. Alula, M. Diack, R. Gruber, G. Kirsch, J. C. Wilhelm, D. Cagniant*, Fuel. **68**, 1330 (1989).
[20] *A. Pullman, B. Pullman*, "La cancérisation par les substances chimiques et la structure moléculaire", Masson, Paris (1955).
[21] *A. Foucault, R. Rosset*, Analusis. **17**, 485 (1989).
[22] *R. A. Friedel, O. Milton*, Ultraviolet spectra of aromatic compounds. John Wiley & Sons, Inc, New York (1951).

Received: March 13, 1990
Accepted: March 21, 1990
B

Liste des tableaux

Tableaux	Pages	Titres
1	6	Evolution des % C,H,O,N du bois à l'anthracite
2	6	Evolution des rapports H/C du charbon au pétrole
3	16	Comparaison des résultats d'essais d'hydroliquéfaction d'un charbon bitumineux en présence et en absence de solvant.
4	20	Influence de la catalyse sur la nature des produits d'hydroliquéfaction.
5	29	Etude comparée de différentes configurations de procédés d'hydroliquéfaction.
6	40	Différents protocoles d'extraction aux solvants sélectifs.
7	42	Différentes techniques chromatographiques
8	44	Exemples de protocoles de fractionnement chromatographiques (SESC, SARA)
9	45	Les différents protocoles expérimentaux de l'extrographie.
10	53	Résultats comparatifs des index de rétention d'hydrocarbures aromatiques en HPLC phase normale et phase inverse.
11	54	Résultats comparatifs de la selectivité de différentes phases normales pour la séparation d'hydrocarbures polycycliques aromatiques.
12	63	Principaux agents complexants
13	68	Diverses méthodes de caractérisation des liquéfiats.
14	77	Caractéristiques analytiques du charbon.
15	80	Caractérisation des essais d'hydroliquéfaction.
16	89	Table d'identification (attribution) des structures de l'essai à blanc.
17	104	Bilan pondéral de l'extrographie.
18	106	Bilan pondéral de la sonication.
19	128	Facteurs de capacité des produits modèles.
20	136	Bilan des séparation par HPLC-NH2 semi-préparative.
21	139	Résultats de la paramétrisation.
22	143	Séparation du mélange d'hydrocarbures.
23	145	Résultats de l'analyse de la fraction T2 de l'huile anthracénique.

24	147	Bilans de la séparation des hydroliquéfiats par complexation acide picrique.
25	161	Evaluation de l'activité catalytique selon les différents critères.

Liste des figures

Figures	Pages	Titres
1	4	Acroissement annuel de la consommation d'énergie par grandes régions.
2	5	Processus de formation du charbon.
3	9	Modèle hydroaromatique de Wiser.
4	9	Modèle de Schinn (tenant compte du concept de phase mobile).
5	10	Traitements valorisants des charbons.
6	12	Hydroliquéfaction du charbon.
7	23	Procédé "NEDOL".
8a,b	27	Exemples de Procédés d'hydroliquéfaction à deux étapes.
9	28	Influence du catalyseur dans le processus d'hydroliquéfaction à deux étapes.
10	41	Définition des fractions Huiles, Asphaltènes et Préasphaltène.
11	51	Schéma de principe de la chromatographie liquide haute performance (HPLC) en phase normale et en phase inverse.
12	55	Schéma de principe de la GPC.
13	57	Elution caractéristique de quelques composés modèles en GPC.
14	65	Principe de la complexation par transfert de charge sur acide picrique.
15	78	Caractérisation des différents procédés d'hydroliquéfaction testés.
16	83	Analyse du distillat de l'échantillon n° 2 par couplage Spectrométrie de masse/Chromatographie capillaire (GC/MS).
17	84	Organigramme général.
18	87	Pofil chromatographique de l'essai à blanc.
19(a,b)	88	Chromatogramme "éclaté" de l'essai à blanc.
20i	91	Spectres typiques (M = 254).
20j	92	Spectres typiques (M = 268).
20k	93	Spectres typiques (M = 272, M = 274).
20l	94	Spectres typiques (M = 282).
20m	95	Spectres typiques (M = 286).
20n	95	Spectres typiques (M = 288).

21	101	Histogramme de distribution des masses de l'extrographie d'un hydroliquéfiat.
22	102	Résultats de la séparation d'un échantillon d'hydroliquéfiat par extrographie.
23	103	A : Influence de l'absorbant. B : Application de l'extrographie (influence de la température sur le processus d'hydroliquéfaction).
24	104	Histogramme de distribution des masses de l'extrographie.
25	106	Histogramme de distribution des masses de la sonication.
26	107	Histogramme de distribution des sommes (HS+TS) et (F1+F2).
27	110	Chromatogrammes sur colonne capillaire des fractions huiles (HS).
28	112	Répartition des fractions HS en classes de composés en fonction des zones d'index.
29	114	Profil chromatographique de l'essai n°2 en analyse par chromatographie capillaire couplée à la spectrométrie de masse.
30	115	Résultats du couplage chromatographie capillaire/ spectrométrie de masse (essai n°2).
31	118	Répartition corrigée en classes de composés en fonction des zones d'index.
32	121	Elution comparée des fractions huiles, asphaltènes et préasphaltènes en HPLC par perméation de gel.
33	121	Comparaison des différentes fractions huiles, asphaltènes et préasphaltènes en HPLC par perméation de gel.
34	126	Organigramme de la séparation des fractions F1 d'extrographie par HPLC sur lichrosorb NH_2 au stade semi-préparatif.
35	126	Chromatogramme typique HPLC-NH2 (mode semi-préparatif).
36	128	Chromatogrammes typiques des fractions A2 et A3 en HPLC-NH2 (mode semi-préparatif).
37a	130	Chromatogrammes (GC/CC) des fractions Ao.
37b	131	Chromatogrammes (GC/CC) des fractions A1.
37c	132	Chromatogrammes (GC/CC) des fractions A2.
38	133	Spectres IR des fractions Ao, A1, et A2.

39	135	Résultats de l'analyse par GC/MS des fractions A1 et A2.
40	137	Spectres IR des fractions A3.
41	138	Spectres RMN ^{1}H des fractions A3.
42	142	Protocole général de la séparation par complexation sur colonne d'acide picrique.
43	144	Chromatogramme (GC/CC) de la fraction T2 de l'huile anthracénique hydrogénée.
44	149	Chromatogrammes (GC/CC) des fractions T2.
45	150	Résultats de l'analyse des fractions T2 et T3.
46	152	Histogramme de distribution des composés hydroaromatiques.

Résumé

Le développement des procédés d'hydroliquéfaction dans la perspective d'une valorisation à plus ou moins long terme **est lié à la mise au point de catalyseurs performants** assurant l'obtention de produits de qualité, à moindre coût d'investissement technologique. **Il se pose donc le problème de l'évaluation de leur activité.**

Notre objectif a donc été **la mise au point de méthodes analytiques, permettant** de selectionner **un certain nombre de critères d'évaluation de l'activité catalytique** en hydroliquéfaction.**Cinq critères** mettant en jeu un certain nombre de protocoles analytiques ont été considérés.

Critère n°1 : **Bilans pondéraux** (Extrographie-Sonication). Ils donnent les bilans de conversion globaux et une distribution en familles des composés en fonction de leur solubilité dans les solvants considérés.

Critère n°2 : Identification structurale et **distribution en classes de composés en fonction des zones d'indexe** (Chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire (GC/CC), couplée ou non à la spectrometrie de masse).

Critère n°3 : **répartition des composés en fonction de la taille moléculaire** (Chromatographie par perméation de gel (GPC)

Critère n°4 : Fractionnement secondaire en **classes de composés en fonction du nombre de noyaux aromatiques** (analyse par chromatographie liquide haute performance sur phase aminosilane (HPLC-NH_2)). **Détermination de paramètres structuraux** (RMN ^1H) **et évaluation des pourcentages d'hétéroatomes résiduels.**

Critère n°5 : **Evaluation qualitative et quantitative des dérivés hydroaromatiques** contenus dans les liquéfiats (Chromatographie par transfert de charge (CTC) sur colonne d'acide picrique).

Le choix parmi ces cinq critères sera guidé par la notion de performance des protocoles utilisés et de la qualité recherchée pour les produits obtenus.

Les résultats sont discutés du point de vue, soit de la valeur d'usage des critères, soit de l'efficacité des méthodes analytiques mises en jeu.

Abstract

Development of coal hydroliquefaction processes, in the future , **depends on the obtention of efficient catalysts**, ensuring high-grade products at lower investment coast.

So the evaluation of the catalysts efficiency is an important point.

In this outlook, **the aim** of our work **is to carry out analytical protocoles** and to select suitable criterions **for the characterization of the catalyst's efficiency** according toward a precise quality of hydroliquefaction products.

Five criterions based on several analytical procedures , were established :

Criterion n°1 : **mass balance** from Extrography and Sonication, gives the conversion yields and classifying the compounds in families according to their solubility in a set of solvents.

Criterion n°2 : structural identification and **classification** of the compounds **according to retention index zones** obtained by gas chromatography on capillary column (GC/CC), coupled or not with mass spectrometry (GC/MS).

Criterion n°3 : classification according to the molecular size using size exclusion chromatography (SEC).

Criterion n°4 : **Fractionnation** by high performance liquid chromatography **on amino bonded phase** in : saturates, aromatics and polar compounds - **Evaluation of heteroatomic containing structures..**

Critère n°5 : **qualitative and quantitative evaluation of hydroaromatic structures by charge transfer complexation** chromatography.

The efficiency of the analytical methods and the quality required for the products will direct the choice among these criterions.

the results are discussed in terms of analytical methods efficiency and of correlation between catalysts activity and nature of products.

Mots clefs-Key Words. - **Hydroliquéfaction - Analyse - Extrographie - Sonication** - chromatographie Gazeuse sur colonne capillaire (**GC/CC**) - couplage Chromatographie gazeuse/spectrométrie de masse (**GC/MS**) - chromatographie par perméation de gel (**GPC**) - Chromatographie liquide haute performance sur phase greffée aminosilane (**HPLC-NH_2**) - **Chromatographie par complexe de transfert de charge** (**CTC**).

spectroscopies : **IR, RMN ^1H.**