



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THESE

PRESENTEE A L'UNIVERSITE DE METZ
POUR L'OBTENTION DU GRADE DE

DOCTEUR

DE L'UNIVERSITE DE METZ
mention chimie, chimie-physique

par

MICHEL SWISTEK

CARACTERISATION ET VALORISATION DE RESIDUS HYDROCARBONES LOURDS CHARBONNIERS ET PETROLIERS

soutenu le 10 février 1992

COMMISSION D'EXAMEN :

Mme

J. WOLSZCZAK : Maître de conférence, Université de CRACOVIE

Mrs

J. P. AUNE : Professeur, Université d'AIX-MARSEILLE (rapporteur)

G. DJEGA-MARIADASSOU : Professeur, Université de PARIS VI (rapporteur)

B. FIXARI : Chargé de recherche, CNRS VERNAISON

P. C. GRAVELLE : Directeur-adjoint du PIRSEM

J. F. MULLER : Professeur, Université de METZ

J. V. WEBER : Maître de conférence, Université de METZ
(directeur de thèse)

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

A. ORIGINE DES RESIDUS LOURDS ET LEURS UTILISATIONS

1) <i>LES RESIDUS LOURDS CHARBONNIERS</i>	16
1.1. Qu'est ce que le charbon ?	
1.2. Utilisation du charbon - Les résidus lourds charbonniers	
1.3. Utilisations des brais	
2) <i>LES RESIDUS LOURDS PETROLIERS</i>	25
2.1. Origine du pétrole	
2.2. Le raffinage du pétrole	
2.3. Les procédés de conversion - Les résidus lourds pétroliers	
2.4. Utilisations des résidus lourds pétroliers	
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	31

B. LES TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES PRODUITS LOURDS CHARBONNIERS ET PETROLIERS

1) <i>LES SPECIFICATIONS INDUSTRIELLES</i>	32
1.1. Le point de ramollissement	
1.2. Le taux de cendres	
1.3. Le carbone fixe	
1.4. La distillation	
1.5. La densité	
1.6. La mouillabilité	
1.7. La viscosité	
1.8. L'analyse élémentaire	
1.9. Le dosage de la fonction hydroxyle	

- 1.10. L'extraction aux solvants sélectifs
- 1.11. Les tests mécaniques pour des usages spécifiques des brais

2) CARACTERISATION ET ANALYSE DES RESIDUS LOURDS.....4 4

2.1. Fractionnement des résidus

- α) Les extractions
- β) Les méthodes chromatographiques

2.2. Etude structurale des fractions

- α) Les méthodes chromatographiques
- β) Les méthodes spectroscopiques
- γ) Les analyses thermiques et physicochimiques

3) MODELISATION DES RESIDUS ET DE LEURS FRACTIONS.....6 8

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....7 0

CHAPITRE II : L'EXTROGRAPHIE OUTIL DE FRACTIONNEMENT DES RESIDUS LOURDS

A) MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA TECHNIQUE D'EXTROGRAPHIE.....8 1

B) ETUDE DE DEUX BRAIS CHARBONNIERS B1 ET B2.....8 8

1) ORIGINES DES BRAIS.....8 8

2) CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES BRAIS.....9 0

3) EXTRACTIONS AUX SOLVANTS SELECTIFS.....9 0

4) FRACTIONNEMENT PAR EXTROGRAPHIE.....9 1

5) CARACTERISATIONS DES FRACTIONS D'EXTROGRAPHIE.....9 3

5.1. Analyses élémentaires des fractions

5.2. Masse moyenne en nombre des fractions

5.3. La chromatographie par perméation de gel	
5.4. La résonance magnétique nucléaire	
5.5. La chromatographie gazeuse sur colonne capillaire de la fraction F1 du brai B2	
5.6. La chromatographie gazeuse sur colonne capillaire de la fraction F1 du brai B1	
5.7. Caractérisation par Infra Rouge à Transformée de Fourier	
6) DISCUSSION GENERALE.....	109
6.1. Les différences	
6.2. Les points communs	
7) CONCLUSIONS.....	111
C) ETUDE DE 4 RESIDUS PETROLIERS B3, B4, B5 ET B6.....	112
1) ORIGINES DES BRAIS.....	113
2) LES CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES RESIDUS.....	114
2.1. La masse moyenne en nombre	
2.2. Analyses élémentaires et propriétés physico chimiques des résidus	
2.3. RMN ¹ H des résidus B3, B4, B5 et B6.	
2.4. Conclusions	
3) LES CARACTERISTIQUES CHIMIQUES DES RESIDUS.....	120
3.1. La chromatographie SARA	
3.2. L'extrographie	
3.3. Analyses des fractions d'extrographie	
3.4. L'extraction supercritique	
3.5. Analyses des extraits supercritiques	
4) DISCUSSION GENERALE.....	140
5) CONCLUSIONS.....	142

D) ETUDE D'UNE HUILE ANTHRACENIQUE.....	144
1) CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE SUR COLONNE CAPILLAIRE DE L'HUILE B7.....	145
2) FRACTIONNEMENT PAR EXTROGRAPHIE.....	145
3) CARACTERISATION DES FRACTIONS D'EXTROGRAPHIE.....	146
3.1. Analyses élémentaires et masses moyennes en nombre	
3.2. Chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire de la fraction F1	
3.3. RMN ¹ H des fractions d'extrographie	
4) CONCLUSIONS.....	149
E) MISE AU POINT DE NOUVELLES CONDITIONS OPERATOIRES POUR L'EXTROGRAPHIE.....	151
1) OPTIMISATION DES VOLUMES DE SOLVANTS.....	152
2) RESULTATS.....	153
3) ANALYSE ET CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUES DES SOUS FRACTIONS.....	156
3.1. La chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire couplée à la spectrométrie de masse des sous fractions F1 ₁ , F1 ₁₀ , F1 ₂₀ et F1 ₃₀	
3.2. Analyses élémentaires des sous fractions	
3.3. RMN ¹ H des sous fractions F1 ₁ , F1 ₁₀ , F1 ₂ , F1 ₁₂	
3.4. Spectroscopie infra rouge de quelques sous fractions	
3.5. Chromatographie sur couche mince des sous fractions F1 ₂ , F1 ₆ , F1 ₃₃ , F1 ₄₉ , F1 ₄ , F1 ₁₁ , F1 ₁₇ , F1 ₂₄ , FV ₇ , FV ₁₂ et FV ₂₄	
4) CONCLUSIONS.....	169
5) EXERCICE INTERLABORATOIRE.....	170

- 5.1. Comparaison des deux extrographie faites à METZ
- 5.2. Comparaison avec l'extrographie faites à SARAGOSSE
- 5.3. Caractérisations des fractions

6) **CONCLUSIONS**.....176

F) EVALUATION DES NOUVELLES CONDITIONS OPERATOIRES.....177

1) **ORIGINES DES PRODUITS ETUDIES**.....177

2) **FRACTIONNEMENT PAR EXTROGRAPHIE**.....177

3) **FRACTIONNEMENT DES BRAIS PAR EXTRACTION SEQUENTIELLE AU SOXHLET**.....178

4) **CARACTERISATIONS DES FRACTIONS**.....180

4.1. RMN ¹H

4.2. Analyses élémentaires

4.3. Spectroscopie infra rouge

5) **CONCLUSIONS**.....189

G) CONCLUSIONS..... 191

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....193

CHAPITRE III : COMPORTEMENT THERMIQUE DES RESIDUS LOURDS

A) INTRODUCTION - RAPPELS.....194

B) ATG DES BRAIS, DE LEURS FRACTIONS D'EXTROGRAPHIE ET DE LEURS SOUS FRACTIONS.....200

1) ATG DES BRAIS.....	202
2) ATG DES FRACTIONS DE SOXHLET ET D'EXTROGRAPHIE.....	203
3) ETUDE DES INTERACTIONS - LES MASSES RESIDUELLES A 950°C	
4) ATG DES SOUS FRACTIONS D'EXTROGRAPHIE DE BRAI B1.....	207

C) L'ANALYSE PYRO OXYDANTE DES BRAIS (B1 A B6) ET DES FRACTIONS D'EXTROGRAPHIE DU BRAI B1.....209

1) APO DES BRAIS..... 210

1. 1. Comparaison B1 - B2

1. 2. Comparaison des résidus pétroliers B3 à B6

2) APO DES FRACTIONS D'EXTROGRAPHIE..... 214

D) REACTIVITE THERMIQUE DES BRAIS B1 ET B2.....215

E) CONCLUSIONS.....218

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....227

CHAPITRE IV : CARACTERISATION DES RESIDUS LOURDS

A) INTRODUCTION.....231

B) FRACTIONNEMENT DES BRAIS PAR CHROMATOGRAPHIE

1) ANALYSE EN SATURES, AROMATIQUES ET POLAIRES (SARA OU

SAPA).....	232
2) FRACTIONNEMENT PAR EXTROGRAPHIE.....	234
C) LES ANALYSES THERMIQUES ET SPECTROSCOPIQUES	
1) L'ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG).....	235
2) L'ANALYSE PYRO OXYDANTE.....	236
3) METHODES SPECTROSCOPIQUES ET ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES	
D) EVALUATION DES TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES BRAIS - DISCUSSION	
1) CARACTERISATION DES BRAIS SELON LEURS ORIGINES - CORRELATION DES VARIABLES.....	240
1. 1. Résultats de l'ACP	
1. 2. Evaluation des techniques chromatographiques	
1. 3. Corrélations analyses thermiques - autres variables caractéristiques	
2) CONCLUSIONS.....	246
E) L'APPROCHE GLOBALE.....	
1) METHODOLOGIE.....	249
2) CONFIRMATION DES PREVISIONS.....	251
3) TEST DE COPYROLYSE DES RESIDUS B3 A B6.....	252

4) CONCLUSIONS.....	255
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	256
CONCLUSION GENERALE.....	258
ANNEXES.....	231
LISTE DES TABLEAUX.....	281
LISTE DES FIGURES.....	287

NUMEROTATION DES RESIDUS LOURDS ETUDIES DANS CE TRAVAIL

	ORIGINE	%C	%H	%N	%O	%S	Mn
B1	Brai haute température	87,95	3,5	0,96	0,91	0,7	850
B2	Brai haute température	91,4	4,56	1,24	nd	nd	710
B3	Résidu pétrolier	84,5	8,4	1	1,89	4,5	885
B4	Résidu pétrolier	84,5	8	1,18	1,17	5,6	1266
B5	Résidu pétrolier	81,5	9,2	1,2	1,21	7,6	2000
B6	Résidu pétrolier	88	6	0,5	1,5	5,2	700
B7	Huile anthracénique	91,3	5,9	1,35	1,5	0,6	190
B8	Résidu d'hydrogénation du charbon	90,1	5,14	1,66	2,59	1,15	nd
B9	Résidu pétrolier	91,1	5,4	0,19	0,53	2,43	430
B10	Brai basse température	83,62	7,74	0,91	5,65	0,49	310
B11	Brai basse température	85,32	7,22	1,18	5,07	0,92	380
B12	Brai basse température	77,06	10,85	0,83	7,81	1,69	315
B13	Résidu charbonnier	84,32	6,12	1,79	6,69	0,52	265
B14	Résidu charbonnier	84,97	6,57	1,76	5,87	0,49	460
B15	Brai haute température	91,92	4,67	1,22	1,62	0,84	435
B16	Brai haute température	93,03	4,21	1,06	0,83	0,56	500
B17	Brai haute température	91,11	4,59	0,83	1,92	0,31	315
B18	Résidu pétrolier	92,16	6,07	0,48	1,32	0,3	510
B19	Résidu pétrolier	89,85	7,24	0,05	0,81	2,14	248
B20	Résidu pétrolier	91,37	5,6	0,16	2,29	0,01	500
B21	Huile anthracénique	91	5,76	0,96	1,91	0,65	203
B22	Huile anthracénique hydrogénée	90,58	7,16	0,79	1,42	0,1	208
B23	Huile chrysénique	90,55	7,56	0,55	0,65	0,02	225
B24	Huile chrysénique hydrogénée	92,43	5,45	1,03	0,39	0,79	235

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE 1 : Norme iso de détermination des QI

ANNEXE 2 : La chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire

ANNEXE 3 : Les analyses élémentaires

ANNEXE 4 : La masse moyenne en nombre

ANNEXE 5 : La chromatographie supercritique

ANNEXE 6 : L'extraction aux fluides supercritiques

ANNEXE 7 : L'analyse pyro oxydante

ANNEXE 8 : La chromatographie capillaire couplée à la spectrométrie de masse

ANNEXE 9 : L'extraction au solvant sélectif par sonication

ANNEXE 10 : La chromatographie par perméation de gel

ANNEXE 11 : La chromatographie sur couche mince

ANNEXE 12 : La chromatographie liquide haute pression

ANNEXE 13 : La chromatographie SARA

ANNEXE 14 : Histogramme de la texture optique des cokes obtenus à partir de la carbonisation des résidus B3, B4, B5 et B6

ANNEXE 15 : Composition macérale du charbon de Merlebach

ANNEXE 16 : Histogramme de la texture optique des cokes obtenus à partir de la carbonisation des 5 pâtes à cokes

LISTE DES ABREVIATIONS

ATD = Analyse Thermique Différentielle

ATG = Analyse ThermoGravimétrique

CCM = Chromatographie sur Couche Mince

CE = Chromatographie d'Exclusion

CLHP = Chromatographie Liquide Haute Pression

CPG = Chromatographie en Phase Gazeuse

CPG/HT = Chromatographie en Phase Gazeuse Haute Température

CSC = Chromatographie SuperCritique

DSC = analyse calorimétrique différentielle (Differential Scanning Calorimetry)

FID = détecteur à ionisation de flamme (Flam Ionisation Détector)

IR = Infra Rouge

IRTF = Infra Rouge à Transformée de Fourier

Mn = Masse moyenne en Nombre

MS = Spectrométrie de Masse

RMN = Résonance Magnétique Nucléaire

RPE = Résonance Paramagnétique Electronique

UV = Ultra Violet

AVANT PROPOS

Ce travail est consacré à l'étude, à la caractérisation et à la valorisation de résidus lourds charbonniers et pétroliers.

Il a été réalisé dans le cadre du Programme International de Collaboration Scientifique (PICS) Franco-Polonais du PIRSEM (CNRS).

Les recherches ont donc été menées en collaboration avec l'Université des mines et de la technologie de CRACOVIE (Dr. J. WOLSZCZAK) et l'institut de carbochimie de la PAN de GLIWICE (Dr. A. KRZTON) dans le sous programme "Caractérisation et valorisation de résidus lourds charbonniers et pétroliers" du PICS.

L'évaluation et le développement de méthodes d'analyses des brais charbonniers ont été faits en collaboration avec les laboratoires du CSIC de SARAGOSSE (Dr. V. CEBOLLA) et d'OVIEDO (Dr. R. MENENDEZ) et A. KRZTON (PAN GLIWICE).

La valorisation de produits pétroliers a été étudiée dans le cadre d'un contrat de recherche avec la société TOTAL, en collaboration avec le Centre de Pyrolyse de Marienau.

Les brais charbonniers français ont été fournis par la société ATOCHEM (division Houille, Goudrons et Dérivés).

INTRODUCTION

INTRODUCTION GENERALE

Les résidus lourds hydrocarbonés issus des industries charbonnières et pétrolières (et que l'on appelle brais, par abus de langage, malgré leurs origines variées) ont une importance considérable en raison de leurs nombreuses applications industrielles, allant de la fabrication de composites carbone-carbone pour l'aéronautique jusqu'à l'utilisation comme simples combustibles dans les centrales thermiques produisant de l'électricité. Or plusieurs paramètres font que ces résidus lourds ont des propriétés variables et spécifiques:

- l'origine et les matières premières fossiles de départ (charbon, pétrole);

- les procédés industriels de traitement de ces matières premières. En général, les différents procédés industriels utilisés et les modes d'obtentions des résidus sont inconnus pour l'utilisateur. De plus, des mélanges sont souvent faits pour obtenir des résidus à spécifications fixées. Il est donc extrêmement important de caractériser les résidus lourds par des techniques analytiques appropriées, et de déterminer les relations entre leurs compositions chimiques, leurs comportements thermiques et les propriétés des solides résultants, pour améliorer les différents procédés de valorisation des brais et proposer de nouvelles voies d'utilisations industrielles des résidus lourds. Ceci nous a conduit à évaluer et à développer des méthodes d'analyses adaptées, à étudier les mécanismes fondamentaux intervenants au cours des fractionnements et à préciser certaines relations entre propriétés physicochimiques et comportement thermique pour des brais charbonniers et pétroliers.

Les résidus lourds pétroliers, bien qu'ayant une composition chimique sensiblement différente, peuvent dans certains cas se substituer aux brais charbonniers. Il existe par conséquent, des voies de valorisation communes aux résidus lourds ex-charbon et ex-pétrole ce qui nous a conduit à étudier les possibilités d'utilisations industrielles de résidus lourds pétroliers par une méthode originale "l'approche globale". Cette méthode est basée sur l'étude multivariée d'un ensemble de caractéristiques classiques de produits charbonniers et

pétroliers de référence. Les résidus pétroliers, caractérisés par les mêmes méthodes, sont comparées aux produits de l'ensemble de référence ce qui permet de classer les produits et de proposer des applications appropriées.

Enfin, puisque généralement la plupart des applications industrielles des résidus lourds hydrocarbonés font appel à un moment donné à une étape thermique, il nous a paru intéressant de faire une étude plus détaillée du comportement thermique d'un certain nombre de brais. Cette partie de notre travail devrait nous permettre de mieux comprendre les réactions chimiques et les phénomènes physiques qui ont lieu au cours du traitement thermique d'un résidu lourd.

Le plan que nous avons adopté est le suivant:

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

A: Origine des résidus lourds - Utilisation industrielle

B: Les techniques de caractérisation des résidus lourds

**CHAPITRE II : L'extrographie : un outil de fractionnement des résidus lourds
charbonniers et pétroliers**

CHAPITRE III : Le comportement thermique des résidus lourds

CHAPITRE IV : A) Caractérisation des résidus lourds

B) "L'approche globale"

CHAPITRE I

ETUDE

BIBLIOGRAPHIQUE

Références bibliographiques

- Origines des résidus lourds et utilisations industrielles p31
- Les techniques de caractérisations des produits lourds charbonniers et pétroliers p70

A) ORIGINES DES RESIDUS LOURDS ET LEURS UTILISATIONS INDUSTRIELLES.

Les résidus lourds hydrocarbonés sont issus de procédés de transformation du charbon ou du pétrole (distillation des goudrons de cokéfaction, craquage catalytique ou thermique des résidus de distillation sous vide du pétrole...). Les voies de valorisations de ces résidus sont liées à leurs propriétés physicochimiques, elles mêmes fonctions de:

- leurs origines ;
- leurs compositions chimiques ;
- les procédés industriels dont ils sont issus.

Nous faisons, dans la suite, un bref rappel sur la formation du charbon et du pétrole, sur les principaux procédés de conversion de ces matières premières fossiles, sur les modes d'obtention des résidus lourds ainsi que leurs principales utilisations.

1) LES RESIDUS LOURDS CHARBONNIERS

1.1. Qu'est ce que le charbon ?

Le charbon résulte de la décomposition à la fois chimique, biochimique et physique de débris végétaux sous l'action conjointe de plusieurs facteurs : température, pression, humidité, bactéries, temps d'enfouissement. Ce processus a été amorcé il y a environ 350 millions d'années. A cette origine végétale, il faut ajouter la présence de matières minérales d'origines diverses (souvent improprement appelées cendres) :

- squelettes d'animaux ;
- sédiments déposés au cours de la formation ;

- minéraux constitutifs des tissus végétaux d'origines.

La figure 1 résume le processus de formation du charbon⁽¹⁾.

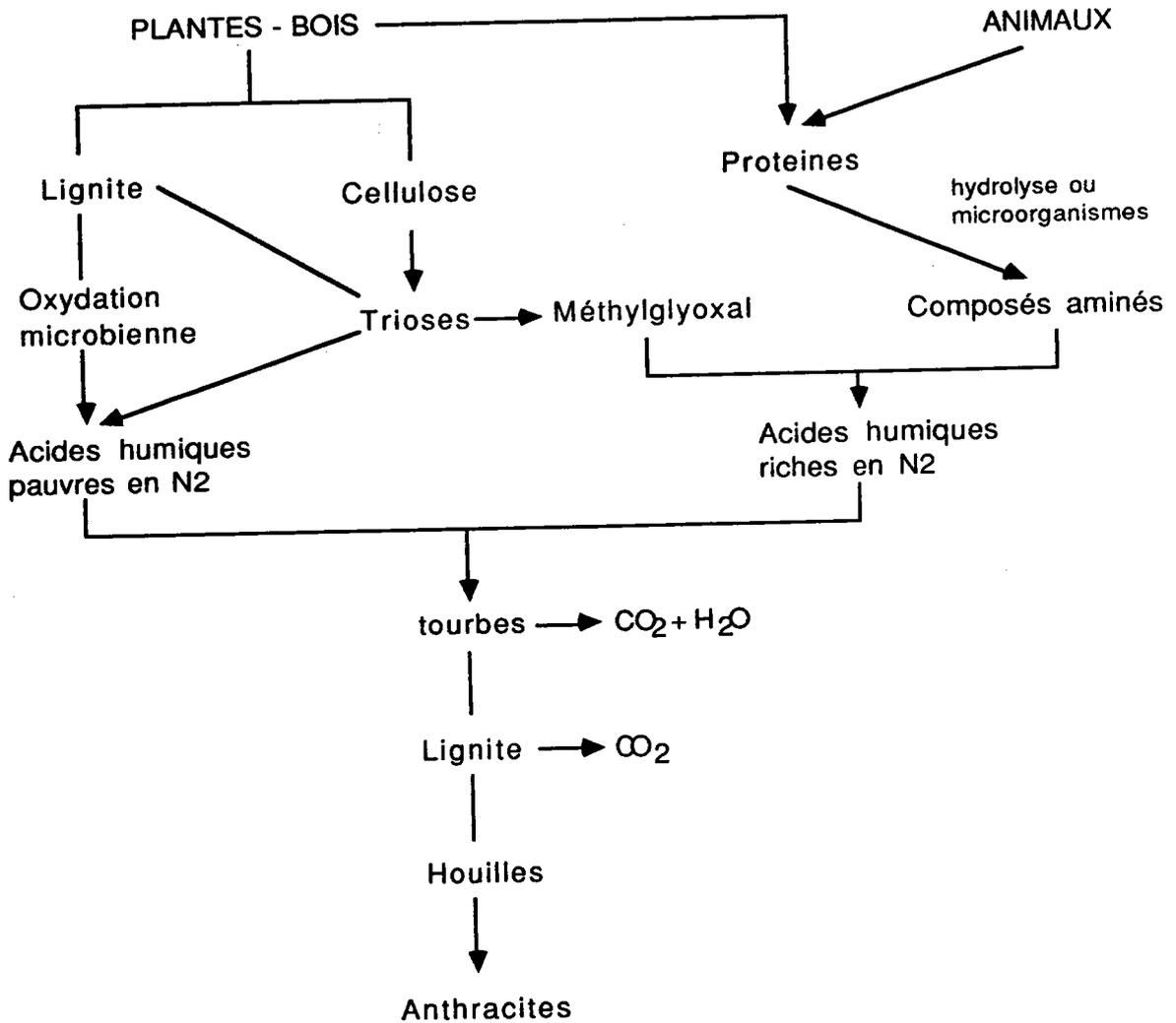


FIGURE 1 : Processus de formation du charbon⁽¹⁾.

Au cours de ce processus, appelé **houillification**, il y a augmentation progressive de la teneur en carbone et une décroissance de la teneur en oxygène et du pourcentage de matières volatiles. Ceci correspond à une perte de CO₂ et d'H₂O, à une cyclisation et une aromatisation des chaînes aliphatiques de la matière organique. Le tableau 1 illustre les évolutions des

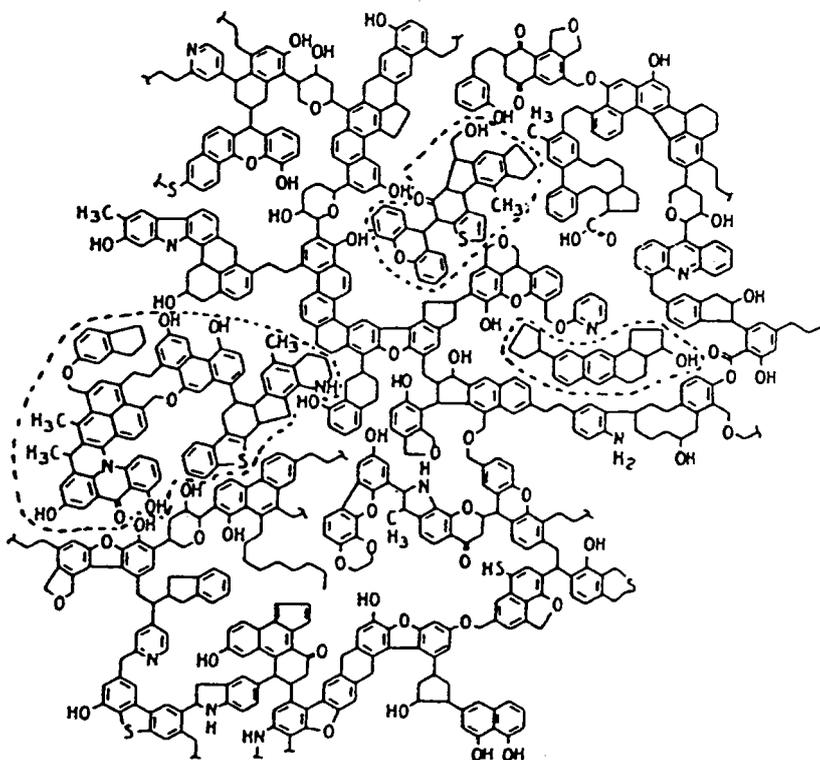
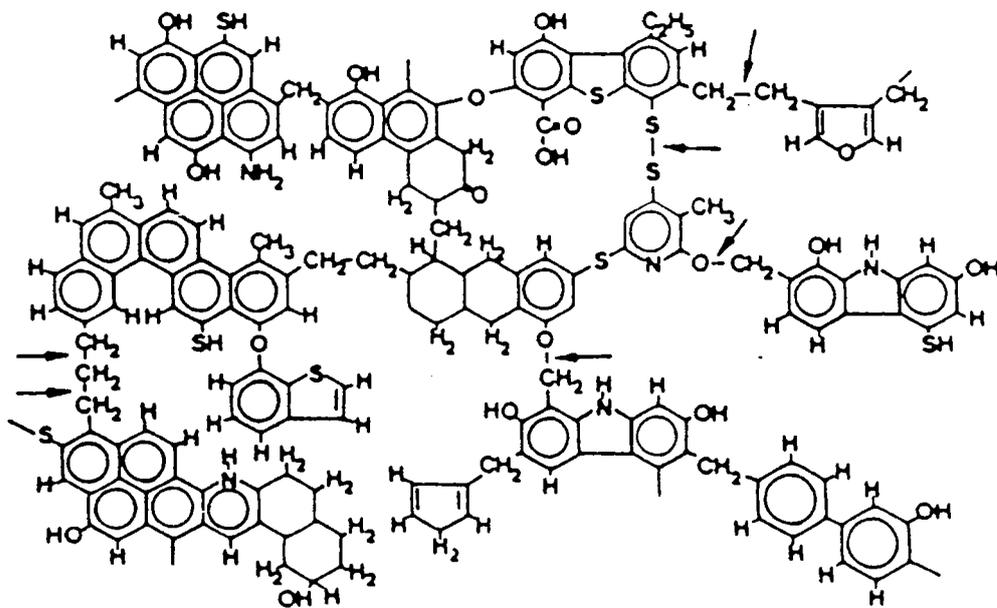


FIGURE 2 : Modèles moléculaires du charbon proposés : (a) par WISER(2) (b) par SCHINN(3) (modèle biphasique, les pointillés délimitent la phase extractible).

pourcentages de carbone et d'oxygène au cours de la formation du charbon.

végétaux décomposés	acides humiques	tourbe	lignite	charbons bitumineux	anthracite
(cellulose)					
% C 44	55-58	60	70	80	93
% O 49	36	35	25	15	3
Pouvoir calorifique  (énergie libérée par la combustion d'une tonne de matériaux fossiles)					valeur moyenne $2,9 \times 10^{10}$ Joules/kg

TABLEAU 1 : Evolutions des pourcentages de carbone et du pourcentage d'oxygène au cours de la formation du charbon.

Du point de vue structure, plusieurs modèles moléculaires du charbon sont proposés. La figure 2 rappelle les plus récents^(2, 3).

La production mondiale de charbon pour 1989 s'élève à environ 4700 millions de tonnes (1500 millions de tonnes pour la lignite, 3200 millions de tonnes pour la houille) et à 13,9 millions de tonnes pour la France⁽⁴⁾. Si la France s'est résignée à voir sa production charbonnière régresser (60 millions de tonnes en 1958), en revanche celle-ci demeure en expansion au niveau mondial. Ce déclin français est dû à la fermeture progressive des gisements non rentables. En 1989, le coût d'extraction d'une tonne de houille revenait dans notre pays à 542 francs contre 130 francs en Amérique du Nord et en Australie et à 85 francs en Afrique du Sud. Cependant le charbon fournit encore 30% de la consommation mondiale d'énergie.

1. 2. Utilisations du charbon - Les résidus lourds charbonniers.

Schématiquement, il existe quatre grandes catégories d'utilisations du charbon :

- la **combustion** dans les centrales thermiques pour la production d'électricité et dans les foyers industriels et domestiques. C'est le mode d'utilisation le plus ancien et le plus naturel du charbon, représentant de loin le plus fort tonnage consommé ;
- la **gazéification** (conversion en combustibles gazeux ou gaz de synthèse) ;
- la **liquéfaction et l'hydroliquéfaction** (conversion en combustibles, carburants ou bases chimiques) ;
- la **cokéfaction** (production de coke sidérurgique ou de fonderie) :

Le coke sidérurgique est fabriqué par pyrolyse lente (16 à 18 heures) à haute température (900 - 1300°C) d'un mélange judicieusement dosé de charbons et d'additifs (pâte à coke). La figure 3 donne un exemple du bilan matière de la carbonisation d'un mélange de charbons à 30% de matières volatiles.

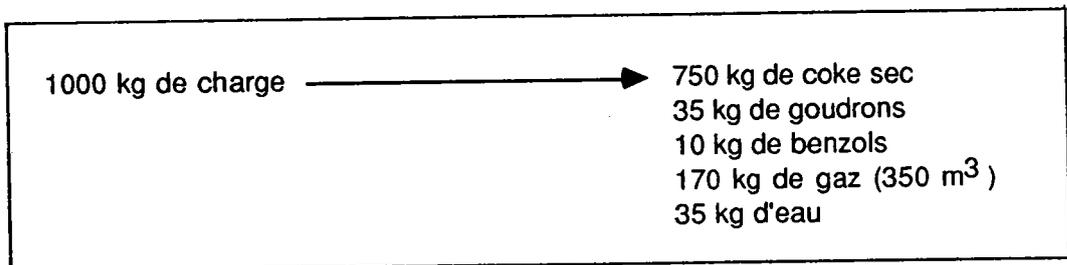


FIGURE 3 : Bilan matière moyen de la carbonisation d'un charbon à 30% de matières volatiles.

D'autres types de pyrolyse (flash pyrolyse, pyrolyse basse température (600 - 700°C), hydropyrolyse) en cours de développement, permettent d'obtenir une qualité et une quantité de produits différentes. Le but de ces procédés est de valoriser des charbons inaptes à la production de coke sidérurgique. La distillation des goudrons de cokéfaction (voir figure 3) préalablement déshydratés, fournit à 50% des bases chimiques (huiles brutes utilisées dans l'industrie des colorants, des explosifs, des produits pharmaceutiques, des textiles, et des

résines synthétiques pour la protection des bois notamment) et à 50% un résidu noir thermoplastique appelé brai (voir figure 4).

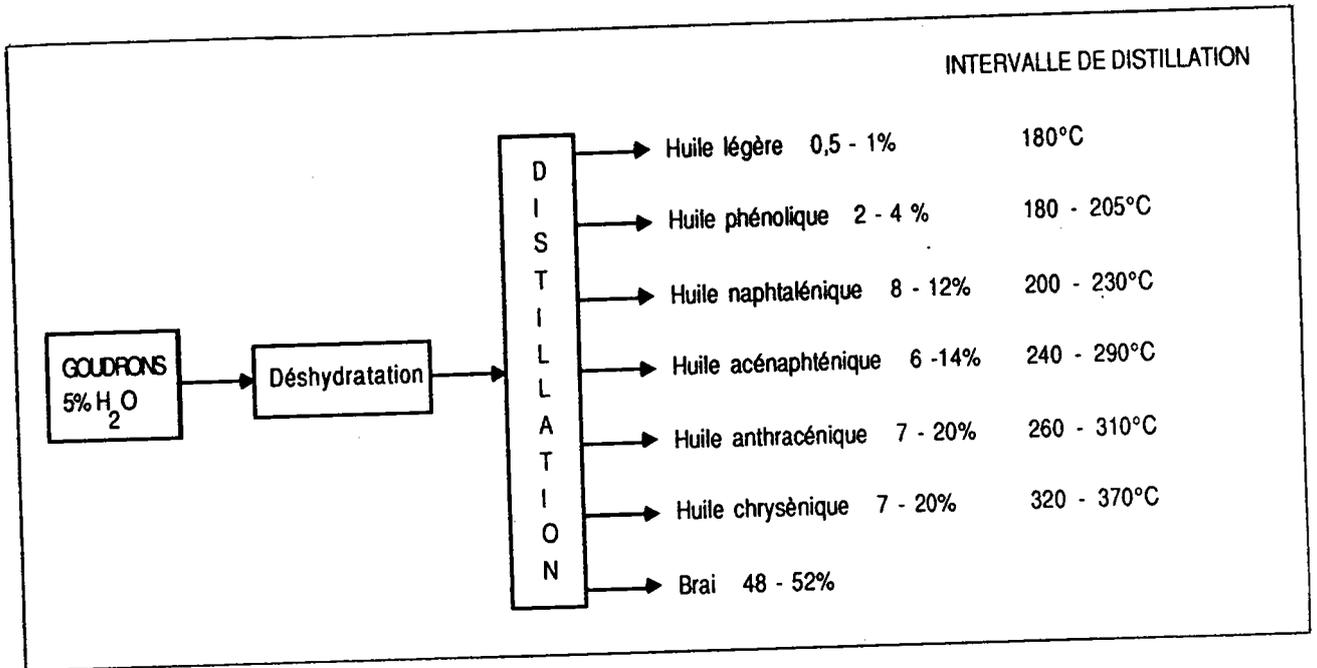


FIGURE 4: Bilan matière de la distillation des goudrons de cokéfaction.

La composition chimique et les propriétés des brais charbonniers dépendent de plusieurs facteurs:

- i) du processus de carbonisation (qui va donner des goudrons basse température, de température moyenne, haute température, des goudrons de gaz à l'eau (water gas tars)...);
- ii) de la nature du procédé de distillation des goudrons (distillation en continue ou fractionnée);
- iii) de l'arrêt de la distillation (abandon dans le brai de constituants à bas points d'ébullition);
- iv) des traitements subis par le brai (soufflage à l'air, traitements thermiques) ou des mélanges réalisés (brai-brai, brai-goudrons...).

1. 3. Utilisations industrielles des brais.

En 1989 la production mondiale de brais a été d'environ 8 millions de tonnes dont 200 000 tonnes pour la France. Les brais sont des mélanges complexes, si on estime à 5000 au moins le nombre de constituants d'un brai, quelques centaines seulement ont été identifiés⁽⁵⁾. Parmi les composés identifiés, les deux tiers sont des hydrocarbures poly aromatiques condensés, 20% des hétérocycles azotés, 10% des hétérocycles oxygénés et 3% des hétérocycles soufrés. On y trouve des composés dont la masse moléculaire peut atteindre plusieurs milliers de daltons sous forme vraisemblablement de structures polyaromatiques à 5 - 7 cycles, reliées par des liaisons directes de type aryle ou des ponts méthylènes. Indicativement l'hydrogène est à environ 85% sous forme aromatique et à 15% sous forme aliphatique (chaînes latérales, cycles hydroaromatiques ou naphténiques) tandis que le carbone serait engagé à 95 - 97% dans des cycles aromatiques. Les utilisations des brais charbonniers sont variées, citons :

- *Les électrodes*

Les électrodes de carbone sont utilisées pour de nombreuses applications de l'industrie électrochimique. Dans tous les cas, les électrodes sont obtenues à partir d'un mélange de matériau carboné solide (coke de pétrole) et d'un liant (brai) qui sont chauffés, pressés, extrudés et cuits graduellement jusqu'à 750 - 1250°C pendant 6 à 9 semaines. Pour certaines applications, les électrodes sont graphitées ensuite par chauffage à 2400 - 3000°C pendant 3 à 5 semaines. Par exemple : la fabrication d'une tonne d'aluminium suivant les procédés électrolytiques nécessite : 1900 kg d'alumine, 400 kg d'anode pré-cuite à 15% de brai ou 500 kg d'anode à cuisson continue (pâte de Söderberg) à 30% de brai, 30 kg de fluor, 13000 kwh en basse tension⁽⁶⁾ (en France, cette industrie consomme le plus de brai avec plus de 50% de la production). Les brais utilisés comme liants pour la fabrication d'électrodes sont des dérivés de brais haute température caractérisés par :

- un rapport C/H élevé donnant une indication sur le degré d'aromaticité (c'est un bon facteur pour prédire la qualité du brai liant). En général plus les brais sont aromatiques plus leurs propriétés de gonflement et de rétrécissement sont faibles.

- un pourcentage de carbone fixe le plus élevé possible. Les brais utilisés comme liants (surtout pour les anodes) donnent un rendement en coke d'au moins 50% ;

- une température de ramollissement, une viscosité, une masse volumique et une solubilité dans certains solvants caractéristiques, compatibles avec l'utilisation d'un brai comme liant.

Les brais basse température trop riches en groupements oxygénés sont indésirables comme liants pour électrodes (7, 8, 9).

- Les réfractaires

L'incorporation de 3 à 8% de brais à 65°C de température de ramollissement dans la fabrication de réfractaires inhibe la tendance de la magnésite et de la dolomie à s'hydrater au contact de l'air. De plus, ces réfractaires sont alors résistants à l'attaque par les poussières.

- Les tuyaux

Certains tuyaux employés pour l'irrigation, le drainage et certaines conduites souterraines utilisées pour enfouir les câbles électriques et téléphoniques sont préparés à base de cellulose saturée par immersion dans un brai liquide ayant des spécifications bien définies :

- une température de ramollissement de 65 - 70°C. On utilise préférentiellement des mélanges de brais et d'huile anthracénique ou créosotique;

- une faible proportion d'insolubles dans la quinoléine (inférieure à 6% sinon des phénomènes de moussage viennent altérer l'homogénéité de l'imprégnation de la cellulose par le brai). La centrifugation thermique des goudrons lourds permet d'obtenir des brais à faible taux de quinoléine insolubles;

- viscosité et pouvoir mouillant sont d'autres caractéristiques

importantes des brais utilisés.

- **Les imperméabilisants et anticorrosion**

Des imperméabilisants pour la couverture des toits des immeubles sont fabriqués à partir de fibres de coton tissées, de toiles de jutes ou de papiers krafts lourds saturés avec du brai à 80°C (150% en poids sont absorbés). Ces matériaux ont des propriétés de scellement, d'adhésion et d'agrégation ainsi qu'une excellente résistance à l'oxydation, au soleil, et un taux d'absorption d'humidité relativement bas. L'utilisation de brais modifiés par l'incorporation de polymères (résines époxy et polyuréthanes) a donné satisfaction comme vernis anti corrosion pour la protection de structures d'acier et pour le revêtement intérieur des conduites d'eau potable. Des mélanges de brais, talc et goudrons à 200°C sont aussi utilisés en tant que vernis de protection.

- **Les revêtements routiers**

Des quantités considérables de brais sont utilisés comme revêtements routiers. Ce sont des mélanges de brais haute température avec des fractions de distillation des goudrons pour obtenir les spécifications appropriées. Les propriétés souhaitées des brais sont :

- **une concentration faible en phénols** (ce qui exclut les brais basse température) pour limiter les phénomènes de vieillissement;
- **entre 2% et 4% de naphthalène** (une teneur plus importante entraîne une perte d'adhésivité).

- **Les combustibles**

Durant la deuxième guerre mondiale les brais et les fractions de distillation des goudrons étaient utilisés comme substitut du pétrole. Ils ont un taux de soufre relativement bas et un transfert de chaleur de leur flamme très rapide.

- Les cokes de brais

Ils sont utilisés dans la pâte de Söderberg pour les anodes de l'industrie de l'aluminium, pour la fabrication de graphite et de certain types de céramiques. On utilise des brais ayant une température de ramollissement (KS) de 140 - 145°C (**brais durs**, voir tableau 2, page 22).

- Les boulets de charbon

Ce sont des poussières de charbon agglomérées en briquettes avec 10% de **brais moyennement durs** (KS compris entre 70 et 110°C, voir tableau 2,; page 22). Une autre application des brais est celle faite dans les fonderies pour agglomérer le sable à moules.

- Les applications nouvelles

La production de fibres de carbone à partir de brai et de composites carbone - carbone (fibre, feutre ou tissu de carbone enrobé dans une matrice de carbone : imprégnation par un brai ou dépôt en phase vapeur (pyrocarbone)) constitue une voie prometteuse de faible coût vis à vis des Poly Acrylo Nitriles employés jusqu'à présent. Le marché visé est immense : aérospatiale (freins et fuselage des avions, ceps de rentrée et tuyères de fusées, pales d'hélicoptères), industrie navale, automobile, stockage et transport de matières chimiques, prothèses chirurgicales.

La figure 5 résume les principales utilisations des brais d'après G. COLLIN(10).

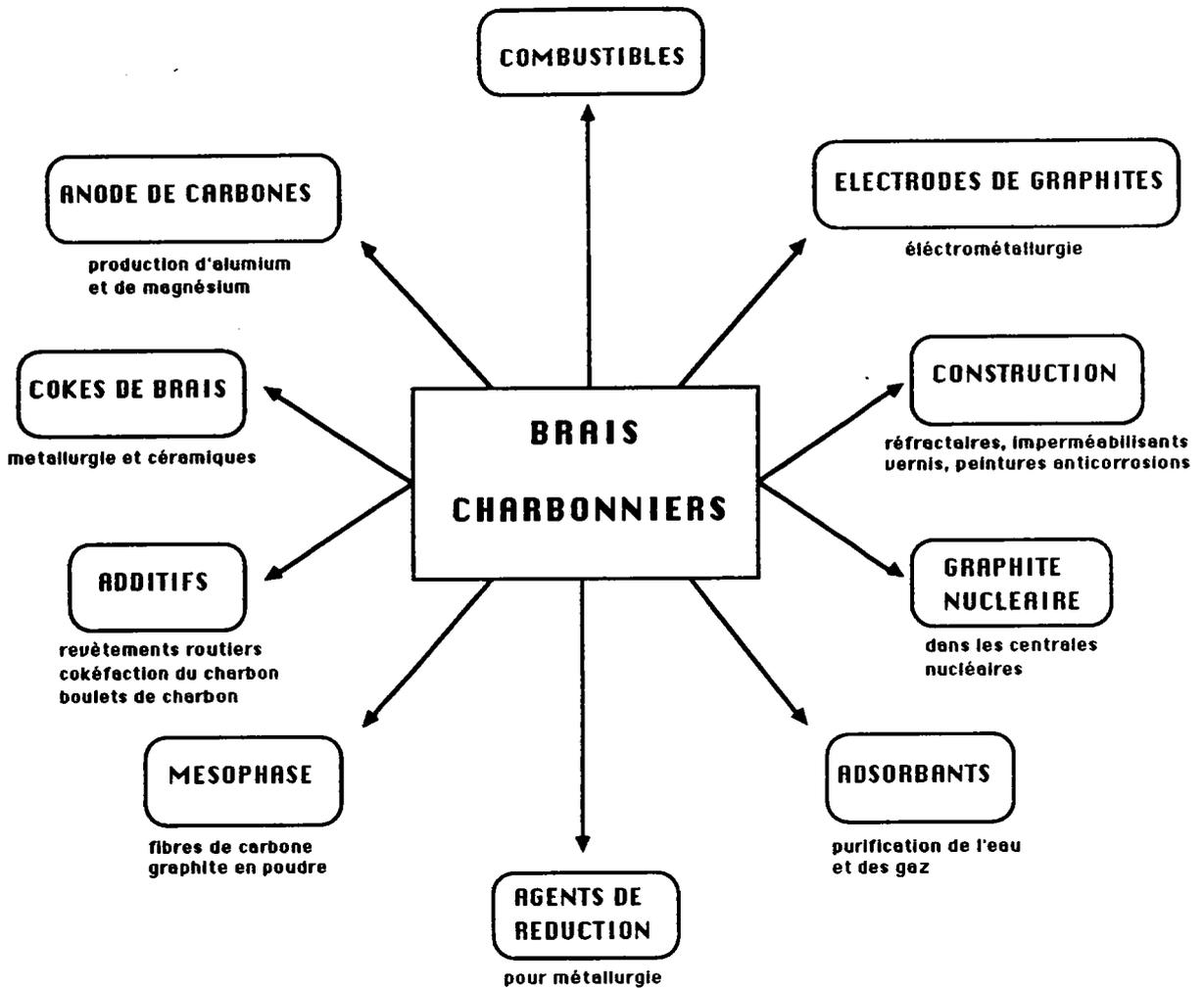


FIGURE 5 : Quelques applications industrielles des brais⁽¹⁰⁾.

2) LES RESIDUS LOURDS PETROLIERS

2. 1. Origine du pétrole.

Le pétrole brut est un fluide constitué principalement d'hydrocarbures et contient également des composés organiques sulfurés, oxygénés et azotés. On le rencontre dans les bassins sédimentaires où il occupe les vides de roches poreuses appelés réservoirs présentant des

caractéristiques favorables : la fuite du pétrole vers le haut est rendue impossible par la présence d'une couverture imperméable (argile, sel) et latéralement par une géométrie favorable (dome anticlinal, biseau de sables dans les argiles...). Le pétrole a pour origine la substance des êtres, animaux ou végétaux, vivants à la surface du globe et particulièrement en milieu aquatique. La matière organique se dépose au fond des mers et des lacs et est incorporée aux sédiments. A mesure que ceux ci sont enfouis, les constituants organiques se transforment, principalement sous l'action de la température, en hydrocarbures dont une partie vient progressivement se concentrer dans les pièges des réservoirs poreux. Si l'analyse centésimale des pétroles est relativement fixe, la structure chimique de leurs constituants varie plus largement ce qui entraîne une grande diversité des propriétés physiques (viscosité, densité) ainsi que des teneurs très variables dans les différentes coupes obtenues par raffinage. Ce processus de formation du pétrole nécessite plusieurs dizaines de millions d'années.

2. 2. Le raffinage du pétrole.

La production mondiale de pétrole brut a porté en 1989 sur 31 000 millions de tonnes dont un tiers a fait l'objet d'échanges internationaux. Comme chacun sait, la France est un petit pays pétrolier. La production nationale, bien que modeste, n'est cependant pas négligeable, elle s'est élevée à 3,3 millions de tonnes . Les besoins importants du pays en pétrole (80,4 millions de tonnes en 1989) ont tout naturellement suscité le développement d'une industrie pétrolière extrêmement active.

Depuis 1973, la consommation nationale de produits pétroliers a diminué de 40% sous l'action conjuguée d'une politique très active d'économies d'énergies et du développement du nucléaire qui a diminué l'utilisation du fioul dans la production d'électricité. La diminution de la consommation a entraîné une grave crise de l'industrie du raffinage dont les installations se sont trouvées en surcapacité. En conséquence : plusieurs raffineries ont dû suspendre leur activité. Aujourd'hui seulement 12 raffineries fonctionnent en France, deux fois moins qu'au moment du premier choc pétrolier. La capacité nationale de raffinage est passée de 170

millions de tonnes en 1978 à 85 millions de tonnes en 1990. Cette baisse de la capacité de raffinage est un problème mondial, même s'il est plus ou moins accentué selon les pays. Cela dit, le raffinage français occupe toujours la troisième place en Europe, après l'Italie (117 millions de tonnes) et le Royaume Uni (91 millions de tonnes). Mais après avoir connu de grosses difficultés (3 milliards de francs de pertes en 1987), le raffinage français se porte mieux et investit à nouveau maintenant.

Le raffinage du pétrole est une industrie lourde qui transforme un mélange d'hydrocarbures (appelé pétrole brut) en produits énergétiques (carburants et combustibles) et en matières premières pétrochimiques (lubrifiants, paraffines et bitumes). Ainsi le processus continu d'une raffinerie comporte d'abord **une épuration du pétrole brut** puis **une distillation à pression atmosphérique** jusqu'à 350°C environ, en distillats légers, moyens et produits noirs (fiouls lourds). La partie non distillée, appelée **résidu atmosphérique**, est ensuite **distillée sous pression réduite** ce qui permet de vaporiser sans les dégrader des composés ayant des points d'ébullitions voisins de 520°C. Le distillat recueilli en tête est souvent appelé gazoil sous vide, les produits prélevés latéralement sont les distillats sous vide, le produit noir sortant du fond de tour est le **résidu sous vide** qui se compose de particules carbonées (asphaltènes) dispersées dans un milieu huileux. **Le désasphaltage** consiste à provoquer la floculation des asphaltènes au moyen d'un solvant (propane, butane ou pentane).

2. 3. Les procédés de conversion - Les résidus lourds pétroliers.

Devant la demande en produits pétroliers il faut assortir la production à la consommation. Les consommations d'essences et de fuel étant très importantes, il est nécessaire de modifier la composition des produits obtenus et pour cela faire des opérations complémentaires que nous nous contenterons de définir sans les détailler. La figure 6 schématise les principales opérations industrielles subies par un pétrole brut dans une raffinerie :

- **le craquage thermique** : c'est une opération qui consiste à casser les hydrocarbures de masses moléculaires élevées en molécules plus petites sous l'action de la température

(500°C) et sous pression élevée ;

- **la viscoréduction** : c'est un procédé en plein développement (11, 12, 13) qui consiste en un craquage thermique de sévérité soigneusement contrôlée. Cette opération est destinée à produire de l'essence et du gazoil, mais il y a aussi formation de coke, de gaz et de goudrons. Une partie de la charge n'est pas transformée et permet d'obtenir un résidu sous vide moins visqueux;

- **le craquage catalytique** : le craquage se fait en présence d'un catalyseur (tamis moléculaire par exemple) fluidisé en fines particules. Le temps de contact est de quelques secondes, la pression est proche de l'atmosphère, le rendement en essences est proche de 50% (plus sélectif que le craquage thermique). Le catalyseur est régénéré en continu : le coke qui se dépose sur le catalyseur est brûlé au fur et à mesure aux environs de 700°C.

- **le réformage ou isomérisation** : le but recherché dans ce cas est l'augmentation de l'indice d'octane à 530°C en présence d'hydrogène gazeux sur un catalyseur (oxyde de molybdène ou platine) sous 20 à 40 atmosphères de pression;

- **le soufflage** : l'oxydation des résidus sous vide, destinés aux bitumes, par soufflage à l'air vers 230°C, a pour objectif d'augmenter leurs teneurs en asphaltènes ce qui les rend plus durs (plus lourds).

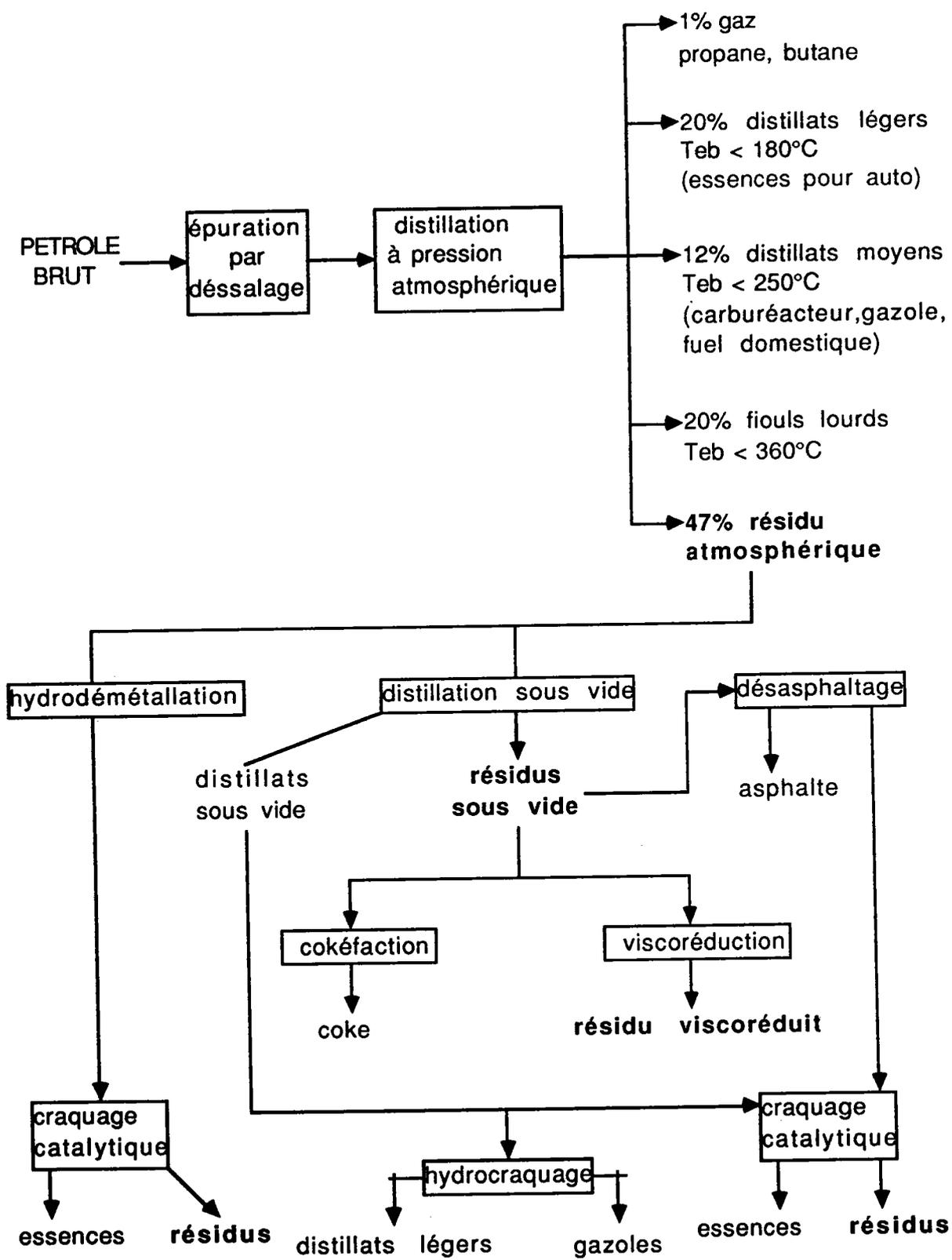


FIGURE 6 : Schéma de principe d'une raffinerie.

2. 4. Utilisations des résidus pétroliers

Tous les procédés de conversion décrits précédemment conduisent à la formation de résidus lourds qui furent longtemps utilisés comme combustibles dans l'industrie et dans la production d'électricité. Mais l'évolution du marché pétrolier (augmentation du prix des bruts) entraîne le développement d'autres voies de valorisation :

- l'utilisation comme revêtements routiers, ainsi que pour l'étanchéité et l'imperméabilisation des toits;
- l'utilisation dans l'industrie des peintures;
- la fabrication de noir de carbone utilisé comme pigment ou charge dans la fabrication des caoutchoucs de pneumatiques;
- la fabrication d'électrodes de graphites à partir de coke de pétrole et de brai. L'utilisation de résidus lourds pétroliers pour la production de graphite date de 1960⁽¹⁴⁾;
- la fabrication d'anodes de carbone utilisées dans l'industrie de l'aluminium;
- la fabrication de précurseurs de fibres de carbone.

IL y a, dans beaucoup d'applications, concurrence entre les produits carbochimiques et pétrochimiques. L'exemple des brais montre que certains produits dérivés du charbon présentent dans certains cas une nette supériorité par rapport aux dérivés du pétrole. La propriété déterminante des brais charbonniers est leur **aromaticité plus élevée** ce qui entraîne:

- de meilleures performances dans l'isolation et l'étanchéité mais **une toxicité accrue** ;
- un meilleur rendement en carbone lors de la cuisson des électrodes. La structure des électrodes lorsqu'elles sont faites à partir de brais charbonniers est plus proche du graphite naturel ce qui leur confère des caractéristiques mécaniques plus élevées et une résistivité plus faible.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1: R. DUMON, "Le renouveau du charbon", MASSON (1981).
- 2: W. H. WISER, Am. Chem. Soc., Symposium series, 29, 71, (1978).
- 3: J. H. SCHINN, Fuel, 63, 1187, (1984).
- 4: Sciences et Vie Economie Magasine, Hors série, (1990).
- 5: A. J. HOIBERG, "Bituminous materials, asphalt, tars and pitches", Vol 3, WILEY (intersciences), NEW YORK, (1966).
- 6: Encyclopedae Universalis, 1, 995, (1984).
- 7: E. J. GREENHOW, J. W. SMITH, CSIRO, Div. Coal Res. Tech. Comm., N° 37, (1960).
- 8: S. S. POLLACK, L. E. ALEXANDER, Am. Chem. Soc., Div. Gas Fuel Chem., Prep. p135, (1959).
- 9: A. DARNEY, Coal Tar Res. Assoc. Conf. LEEDS, (1956).
- 10: G. COLLIN, International Conference on Structure and Properties of Coal p155, WROCLAW, POLAND, (1991).
- 11: M. HEDLER, Revue de l'ass. Dse. Techn. Pet. n°240, p27, (1976).
- 12: W. L. NELSON, Oil and Gas Journal, p105, (1978).
- 13: A. RHODES, C. DE BLIGNIERES, Hydrocarbon Processing, p131, (1979).
- 14: R. C. HACKLE, US PATENT, 2,922,755, (1960).

B) LES TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES PRODUITS LOURDS CHARBONNIERS ET PETROLIERS

Nous décrivons dans ce chapitre les méthodes industrielles générales de caractérisation des brais et les méthodes d'analyses des brais. Nous insisterons plus particulièrement sur les méthodes de fractionnement chromatographiques ou par extraction aux solvants, que nous avons utilisées dans notre travail et que nous cherchons à évaluer.

1) LES SPECIFICATIONS INDUSTRIELLES

Les caractéristiques techniques industrielles servant à déterminer les valeurs d'usage des brais et donc leurs traitements et utilisations ultérieurs, ne rendent pas compte de la structure chimique des composés du brai. Les méthodes pour déterminer ces caractéristiques sont souvent faciles à mettre en oeuvre, rapides, mais elles gardent malgré tout un caractère empirique. Dans ce paragraphe, nous énumérons les méthodes de caractérisation et les tests effectués industriellement sur les brais.

Ces caractéristiques sont :

- les propriétés physiques des brais :
 - température de ramollissement;
 - densité;
 - viscosité;
 - mouillabilité;
 - tests mécaniques;
- les propriétés chimiques des brais :
 - taux de cendres;
 - carbone fixe;

- distillation;
- analyse élémentaire;
- teneur en groupements hydroxyles;
- teneur en résines α , β , γ ou asphaltènes, carbènes et carboides.

Il apparait évident et nous le montrerons dans la suite que les propriétés physiques et chimiques sont liées.

1. 1. Le point de ramollissement

Les brais sont généralement classés suivant leurs points de ramollissement. Lors du chauffage, un brai devient moins visqueux; ce processus étant continu, il n'y a pas de température définie à partir de laquelle le ramollissement commence. Ceci a conduit à la mise au point de tests parfaitement définis pour mesurer le point de ramollissement d'un brai de manière reproductible. Différents types d'appareils sont utilisés; les plus courants étant l'appareil de Kramer - Sarnov (d'où la dénomination de KS) ou la norme "bille et anneau" (Ring and Ball Index : R&B) qui lui est supérieur de 10 à 15°C.

Dans cette norme, une pastille de brai de diamètre et d'épaisseur normée est plongée dans un bain de glycérine. Une bille de masse et de diamètre standardisés est posée sur la pastille de brai. L'élévation régulière de la température du bain de glycérine ramollit le brai et à une température caractéristique, la bille traverse la pastille et vient couper le faisceau d'une cellule photoélectrique, **ce qui permet la mesure de la température de ramollissement du brai**. Cinq classes de brais sont proposées dans le tableau 2 (données en index "bille et anneau").

Les brais mous correspondent à un arrêt prématuré de la distillation, les brais durs sont obtenus soit en poursuivant le processus de distillation en présence de vapeur d'eau soit par soufflage à l'air à 300 - 370°C des brais moyennement durs. Exemple: les brais d'agglomération sont en général des brais mous (R&B = 55 - 60°C), les brais d'électrodes

sont des brais moyennement durs (R&B = 75°C).

TEMPERATURE DE RAMOLLISSEMENT	APPELATION
<40°C	goudrons recyclés
40 - 60°C	brais mous
60 - 75°C	brais moyennement mous
75 - 110°C	brais moyennement durs
>110°C	brais durs

TABLEAU 2 : Classement des brais suivant leur température de ramollissement (Echelle "bille et anneau").

1. 2. Le taux de cendres

Le taux de cendres donne le pourcentage en poids de minéraux contenus dans le brai. La mesure se fait sur 10 grammes de brai pesés au milligramme près, puis chauffés graduellement et prudemment dans un four jusqu'à 900°C. Le résidu obtenu après départ des matières volatiles est alors oxydé jusqu'à ce que tout le carbone soit brûlé. Le refroidissement à 100°C puis jusqu'à température ordinaire dans un dessiccateur, permet la détermination du taux de cendres à 0,01% près. La composition minérale des cendres est importante, par exemple, pour les brais à électrodes. En effet, un trop grand pourcentage de sodium induit une diminution des propriétés électriques des électrodes.

1. 3. Le carbone fixe⁽¹⁰³⁾

Le carbone fixe représente le pourcentage de résidu carboné obtenu par carbonisation de 3 grammes de brai à 900°C pendant 30 minutes en l'absence d'oxygène dans des conditions définies et normalisées. Il est situé entre 45 et 55% selon le type de brai et les conditions de détermination. Cette donnée est d'une grande importance pour le choix des brais liants et imprégnants utilisés pour la préparation d'électrodes.

1. 4. La distillation⁽¹⁰³⁾

La distillation partielle est effectuée sur les goudrons et les brais afin de connaître la répartition pondérale des produits distillables. Cent grammes de brais sont chauffés dans un ballon de 300 ml suivant une loi de chauffe et sous des conditions soigneusement contrôlées. Les fractions collectées par recondensation sont généralement:

<270°C

270°C - <300°C

300 - 360°C

La pesée de ces fractions permet d'obtenir les pourcentages pondéraux à 0,1% près de la quantité de constituants distillables.

1. 5. La densité

C'est le rapport du poids d'un volume de brai sur le poids d'un égal volume d'eau. Ce rapport

est mesuré soit à l'aide d'un picnomètre, soit par la méthode des déplacements : poids de l'échantillon dans l'air à une température donnée/(poids de l'échantillon dans l'air à cette température) - (poids de l'échantillon dans l'eau). La densité d'un résidu lourd est généralement comprise entre 1,30 et 1,33.

1. 6. La mouillabilité

C'est une mesure du pouvoir mouillant d'un brai, elle est exprimée comme étant la distance au 10ème de millimètre près qu'un brai parcourt verticalement dans un lit de poussières de coke standardisées dans des conditions bien définies de temps et de température. Cette propriété est d'une grande importance pour le comportement des brais liants en mélange avec les cokes dans la préparation des pâtes à électrodes (crus à électrodes). Cette mesure est liée à l'évolution de la viscosité.

1. 7. La viscosité

A des températures supérieures à leur point de ramollissement, les brais se comportent comme des liquides Newtoniens dans une certaine plage de température. La détermination à la fois de la mouillabilité et du point de ramollissement d'un brai est étroitement liée à la viscosité(103).

1. 8. L'analyse élémentaire

Cette analyse conduit à la détermination des pourcentages pondéraux en carbone, hydrogène, azote, soufre, avec dosage de l'oxygène direct ou par différence. Pour un brai charbonnier, le

rapport atomique C/H est compris généralement entre 1,7 et 1,8 alors qu'il est beaucoup plus proche de l'unité pour les bitumes pétroliers.

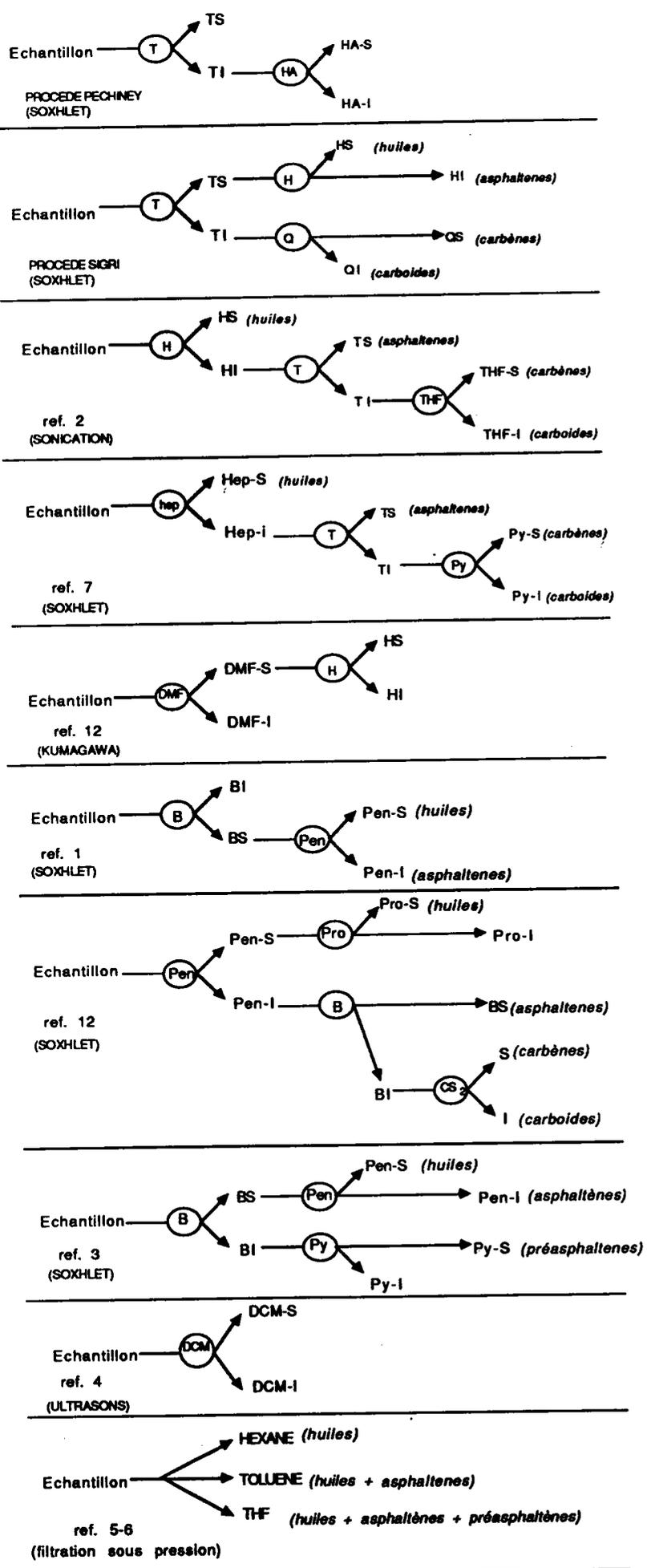
1. 9. Le dosage de la fonction hydroxyle

Ce dosage est important surtout pour les brais basse température qui ont un taux de composés hydroxylés important (hydroxyaromatiques, phénols...). Il n'existe pas de méthode parfaitement adaptée au dosage de la fonction hydroxyle dans les brais. Néanmoins la méthode de titrage enthalpimétrique avec l'acétone comme indicateur se révèle particulièrement intéressante⁽¹⁰⁴⁾. Certains auteurs⁽¹¹⁰⁾ ont étudié les groupements phénols présents dans les charbons par RMN ^1H . Après silylation, le déplacement chimique des groupements O-Si-(CH₃)₃ diffère suivant leur environnement.

1. 10. L'extraction aux solvants sélectifs

C'est le mode de fractionnement le plus ancien et encore le plus utilisé dans l'industrie charbonnière et pétrolière. A l'échelle préparative, l'extraction aux solvants sélectifs sert de base à des fractionnements plus fins. A l'échelle analytique, le but est de déterminer les teneurs en résines α , β et γ (terminologie propre à l'industrie charbonnière) ou huiles (appelées aussi maltènes), asphaltènes et préasphaltènes (carbènes et carboïdes) (dénomination dérivant de l'industrie pétrolière) suivant des critères de solubilité et de corréler ces teneurs avec des propriétés physico chimiques⁽¹⁸⁾. La littérature fait état d'un grand nombre de procédés qui diffèrent selon les conditions d'extraction et la séquence de solvants (les méthodes sont résumées sur la figure 7) :

- les conditions d'extraction :



Pen = pentane
 Hep = heptane
 Pro = propane
 B = benzène
 H = hexane
 T = toluène
 Py = pyridine
 DCM = dichloro méthane
 THF = tétrahydrofuranne
 DMF = diméthyl formamide
 HA = huile anthracénique

I : INSOLUBLE
 S : SOLUBLE

Exemple :
 TI = Toluène Insolubles

FIGURE 7 : Exemples de méthodes d'extractions aux solvants sélectifs

- par soxhlet (extraction à froid)^{(1, 2, 3, 7, 8, 9,10,14, 15,}

16) ou kumagawa (extraction à chaud)^(12, 20). La durée de ces extractions (de un à plusieurs jours) a conduit à la recherche de conditions expérimentales plus courtes par sonication^(4, 11, 13) ou filtration sous pression^(5, 6).

A noter que l'extraction aux ultrasons utilisée dès 1951, ne dure que quelques minutes au lieu de plusieurs heures avec le soxhlet⁽²³⁾, sans pour autant modifier le pourcentage de produit extrait pour un même solvant⁽¹³⁾, mais avec une prise d'essai moins importante (2 grammes au lieu de 10 grammes avec le soxhlet). Cependant la composition chimique des fractions obtenues peut être différente. Dans le cas de la sonication, des modifications physiques et chimiques des produits ne sont pas à exclure. Dans l'industrie pétrolière, on utilise souvent la précipitation des asphaltènes dans un solvant adapté (désasphaltage), plutôt que l'extraction aux solvants sélectifs.

- les séquences de solvants

Pour les extractions ne mettant en jeu qu'un seul solvant il est de tradition de réaliser cette extraction à chaud. Les solvants les plus couramment utilisés sont : le toluène (ou le benzène) et le diméthyl formamide. Pour des raisons pratiques, cette méthode est de nos jours supplantée par l'emploi des méthodes utilisant les ultras sons.

Mallison⁽¹⁸⁾, en 1950 a proposé une méthode de fractionnement en relation avec les propriétés des brais utilisés pour la fabrication d'électrodes de carbones. Quelques conclusions de cette étude sont reportées dans le tableau 3. Mais ces analyses ne sont pas satisfaisantes pour Mc Neil⁽¹⁹⁾. L'opinion de ce dernier est que de nombreuses spécifications des brais utilisés pour la production d'électrodes sont empiriques par nature.

TYPES DE RESINES	FRACTION DE BRAIS	Mn	FONCTIONS CONNUES
Résines de haut poids moléculaire	Insolubles dans la quinoléine, la pyridine et l'huile anthracénique	> 2000	augmentation de la résistance à la compression des électrodes cuites. Un excès de ces résines provoque une baisse du pouvoir mouillant. Si leur teneur est inférieure à 3% les particules ne s'agglomèrent pas et le liant a tendance à s'écouler.
Résines de poids moléculaire moyen	Insolubles dans le toluène (résines β), le benzène	environ 1000	Ces résines confèrent des propriétés liantes aux brais
Résines de bas poids moléculaire	Insolubles dans le méthanol, et les mélanges eau - méthanol	environ 400	Ces résines ont des propriétés adhésives
Huiles	Solubles dans un mélange méthanol - eau	250 à 350	Ces huiles procurent la fluidité au liant et contribuent à l'homogénéisation des particules durant le mixage avec le coke de pétrole; augmentent la fluidité en haut de l'anode (dans le cas d'anodes de Söderberg)

TABLEAU 3 : Relations entre l'extraction des brais et leurs propriétés dans la fabrication des anodes utilisées dans la production d'aluminium⁽¹⁸⁾.

Quoi qu'il en soit, la reproductibilité ainsi que la notion de résines α , β , γ basée sur des critères de solubilité sont dépendantes des conditions opératoires employées et notamment de l'ordre des solvants utilisés⁽²¹⁾.

En général les fractions obtenues appelées, les résines α , β , γ , sont définies par :

- résines α : insolubles dans la quinoléine ou l'huile anthracénique bouillante (320°C). Dans le second cas, il convient de préciser les propriétés physiques et chimiques de l'huile anthracénique utilisée : point d'ébullition; teneur en acides, en bases et autres constituants. De plus, il est raisonnable de penser qu'à 320°C des modifications de la structure chimique par solvolysse notamment aient lieu ;

- résines β : solubles dans les solvants précédents mais insolubles dans le benzène ou le toluène ;

- résines γ : solubles dans le benzène ou le toluène.

Les résines α peuvent comprendre deux types de constituants :

- les résines α primaires présentes dans le goudron initial et dont la teneur est doublée dans le brai conformément au rendement de distillation. Ce sont soit des particules de charbon, semi coke ou coke, entraînées dans les fours à coke et recueillies avec le goudron, soit des particules de noir de carbone de rapport C/H voisin de quatre, formées par craquage de matières volatiles à haute température et en phase gazeuse dans le four à coke ;

- les résines α secondaires, sphérules de mésophase anisotropes de rapport C/H allant de 2,3 à 2,5 formées lors d'un traitement de maturation entre 350 et 400°C. Il est à souligner que les transformations de résines α en résines β et résines β en résines γ sont quelques fois réversibles. Dans ces cas, la structure physique des brais est à prendre en compte. Un inconvénient de cette technique de fractionnement est l'extrême difficulté de récupérer les résines β (solubles dans la quinoléine).

Pour les résidus pétroliers, une norme AFNOR (NET 60 - 115) définit la teneur en asphaltènes d'un produit pétrolier comme étant le pourcentage en masse des constituants insolubles dans l'heptane normale en ébullition mais solubles dans le benzène chaud.

Devant la multitude des modes opératoires il est devenu nécessaire de normaliser les conditions d'extractions aux solvants et notamment l'extraction à la quinoléine (le taux de Quinoléine Insolubles est un critère très important aux yeux des industriels). Ceci a conduit à la création d'une norme ISO fournie en annexe 1, mais le poids des habitudes fait que cette norme est encore très peu employée.

Nous résumons les différentes appellations des extraits aux solvants sélectifs en fonction des méthodes, dans le tableau 4.

TERMINOLOGIE PETROLIERE	TERMINOLOGIE CHARBONNIERE
HS = HUILES	TS = RESINES γ
TS - HI = ASPHALTENES	= Huiles + Asphaltènes
THF S - TI = CARBENES	THF S - TI = RESINES β
THF I = CARBOIDES	THF I = RESINES α
N. B. CARBENE + CARBOIDES = PREASPHALTENES	

TABLEAU 4: Définitions et dénominations des extraits aux solvants sélectifs.

Plus récemment C. E. SNAPE et Al. (24) ont relié propriétés physicochimiques des résidus et extractions aux solvants sélectifs. Ces auteurs définissent ainsi les fractions huile, asphaltène et préasphaltène d'extraits charbonniers par rapport au pourcentage en poids de groupements OH, à la masse moyenne en nombre et au rapport C_{INT} / C_T . Ce rapport représente la proportion de carbone aromatique non périphérique (C_{INT}) sur la proportion de carbone totale (C_T). (voir figure 8).

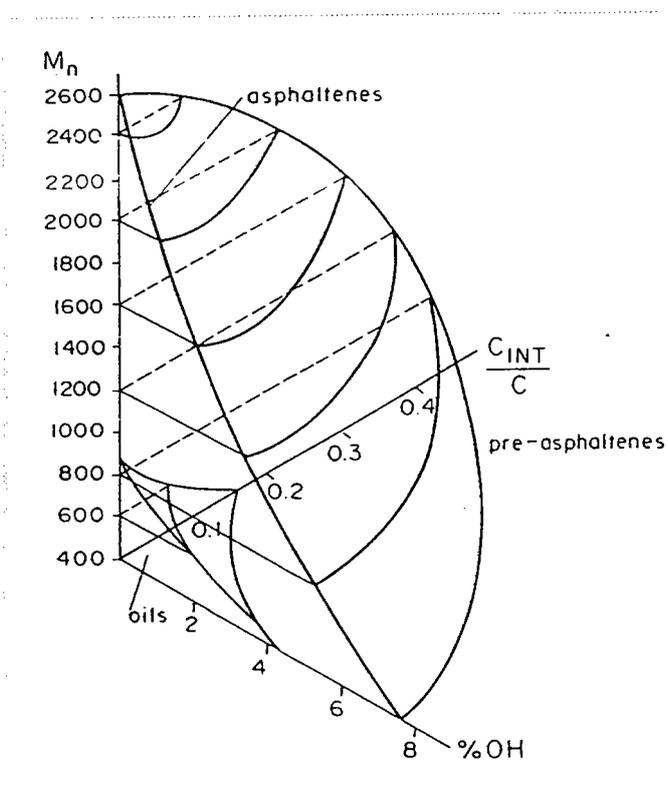


FIGURE 8 : Définition des fractions huile, asphaltène et préasphaltène en fonction du pourcentage de groupements OH, de la masse moyenne en nombre et du rapport C_{INT} / C_T (24).

Les extractions, qu'elles soient menées par Kumagawa, Soxhlet ou en utilisant la sonication, ne sont pas toujours nécessaires pour estimer la teneur en asphaltènes d'un échantillon. Un test rapide de routine a été développé sur des résidus pétroliers⁽¹⁷⁾. Il consiste en la mesure de la densité optique (DO), à une longueur d'onde donnée, d'une solution de brai dans un solvant donné à une concentration inférieure à 600 mg/l. La détermination de la teneur en asphaltènes se fait alors à partir d'une droite d'étalonnage établie dans les mêmes conditions à partir de solutions d'asphaltènes de concentrations variables. Les asphaltènes de références sont obtenus par la méthode d'extraction au kumagawa.

Un exemple de droite d'étalonnage dans le tétrahydrofurane est fourni figure 9.

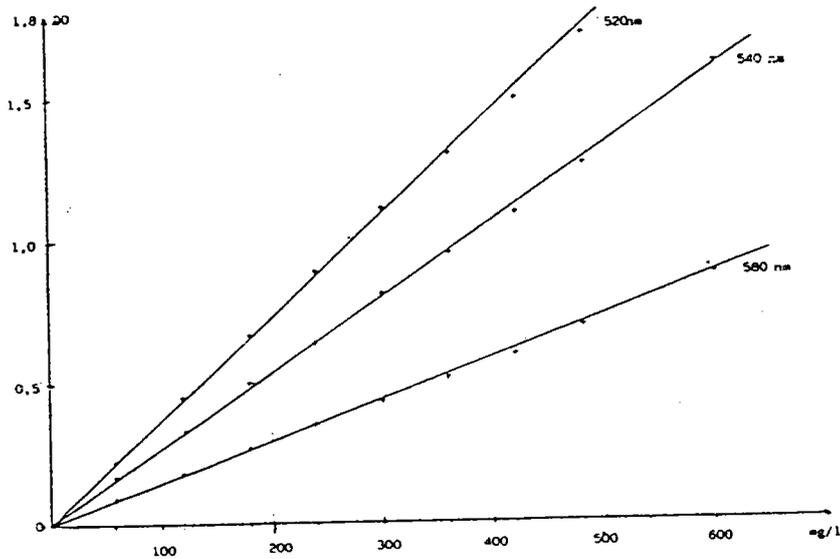


FIGURE 9 : Droites d'étalonnage de la DO en fonction des concentrations en asphaltènes mesurée dans le tétrahydrofurane à des longueurs d'onde différentes⁽²⁰⁾.

1. 11. Les tests mécaniques pour des usages spécifiques des brais⁽¹⁰³⁾

- Pour les brais utilisés comme enduits de protection des conduites et tuyaux souterrains: des tests de résistance à l'abrasion, résistance à la déformation, résistance aux impacts et résistance aux attaques chimiques sont proposés.
- Pour les brais utilisés comme imperméabilisants pour la couverture des toits: Mesure du point éclair et de la ductibilité (étirement avant rupture).

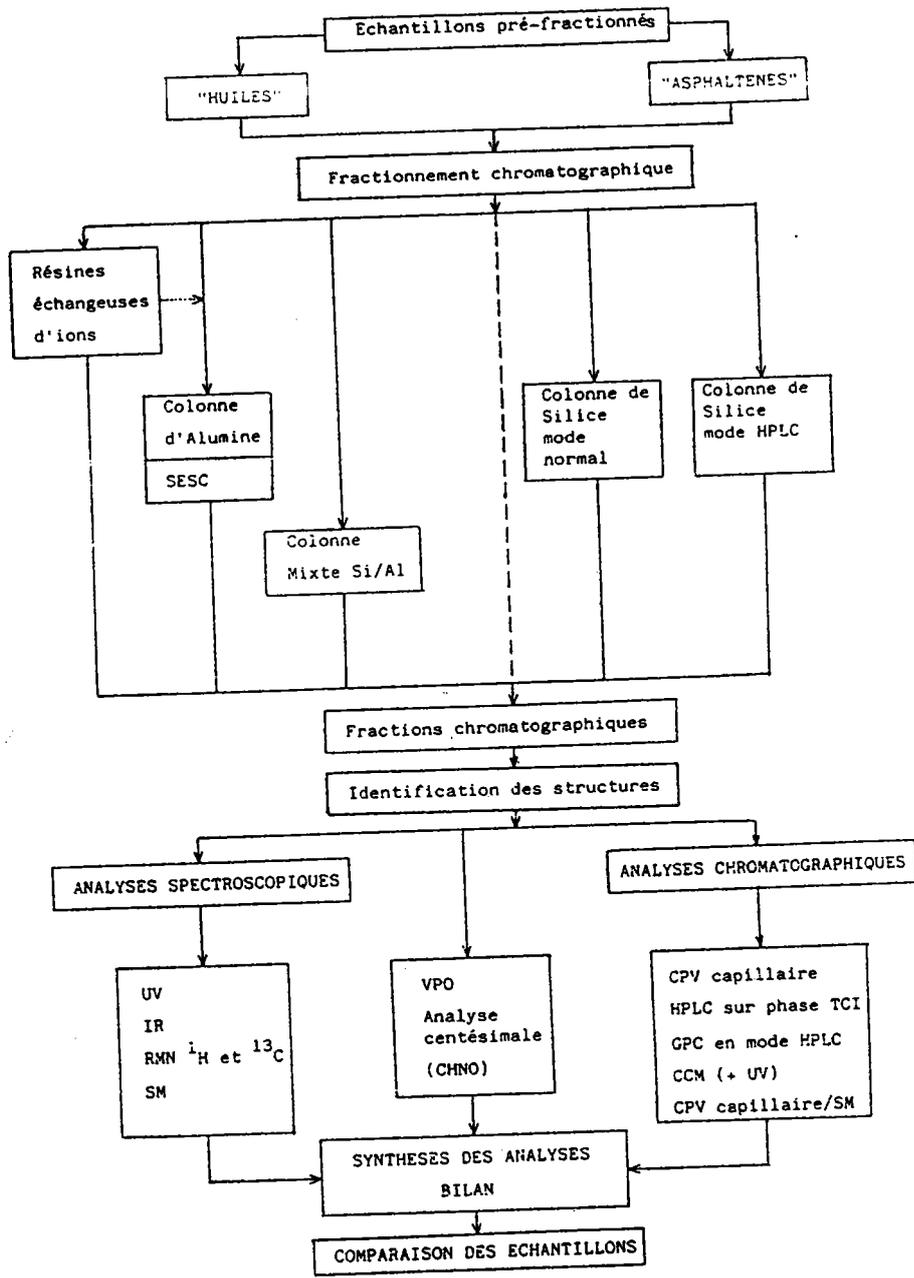


FIGURE 10 : Exemple de protocole analytique d'étude de dérivés carbonniers(20).

2) CARACTERISATION ET ANALYSE DES RESIDUS LOURDS

La connaissance de la composition chimique d'un brai est en fait indispensable pour comprendre et donc essayer de modéliser et de prévoir le comportement physique et chimique d'un résidu lourd hydrocarboné au cours d'une étape thermique. En dépit des nombreuses études menées sur le sujet depuis 40 ans, les mécanismes intervenants au cours de ces transformations n'ont pas été clairement élucidés. Le nombre et le type de réactions possibles au cours des étapes de carbonisation (rupture, polymérisation, réarrangement moléculaire, transfert d'hydrogène, désalkylation) sont très grands. Mais l'enjeu est de taille car la modélisation de ces réactions permettrait de déterminer les traitements à faire subir aux résidus lourds et donc les possibilités d'utilisations industrielles appropriées.

La composition chimique des résidus lourds est variable dans le temps et elle dépend des matières premières utilisées et des procédés industriels dont ils sont issus. Malheureusement les tests industriels de routine de caractérisation, souvent empiriques, ne rendent pas compte de la composition chimique des résidus. Il y a donc eu ces dernières décennies, un développement de techniques analytiques d'investigation adaptées à l'origine des échantillons. Le schéma général classique de toute analyse est :

- * un fractionnement de l'échantillon (fractionnement primaire puis secondaire) ;
- * une étude structurale des fractions par des techniques spectroscopiques ;
- * une étude du comportement thermique du brai ou de ces fractions.

Un exemple d'organigramme pour l'étude d'un dérivé charbonnier est donné sur la figure 10 à titre d'exemple(20).

2.1. Fractionnement des résidus

Ces méthodes permettent d'isoler des fractions de l'ordre du gramme. Ce sont essentiellement des techniques chromatographiques à l'échelle préparative et des méthodes d'extraction.

α) Les techniques d'extraction

- L'extraction aux solvants sélectifs

Cette partie technique, a déjà été décrite dans les méthodes de caractérisation industrielle des brais . Mais dans l'optique d'analyses ultérieures des fractions huile, asphaltène, carbène et carboïdes, le chercheur préférera un procédé d'extraction autorisant une prise d'essai de l'échantillon assez importante et donc plutôt une extraction au soxhlet ou au kumagawa (10g) qu'une extraction aux ultrasons (2g).

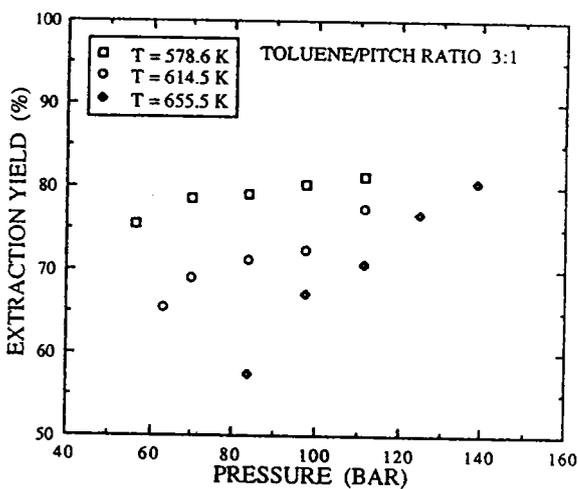
- L'extraction aux solvants supercritiques⁽²⁵⁻³⁷⁾

C'est la dernière née des méthodes d'extraction, qui a fait l'objet, ces dernières années, de nombreuses études. La technique d'extraction par les fluides supercritiques est basée sur l'aptitude des substances à se vaporiser en présence d'un gaz comprimé (on constate une augmentation de la volatilité jusqu'à 10 000 fois). Pour cela on utilise un fluide sous pression élevée à une température supérieure à sa température critique, on obtient ainsi un fluide de densité élevée (cf un liquide) mais ayant la viscosité d'un gaz et une diffusion intermédiaire entre un gaz et un liquide. De nombreuses études ont été menées sur des dérivés des charbons car leurs structures naturellement poreuses facilitent la pénétration des gaz de faible viscosité. L'efficacité des solvants supercritiques provient probablement de la

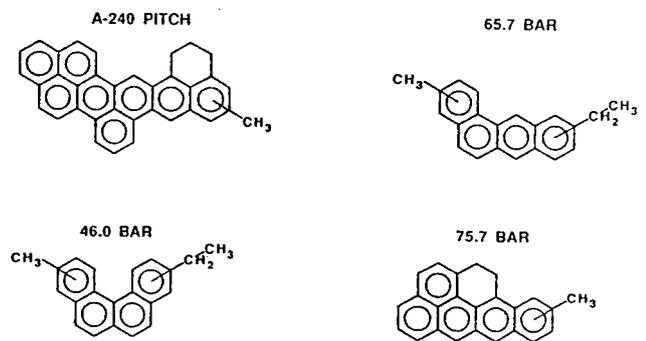
libération des matériaux piégés dans les pores qui sont aisément accessibles par un solvant gazeux.

Remarque : le solvant le plus utilisé car le moins dangereux (inflammable et non toxique) est le CO₂, il a une température critique de 31,3°C et une pression critique de 72,9 atmosphères.

Par exemple, M. C. THIES et al. (38) fractionnent un brai pétrolier (A240) par extraction au toluène supercritique dans différentes conditions de pression et de température pour produire un précurseur à bas prix pour la fabrication de fibres de carbone de hautes performances. Ils constatent que le rendement de l'extraction augmente avec la pression et la température et que la taille moyenne des molécules extraites augmente avec la pression (figures 11a et 11b).



a



b

FIGURE 11a : Rendements d'extraction d'un brai extrait au toluène supercritique en fonction de la pression et de la température(72).

FIGURE 11b : Evolution des structures moléculaires moyennes au cours de l'extraction d'un brai au toluène supercritique en fonction de la température(71).

β) Les méthodes chromatographiques

Les méthodes chromatographiques permettent le fractionnement des résidus lourds charbonniers et pétroliers d'après leurs compositions fonctionnelles.

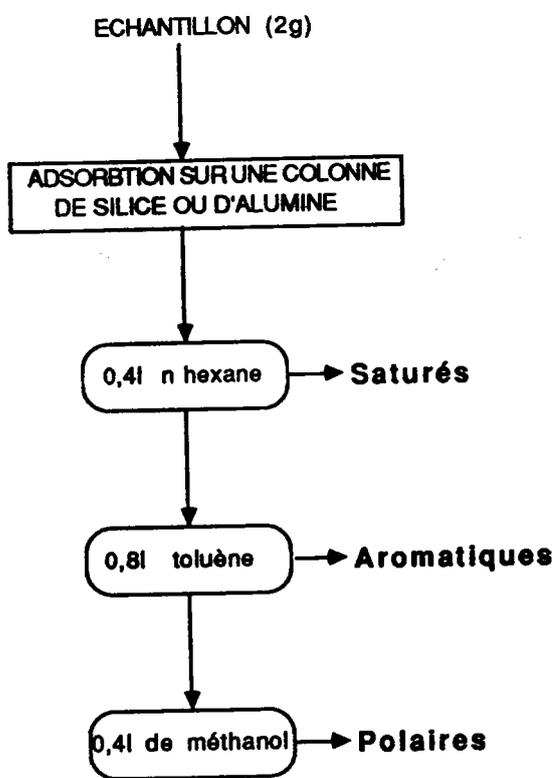
- L'extrographie

C'est une technique que nous avons particulièrement étudiée et qui fera l'objet du chapitre suivant. Elle présente les avantages de l'extraction aux solvants sélectifs et de la chromatographie d'adsorption. Cette méthode consiste en une adsorption de l'échantillon sur le support (alumine ou silice) suivie de l'élution par une séquence de solvants choisie en fonction de la séparation en famille chimique que l'on désire. Une revue récente est parue sur le sujet⁽¹⁰⁶⁾.

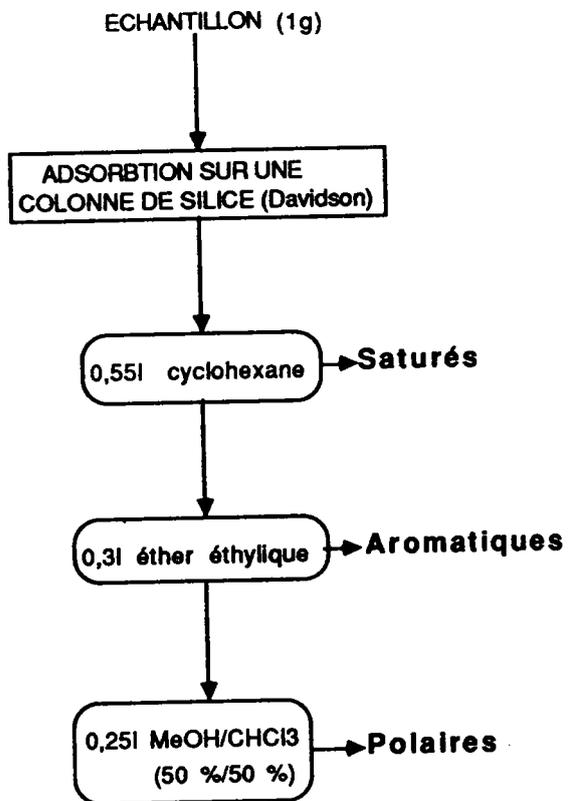
- La chromatographie d'adsorption^(12, 39 - 48).

L'objectif recherché dans le cas du fractionnement des résidus lourds charbonniers et pétroliers est double :

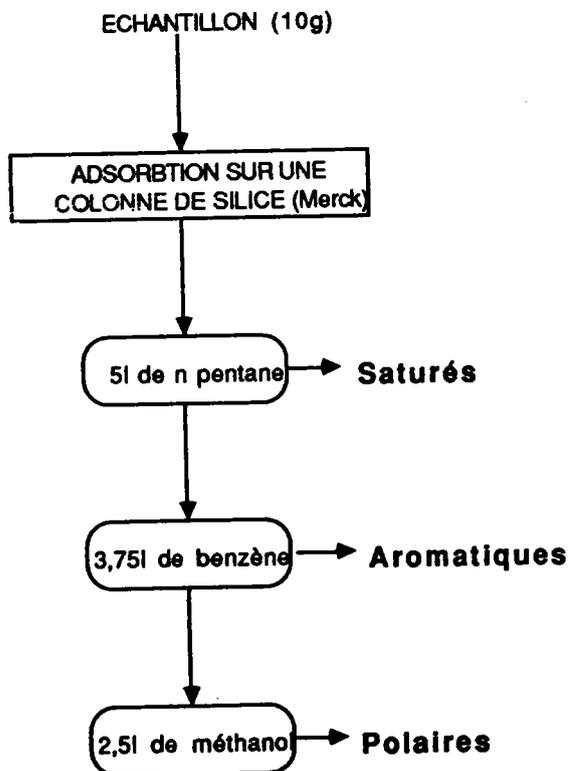
- faire un fractionnement sélectif de l'échantillon en familles chimiquement homogènes : saturés ; monoaromatiques ; diaromatiques ; polyaromatiques ; composés hétérocycliques et polaires ;
- isoler une quantité suffisante de chaque fraction afin d'effectuer des analyses, des traitements chimiques ou thermiques ultérieurs.



D'après (31)



D'après (13)



D'après (7)

FIGURE 12 : Exemple de modes opératoires de la méthode SARA(7, 13, 31).

** la méthode SARA (ou SAPA).*

La technique chromatographique la plus simple et la plus communément utilisée pour le fractionnement des dérivés pétroliers est sans aucun doute la méthode SARA⁽⁷⁰⁾. La séparation du résidus lourds se fait sur une colonne ouverte de gel de silice en trois fractions :

- les Saturés (hydrocarbures aliphatiques élués au n-pentane, hexane ou cyclohexane) ;
- les Aromatiques (élués au benzène, toluène ou éther éthylique) ;
- les Polaires (élués au méthanol, ou méthanol/chloroforme).

Plusieurs modes opératoires connus de la méthode sont reportés sur la figure 12.

J. L. THIEBAULT⁽⁵⁰⁾ constate la présence de composés aromatiques dans la fraction de "saturés", il affine alors la séparation par une seconde chromatographie sur cette fraction avec du gel de silice activé à 200°C pendant 12 heures. Une étude récente a évalué l'application de cette méthode aux brais charbonniers en utilisant la silice mais aussi l'alumine comme adsorbants. Les auteurs ont constaté une rétention beaucoup plus importante dans le cas de l'alumine déshydratée (activation 1 heure à 110°C), le résidu abandonné sur la colonne étant (dans le cas des 15 brais étudiés) beaucoup plus important qu'avec la SARA sur silice deshydratée⁽⁶⁸⁾.

** La chromatographie par élution séquentielle*

La séparation de l'échantillon en 5, 6 ou 7 fractions^(40, 42, 52) sur colonne de silice, d'alumine ou colonne mixte se fait à l'aide d'une séquence de solvants de forces éluotropiques croissantes dans le but d'isoler certaines familles chimiques particulières (monoaromatiques, diaromatiques, hétérocycles oxygénés, soufrés ou azotés). La figure 13 donne les variantes de la méthode. Il apparaît que l'activation du support par contrôle de l'hydratation est un point très important de la qualité du fractionnement^(53, 54, 63, 64, 66, 67, 69). En général l'activation du support (déshydratation) entraîne une augmentation

Chromatographie d'adsorption sur colonne de silice (ref. 2)		Chromatographie d'adsorption sur colonne d'alumine (ref. 19 et 20)		Chromatographie d'adsorption sur colonne mixte silice-alumine (ref. 23)	
SOLVANTS	COMPOSES ELUES	SOLVANTS	COMPOSES ELUES	SOLVANTS	COMPOSES ELUES
Heptane	Saturés	Heptane	Saturés	Pentane	Saturés
Heptane/Benzène (85 % / 15 %)	Aromatiques	Heptane/Benzène (96 % / 4 %)	Monoaromatiques alcoylés	Pentane/Benzène (95 % / 5 %)	Monoaromatiques
CHCl ₃	Aromatiques polaires, Hétérocycles (S, O, N) non basiques	Heptane/Benzène (85 % / 15 %)	Diaromatiques	Pentane/Benzène (85 % / 15 %)	Diaromatiques
CHCl ₃ / Et ₂ O (90 % / 10 %)	Phénols simples	EtOH/THF (1 % / 99 %)	Polyaromatiques, Hétérocycles azotés non basiques	Benzène/Et ₂ O/MeOH (20 %/20 %/60 %)	Polyaromatiques polaires
Et ₂ O/EtOH (97 % / 3 %)	Hétérocycles azotés basiques	EtOH/THF (5 % / 95 %)	Hétérocycles azotés basiques	MeOH	
MeOH	Hétéroatomes multifonctionnels	eau / THF	Phénols		
CHCl ₃ / Et ₂ O (907% / 3 %)	Polyphénols				
THF	Composés polyfonctionnels				
Pyridine					

FIGURE 13 : Exemples de modes opératoires des chromatographies d'adsorption sur colonne de silice, d'alumine, et colonne mixte silice - alumine.

de la sélectivité du fractionnement au détriment de l'efficacité. L'alumine peut entraîner des dégradations des produits analysés et semble donc réservée à des fractions légères⁽⁶²⁾. La silice est donc préconisée en général pour la séparation de substances fragiles.

Dans quelques cas des colonnes mixtes alumine - silice sont utilisées^(45, 59, 60). D'autres supports sont décrits pour l'isolement sélectif de fractions hétérocycliques ou polaires. Ainsi I. MOCHIDA et coll.⁽¹¹¹⁾ utilisent le sulfate de nickel déshydraté comme adsorbant pour isoler les hétérocycles azotés basiques des fractions Méthanol Solubles - Toluène Insolubles de brais charbonniers. Le sulfate de nickel séché pendant 4 heures à 350°C a des propriétés acides qui disparaissent lorsqu'il est réhydraté à température ambiante. Cette particularité permet de récupérer en totalité les hétérocycles azotés dans un mélange eau/toluène/THF.

A noter que la chromatographie d'adsorption peut être utilisée aussi en mode HPLC^(55, 56), ce qui rend le fractionnement plus rapide.

- La chromatographie de complexation par transfert de charge sur colonne ouverte

Cette technique est basée sur l'aptitude de certains composés (notamment les hydrocarbures poly aromatiques), appelés donneurs, à transférer un électron vers une autre entité moléculaire déficitaire, appelée accepteurs. Il y a formation d'un complexe donneurs - accepteurs d'électrons, par des interactions du type dipole - dipole de faible énergie (quelques KJ/mole). La stabilité du complexe formé dépend :

- du potentiel d'ionisation du donneur ;
- du nombre de noyau aromatique ;
- de la présence de substituants.

Par exemple, plus une molécule possède de noyaux aromatiques, plus elle est retenue sur la phase stationnaire préalablement imprégnée de ligands accepteurs d'électrons. La présence de substituants donneurs d'électrons (alkyle, amine) sur la molécule accroît cette rétention, la

présence de substituants attracteurs d'électrons (NO₂, Cl, Br, CN, ...) fragilise le complexe de charge formé.

2. 2. Etude structurale des fractions

L'identification des structures chimiques présentes dans les résidus lourds ou leurs fractions est un véritable défi fait à l'analyste. Cette difficulté de préciser de manière détaillée la composition chimique des dérivés charbonniers et pétroliers est un moteur pour le développement de nouvelles méthodes d'analyses et elle est source d'améliorations et d'innovations techniques des méthodes analytiques existantes. On peut distinguer schématiquement trois groupes de méthodes d'identifications :

- les techniques chromatographiques (CPG, CPG/HT, CE, HPLC, CCM Résines échangeuses d'ions, CSC...);
- les techniques spectroscopiques (RMN, RPE, IR, UV, MS...);
- les analyses thermiques et physicochimiques (Mn, ATG, DSC, ...).

Loin de nous l'idée de décrire et discuter la multitude de techniques analytiques ayant servi à identifier les structures connues dans les brais, nous nous contenterons d'énumérer les principales, nous reviendrons sur celles que nous avons utilisées au cours de notre étude.

α) les méthodes chromatographiques

- La chromatographie sur résines échangeuses d'ions

Cette méthode permet la séparation des constituants d'un résidu pétrolier ou charbonnier en fonction de leurs caractères acido - basiques (notamment les composés hétéroatomiques (S, O, N)). De nombreux protocoles existent et conduisent à des fractionnements plus ou moins fins. Ces procédés varient suivant le type de résines (échangeuses d'anions, de cations, ou les deux en série), la force du caractère acide ou du caractère basique de ces résines et les solvants

utilisés. D'autres méthodes de séparation utilisent le caractère acido - basique des composés hétérocycliques des résidus charbonniers et pétroliers ce sont les précipitations en milieu acide(73-76).

- La chromatographie par perméation de gel (GPC) ou chromatographie d'exclusion

La GPC permet de séparer les molécules d'un mélange complexe suivant leurs volumes hydrodynamiques; les molécules ayant une taille importante ont un temps de rétention relativement court car elles ne pénètrent pas dans les pores de la phase stationnaire. A l'inverse les "petites" molécules ont des temps de rétention plus grand, car passant par tous les pores accessibles, elles ont un chemin plus important. La figure 14 illustre le principe de la GPC.

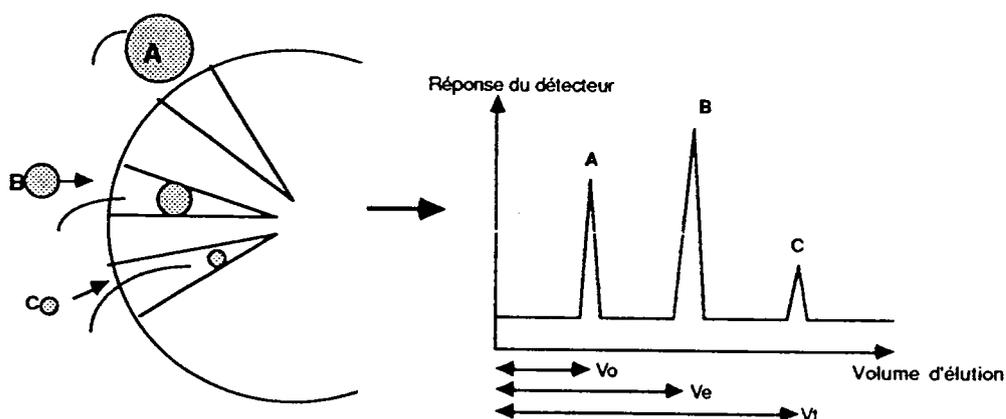


FIGURE 14 : Schéma de principe de la GPC.

La GPC donne donc, l'allure de la distribution de la taille des composés du mélange. Cette technique peut être aussi bien employée pour une détermination de la masse moyenne en nombre d'un mélange complexe^(85, 86) que comme chromatographie préparative pour le fractionnement des résidus⁽¹²³⁾.

Cette méthode, appliquée aux produits lourds, présente cependant quelques inconvénients :

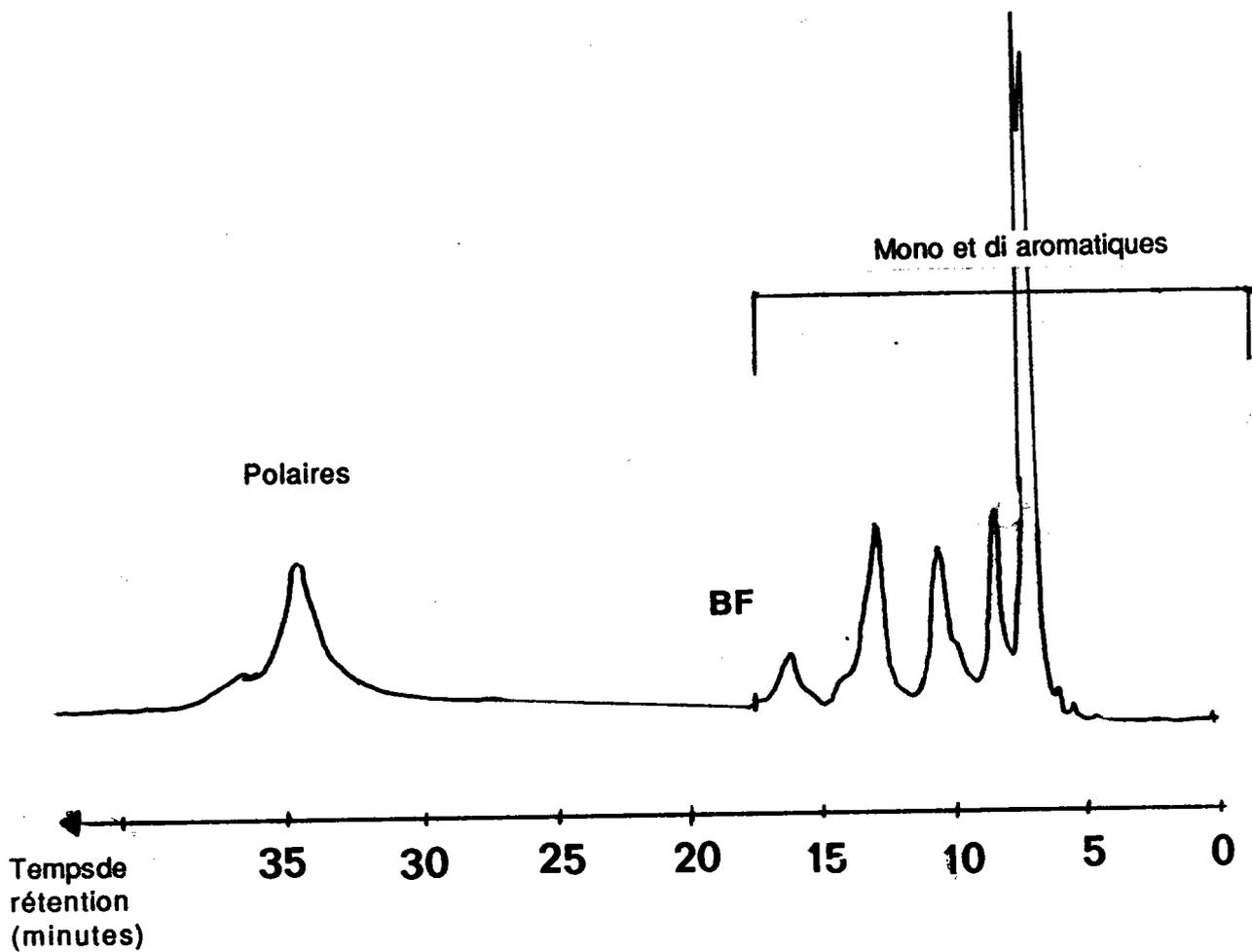
* *l'effet de solvant* : la création de liaisons hydrogènes entre certains composés polaires du mélange (phénols, amines) et les solvants hétérocycliques ayant des doublets libres (THF) entraîne une perturbation de l'ordre d'élution de certains composés car les complexes solutés - solvants ont une taille plus importante que le soluté seul^(77, 78). Le choix du solvant en GPC est très important et donne lieu à de nombreuses études⁽⁷⁹⁻⁸⁴⁾.

* *l'attraction avec la phase stationnaire*, induite par :

- l'effet péri : dans le cas des hydrocarbures polycycliques aromatiques péricondensés l'ordre d'élution est inversé (les faibles masses sortent avant les fortes masses). Ces phénomènes sont liés semble-t-il à la nature de la phase stationnaire et au solvant d'élution^(81, 83, 88). De plus des sites polaires, non neutralisés sur le support peuvent perturber le phénomène d'exclusion⁽¹⁰⁵⁾.

Enfin les groupements alkyles affectent très sensiblement l'ordre d'élution des composés⁽⁸⁷⁾.

Pour résoudre ces problèmes, D. DUMAY^(21, 49) propose une répartition en aromatiques condensés, aromatiques non alcoylés, aromatiques alcoylés et asphaltènes, après calibrage du détecteur par 70 substances modèles.



BF : Back Flush

Colonne : 30 cm

Phase stationnaire : Aminosilane

Phase mobile : 100 % hexane

Débit : 1 ml/min

Détecteur UV : $\lambda = 254 \text{ nm}$

FIGURE 15 : Exemple de fractionnement par HPLC sur aminosilane du brai charbonnier B1.

- La chromatographie liquide haute pression (CLHP)

Cette méthode est plus rapide grâce à la haute pression et présente une plus grande efficacité (colonnes remplies de support à faible granulométrie), le débit est constant ce qui autorise une bonne reproductibilité au niveau du fractionnement des résidus. On observe une très grande variété de phases stationnaires, disponibles dans le commerce, qui offrent une large palette de possibilités de sélectivité : selon le nombre de noyaux aromatiques, selon le degré d'alkylation ou la composition chimique. De plus certains auteurs⁽⁹²⁾ préfèrent préparer eux - mêmes les phases stationnaires dont ils ont besoin (phases greffées apolaires et polaires). Un des avantages de la méthode est la possibilité d'utilisation d'un grand nombre de détecteurs en fonction des objectifs recherchés. Les phases inverses (octadecylsilane par exemple) permettent l'emploi d'un gradient de phase mobile polaire (méthanol, acétonitrile en mélange dans l'eau). La rétention décroît lorsqu'on augmente la proportion de solvant organique. Ceci permet la séparation des dérivés méthylés et alkylés, des hydrocarbures polycycliques aromatiques (HPA), des HPA soufrés du charbon^(146, 147). Les phases normales (aminosilane, cyanosilane) sont plus sélectives et mieux adaptées à l'étude des dérivés carbonés^(93, 94, 95). Elles sont employées avec une phase mobile apolaire (alcane) et permettent la séparation des hydrocarbures saturés et des aromatiques. Les composés polaires sont élués par inversion du flux de solvant (Backflush). Les séparations font appel à un mécanisme de transfert de charge entre le greffon et les électrons π des hydrocarbures polycycliques aromatiques. D'autres auteurs^(95, 96) pensent que la séparation se fait selon le nombre de doubles liaisons. Un exemple de fractionnement du brai carboné B1 par HPLC est donné sur la figure 15.

- La chromatographie sur couche mince (CCM)

La séparation des résidus se fait par élution sur des baguettes recouvertes de phases

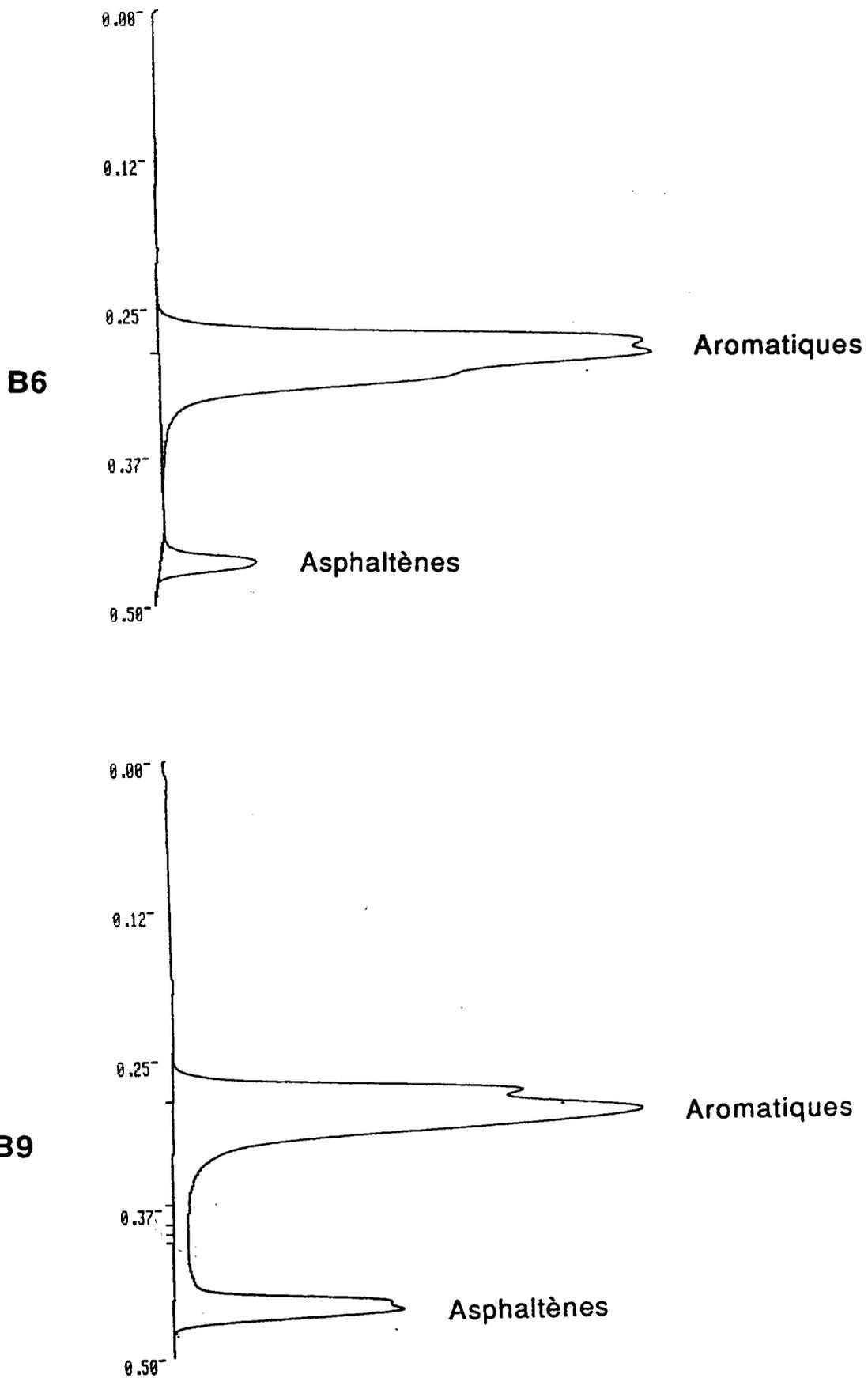


FIGURE 16 : Exemples de chromatogrammes sur couche mince du résidu pétrolier B6 et du brai pétrolier B9.

stationnaires classiques : silice, alumine ou phases inverses C_8 ou C_{18} ^(89, 90) trempées dans un solvant approprié. La détection des fractions se fait généralement par spectroscopie UV⁽⁹¹⁾, fluorescence ou à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme (Iatroscan)^(112,113). On obtient généralement, dans le cas des dérivés charbonniers et pétroliers, une fraction aromatique, une fraction de composés polaires appelée "résine", une fraction appelée "asphaltène" regroupant les composés polyaromatiques et quelques fois selon l'origine de l'échantillon une fraction paraffinique. Les chromatogrammes d'un résidu pétrolier et d'un brai charbonnier sont donnés à titre d'exemple dans la figure 16.

- La chromatographie en phase vapeur

La chromatographie en phase vapeur sur colonne remplie ne permet pas une séparation acceptable de tous les composés des résidus lourds^(96, 97). L'utilisation de colonnes capillaires s'est généralisée^(98, 99) mais le problème de la volatilité des résidus lourds réduit le champ d'application de la chromatographie gazeuse. En général le coronène est la limite supérieure de détection par cette méthode. Il est donc hors de question d'analyser les fractions lourdes par chromatographie en phase vapeur sur colonne capillaire. Par conséquent seules les fractions les plus légères regroupant les composés saturés hétérocycliques et HPA jusqu'à 6 noyaux peuvent être analysées. Le détecteur par ionisation de flamme (FID), généralement utilisé, permet l'analyse quantitative des composés du mélange par étalonnage interne⁽⁹⁹⁾ (plus rarement la photoionisation est utilisée). La médiocre reproductibilité des temps de rétention, variant en fonction des conditions opératoires et du matériel utilisé, a poussé LEE à travailler sur des méthodes d'identification par index de rétention^(101, 102) analogues à celles de KOVATS pour les hydrocarbures saturés⁽¹⁰⁰⁾ en se référant à des étalons polyaromatiques (Naphtalène, Phénanthrène, Chrysène, Picène). Les index de rétention sont calculés à partir de la formule suivante :

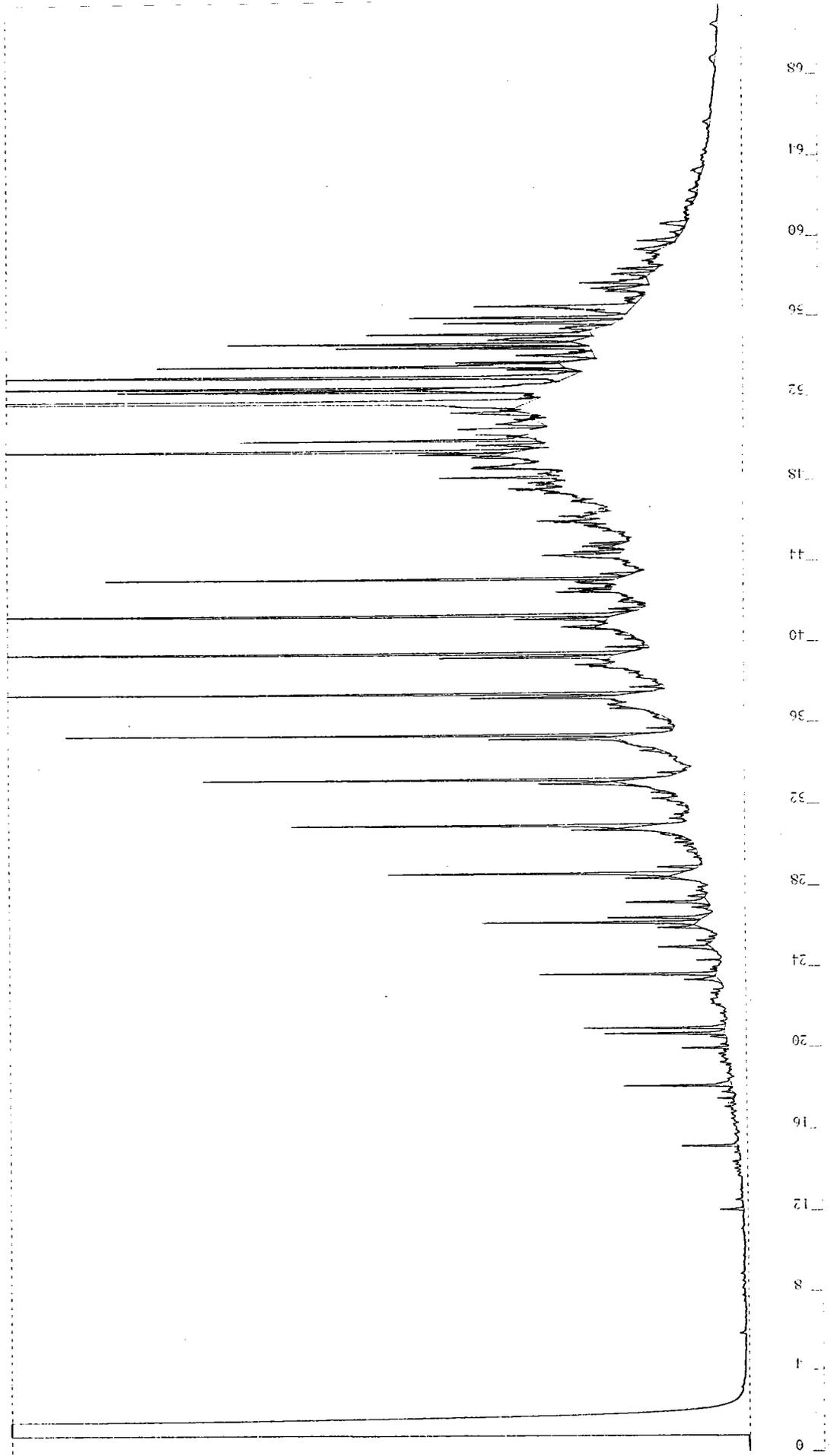


FIGURE 17 : Chromatogramme en phase gazeuse sur colonne capillaire d'une fraction légère du brai carbonnier basse température B10 (fraction F1 d'extrographie).

$$I_X = 100 \frac{t_{rX} - t_{r1}}{t_{r2} - t_{r1}} + 100 Z$$

I_X Index de rétention de la substance X

t_{r1} et t_{r2} Temps de rétention des composés polyaromatiques étalons 1 et 2

Z : nombre de cycle aromatiques de la substance étalon 1

t_r Temps de rétention de la substance X ($t_{r1} < I_X < t_{r2}$)

Il y a donc une correspondance entre l'indice de rétention ainsi défini et le nombre total de cycles aromatiques d'une substance (tableau 5).

ZONES D'INDEX	NOMBRE DE CYCLES
100 - 200	1
200 - 300	2
300 - 400	3
400 - 500	4
>500	>5

TABLEAU 5 : Correspondance entre indice de rétention et le nombre de noyaux aromatiques d'un composé.

Un exemple de chromatogramme de fraction légère d'extrographie d'un brai charbonnier est fourni sur la figure 17.

- La chromatographie en phase gazeuse à haute température (CPG-HT)(109)

La chromatographie en phase gazeuse à haute température intéresse beaucoup les pétroliers qui pensent résoudre ainsi le problème de la caractérisation des coupes lourdes du pétrole (point d'ébullition supérieur à 550°C). En effet, les méthodes de distillation simulée existantes utilisent des colonnes remplies et des chromatographes limités en température de four (environ 380°C). La CPG-HT permet d'atteindre 440°C en température de four en utilisant des colonnes semi capillaires. Ces performances permettent d'éluer des molécules en C100 (de température d'ébullition de 708°C) au lieu de C60 précédemment (de température d'ébullition de 615°C), soit un gain d'environ 100°C.

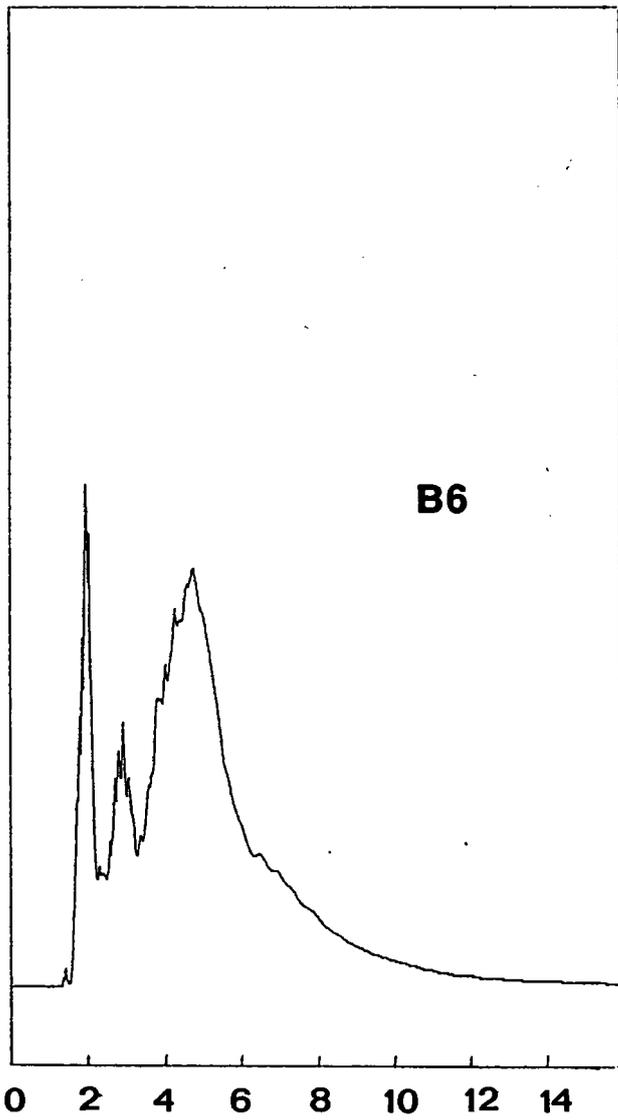
On considère, lors de la distillation simulée par CC, qu'une colonne chromatographique apolaire utilisée en programmation de température élue les produits injectés par ordre de points d'ébullition croissants (indépendamment de la nature chimique des molécules considérées). Mais un certain nombre d'opérations préalables sont indispensables dans le but d'obtenir une réponse quantitative du système chromatographique:

- l'enregistrement d'un blanc de signal. C'est à dire la montée en température de la colonne sans injection d'échantillon, en utilisant des conditions opératoires identiques à celles utilisées pour l'injection de l'échantillon, afin d'enregistrer l'évolution de la ligne de base et de ne pas prendre en compte le "bleeding" éventuel de la colonne.

- l'injection d'un mélange de n-paraffines ou de cires de Polywax pour déterminer la relation : Températures d'ébullition = f (temps de rétention). Malgré l'optimisation du ratio air/hydrogène à la flamme du détecteur à ionisation de flamme, on ne sait pas encore si la réponse de ce détecteur maintenu à 440°C pendant une heure est identique à celle d'un FID utilisé dans des conditions classiques de température.

- La chromatographie supercritique

L'application de la chromatographie en phase vapeur est limitée par la faible volatilité et la stabilité thermique des composants d'un résidu charbonnier ou pétrolier. En HPLC, l'analyse est possible mais longue car elle nécessite l'utilisation de colonnes capillaires pour obtenir une séparation efficace. Ces problèmes peuvent être résolus par l'utilisation d'un fluide supercritique qui a une densité et un pouvoir solvatant proche d'un liquide, une viscosité similaire à celle d'un gaz et un pouvoir de diffusion intermédiaire entre un gaz et un liquide⁽¹²⁴⁾. La densité du fluide supercritique, donc la solubilité et la rétention chromatographique des différentes substances, peut être modulée par la variation de la



Temps en minutes

FIGURE 18 : Chromatogramme au CO₂ supercritique du brai pétrolier B6 (122).

pression. Une augmentation de pression se traduit par une diminution de la rétention des solutés. La phase stationnaire généralement utilisée est un polysiloxal, le fluide le plus courant est le CO₂ pour des questions de sécurité, la détection peut se faire par absorption en UV, fluorescence, ou FID. L'intérêt de la méthode est son extrême rapidité (quelques minutes pour une analyse), une grande sensibilité, un gain en efficacité vis à vis de l'HPLC du fait de l'augmentation de la longueur des colonnes. Un exemple du chromatogramme au CO₂ supercritique du brai B6 est donné sur la figure 18.

β) les techniques spectroscopiques

- La spectroscopie infra rouge

La spectroscopie infra rouge est une méthode intéressante pour l'étude des résidus hydrocarbonés lourds car elle est un excellent moyen de contrôle et de suivi de l'évolution fonctionnelle au cours de différents traitements (fractionnements chromatographiques ou traitements thermiques) . Dans le cas de mélanges complexes, et notamment de dérivés carbonniers et pétroliers, elle permet la détermination de paramètres structuraux globaux. La spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (125 - 128) améliore la sensibilité et la rapidité de la méthode par une détection simultanée de toutes les fréquences (la durée d'enregistrement d'un spectre est de quelques secondes contre plusieurs minutes avec les spectroscopes dispersifs) ce qui permet d'accumuler les spectres et donc d'améliorer le rapport Signal/Bruit par un effet de moyenne et/ou de suivre des évolutions rapides de la composition des échantillons (cas de suivi de réaction). Pour des raisons d'insolubilité totale des brais et de certaines fractions dans les solvants couramment utilisés en spectrographie infra rouge (CS₂, CCl₄) les spectres sont généralement enregistrés à partir de pastilles de Bromure de Potassium ou en phase solide avec la technique DRIFT (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform). Un exemple de spectres infra rouge du résidu pétrolier B9 et d'un brai carbonnier B8 est donné sur la figure 19. L'attribution des principales bandes est donnée dans le tableau 6⁽³⁷⁾.

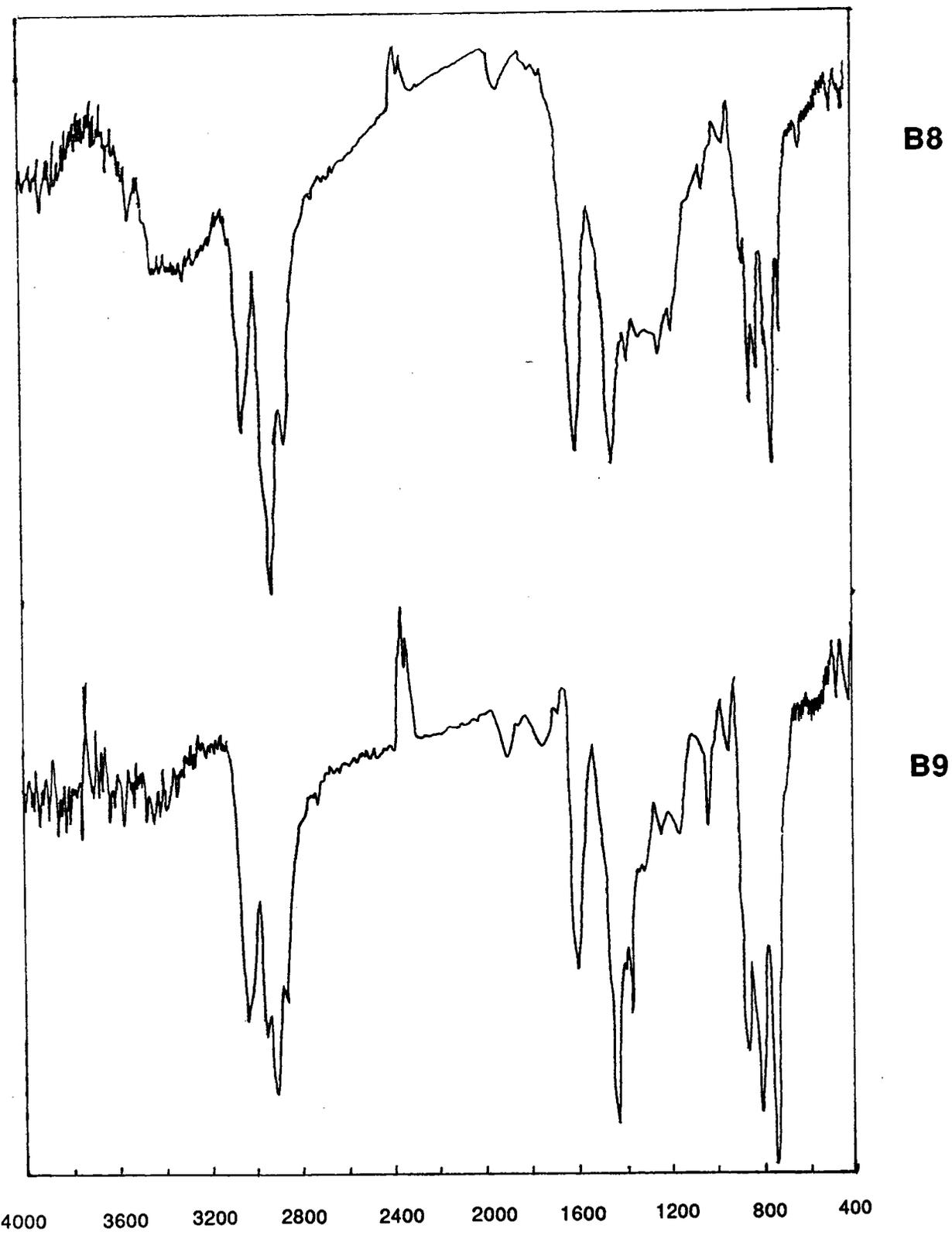


FIGURE 19 : Spectre infra rouge du brai charbonnier B8 et du résidu pétrolier B9.

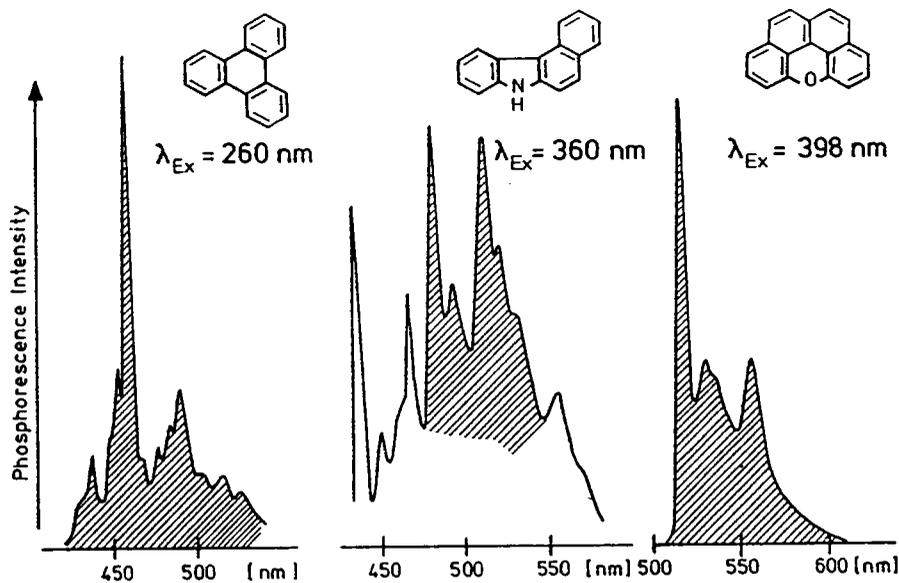
DOMAINE D'ABSORPTION NOMBRE D'ONDE (cm ⁻¹)	MODE DE VIBRATION	ATTRIBUTION DES BANDES
3300	élongation O-H :	groupements phénoliques
3090 - 2980	élongation =C-H :	hydrogènes aromatiques
2940	élongation C-H :	groupements CH aliphatiques
2925	élongation C-H :	groupements CH ₃ , CH ₂ aliphatiques
1700	élongation C=O :	groupements cétoniques
1762 - 1515	élongation C=C :	squelette aromatique
1515 - 1330	déformation C - H :	groupements CH ₃ , CH ₂ aliphatiques
1300 - 1000	élongation C-O :	phénols, alcools, éthers
1050 - 920		matière minérale
900 - 700	déformation C - H aromatique hors du plan :	hydrogènes aromatiques

TABLEAU 6 : Attributions des bandes en spectroscopie infra rouge(37).

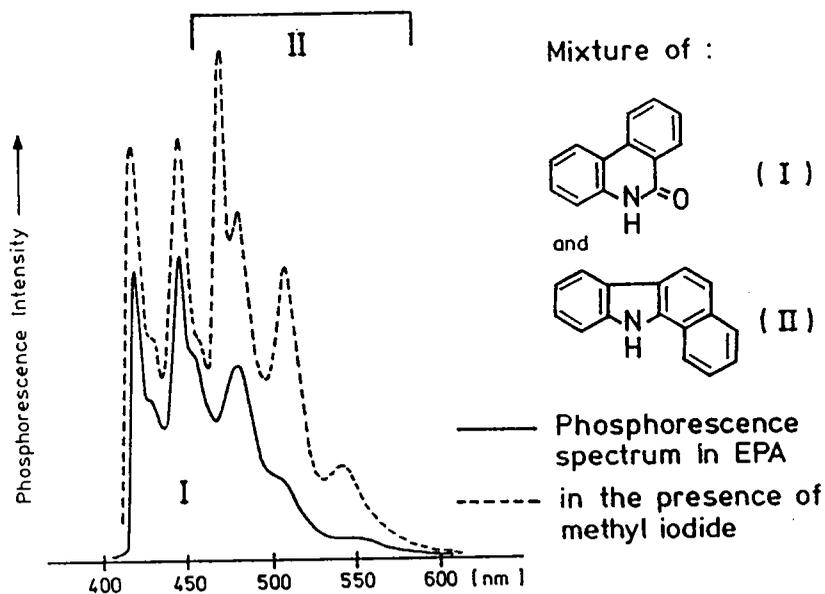
De nombreux paramètres structuraux peuvent être calculés par IR. Citons le calcul du facteur d'aromaticité des brais et de leurs fractions à partir des aires relatives des bandes aromatiques et aliphatiques des spectres infra rouge.

- La spectroscopie d'absorption UV/visible et la spectrométrie de fluorescence et de phosphorescence

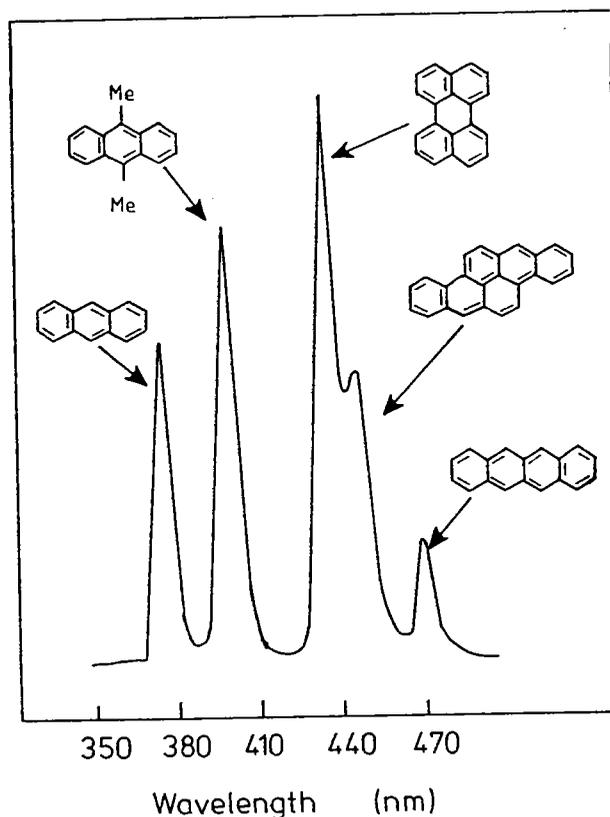
La complexité des mélanges des dérivés carbonniers et pétroliers limite leur analyse par spectrométrie d'absorption, l'effet bathochromique des substitutions alkyles ne permettent pas une analyse qualitative ou quantitative des résidus. L'identification de certains hydrocarbures polyaromatiques est possible après fractionnement par des méthodes chromatographiques^(130 - 132). Une amélioration de la résolution spectrale est obtenue en



a



b



c

FIGURE 20 : (a) : Identification de tryphénylène, de benzo (a) carbazole, et de phénanthridone par spectroscopie de phosphorescence dans une fraction de brai carbonnier (la partie hachurée correspond au spectre de phosphorescence de la molécule seule)⁽¹³³⁾.

(b) : Spectre de phosphorescence d'un mélange de phénanthridone et de benzo (a) carbazole en présence et en absence de CH_3I ⁽¹³³⁾.

(c) : Exemple de spectre de fluorescence UV/synchrone d'un mélange d'anthracène, de 9,10-diméthylanthracène, de pérylène, de dibenzo (b, def) chrysène et de naphtacène; $\Delta\lambda = 3\text{nm}$ ⁽¹⁴⁸⁾.

travaillant à des températures inférieures à la température ambiante (généralement 77K). Les spectrométries de fluorescence et de phosphorescence sont basées sur la propriété de certaines molécules excitées par laser, par lampe au mercure ou au xénon d'émettre de la lumière. Ces techniques permettent l'identification et le dosage de molécules individuelles dans un mélange complexe. Un exemple d'identification de composés par spectroscopie de phosphorescence est donné sur la figure 20 (a)⁽¹³³⁾.

Le spectre de fluorescence d'un composé dépend :

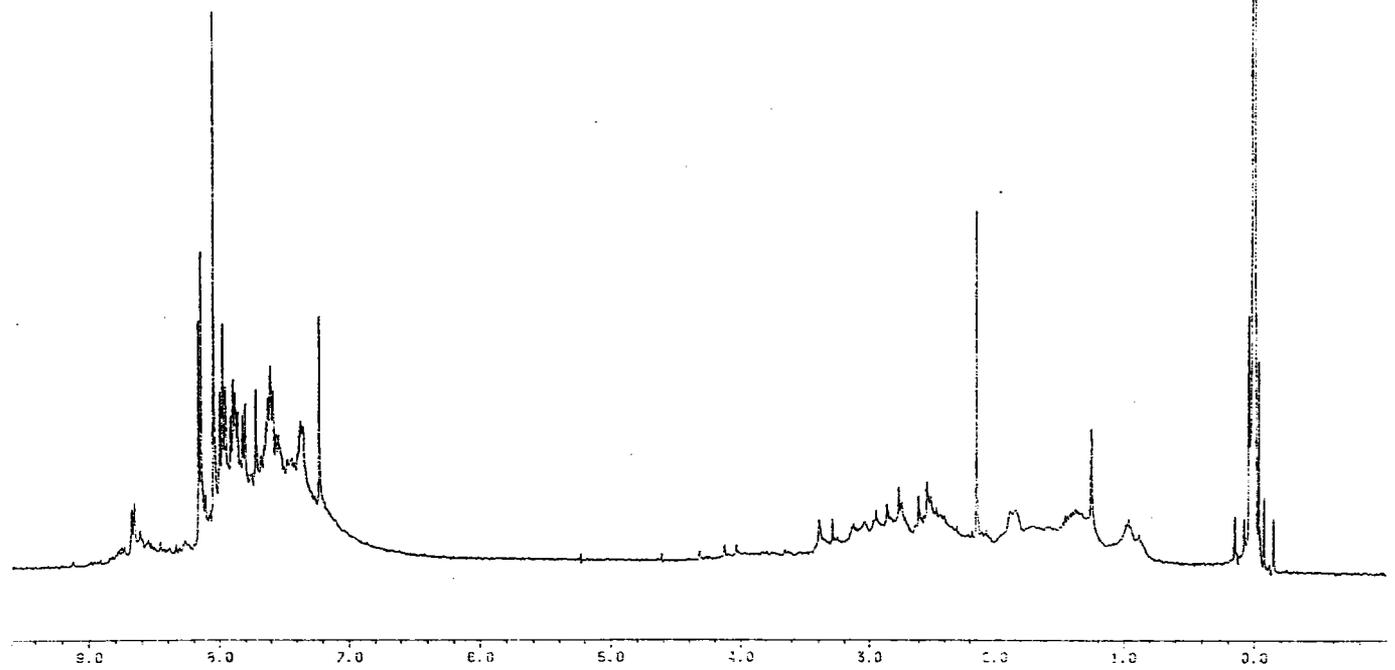
- de l'intensité de la fluorescence du composé ;
- s'il est excité préférentiellement par la source lumineuse ;
- si l'émission de fluorescence n'est pas absorbé par un autre constituant du mélange.

Ces méthodes ne peuvent s'appliquer qu'aux composés chromophores donc à l'identification de systèmes aromatiques et hétérocycliques, les composés alkylés n'ont pas de spectre de fluorescence très important. De plus, ces techniques sont très sensibles à l'instrumentation, à la température d'analyse au solvant utilisé, à la concentration de l'échantillon ce qui rend ardu la comparaison avec des bibliothèques de spectres. La sensibilité et la sélectivité des spectres de phosphorescence peuvent être augmentées par l'emploi d'atomes lourds (CH_3I , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$) qui augmentent l'intensité de la phosphorescence en favorisant les croisements électroniques intersystèmes. Un exemple est donné sur la figure 20 (b)⁽¹³³⁾. Le nitrate d'argent forme des complexes de transfert de charge préférentiellement avec les aza aromatiques, très fortement donneurs d'électrons⁽¹⁰⁷⁻¹⁰⁸⁾, ce qui augmente la phosphorescence de ces composés.

La spectroscopie UV/ synchrone permet l'enregistrement simultanément des longueurs d'onde de l'excitation et de l'émission avec un intervalle $\Delta\lambda$ fixé ce qui simplifie considérablement les spectres. Un exemple est donné sur la figure 20 (c)⁽¹⁴⁸⁾. Cependant de tels spectres ne sont pas toujours obtenus il arrive que certains composés peuvent en masquer d'autres.

Toutes ces techniques apparaissent plutôt comme complémentaires de la RMN et de la SM.

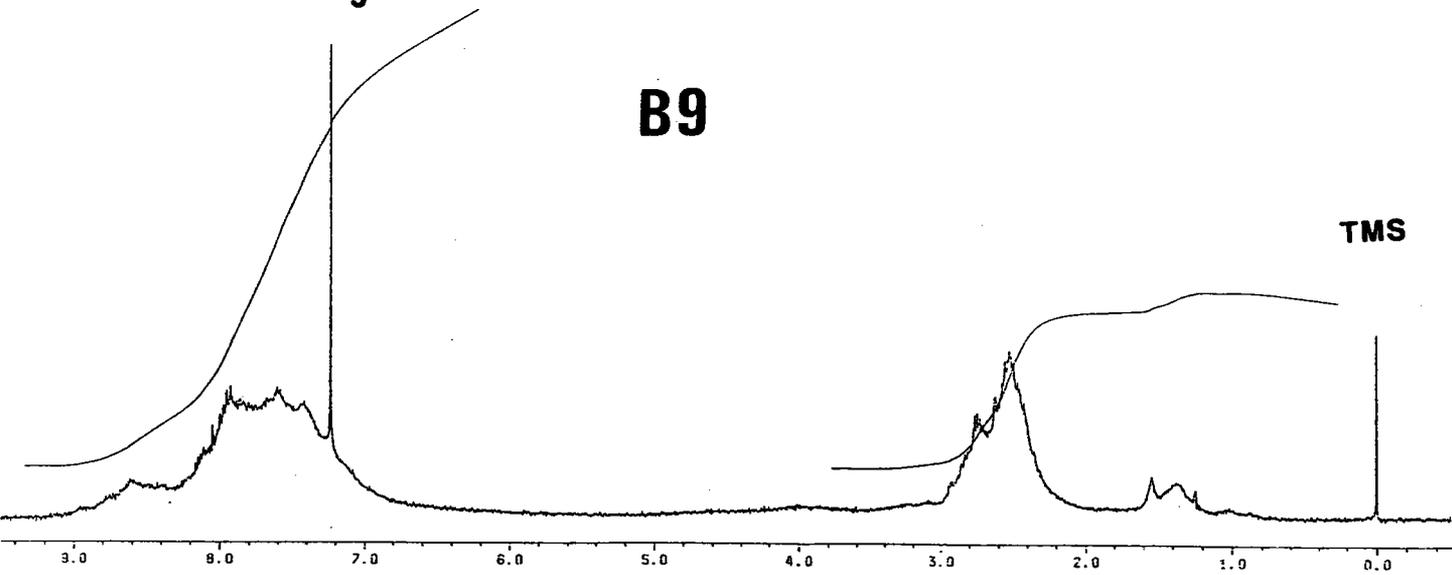
B8



CDCl₃

B9

TMS



DEPLACEMENT CHIMIQUE EN PPM

FIGURE 21 : Spectres RMN ¹H des brais charbonniers B8 et pétrolier B9 (dans CDCl₃ - BRUCKER AM 400 - 400 MHz).

- La résonance magnétique nucléaire (RMN)* RMN¹H

Nous ne décrivons que l'application de cette méthode. En général, le spectre RMN¹H est découpé en 7 zones de déplacements chimiques caractéristiques des différents protons^(134, 149). Ces zones sont reportées dans le tableau 7. Un exemple de spectres du brai carbonnier B8 et du brai pétrolier B9 obtenus avec CDCl₃ comme solvant est donné sur la figure 21.

DEPLACEMENT CHIMIQUE (ppm)		ATTRIBUTION
0,5 - 1,0	H _γ	Hydrogènes en position γ d'un cycle aromatique
1,0 - 1,6	H _β	Hydrogènes en position β d'un cycle aromatique
1,6 - 2,0	H _F	CH et CH ₂ naphténiques en γ d'un cycle aromatique
2,0 - 3,3	H _α	Hydrogènes en position α d'un cycle aromatique
3,3 - 4,5	H _n	Ponts méthylènes (Ar-CH ₂ -Ar)
5,0 - 6,0	H _{OH}	Hydrogènes phénoliques
>6	H _{ar}	Hydrogènes aromatiques

TABEAU 7 : Découpage des spectres RMN¹H (134, 149).

L'intégration de chaque zone permet d'évaluer les paramètres structuraux caractéristiques d'un résidu.

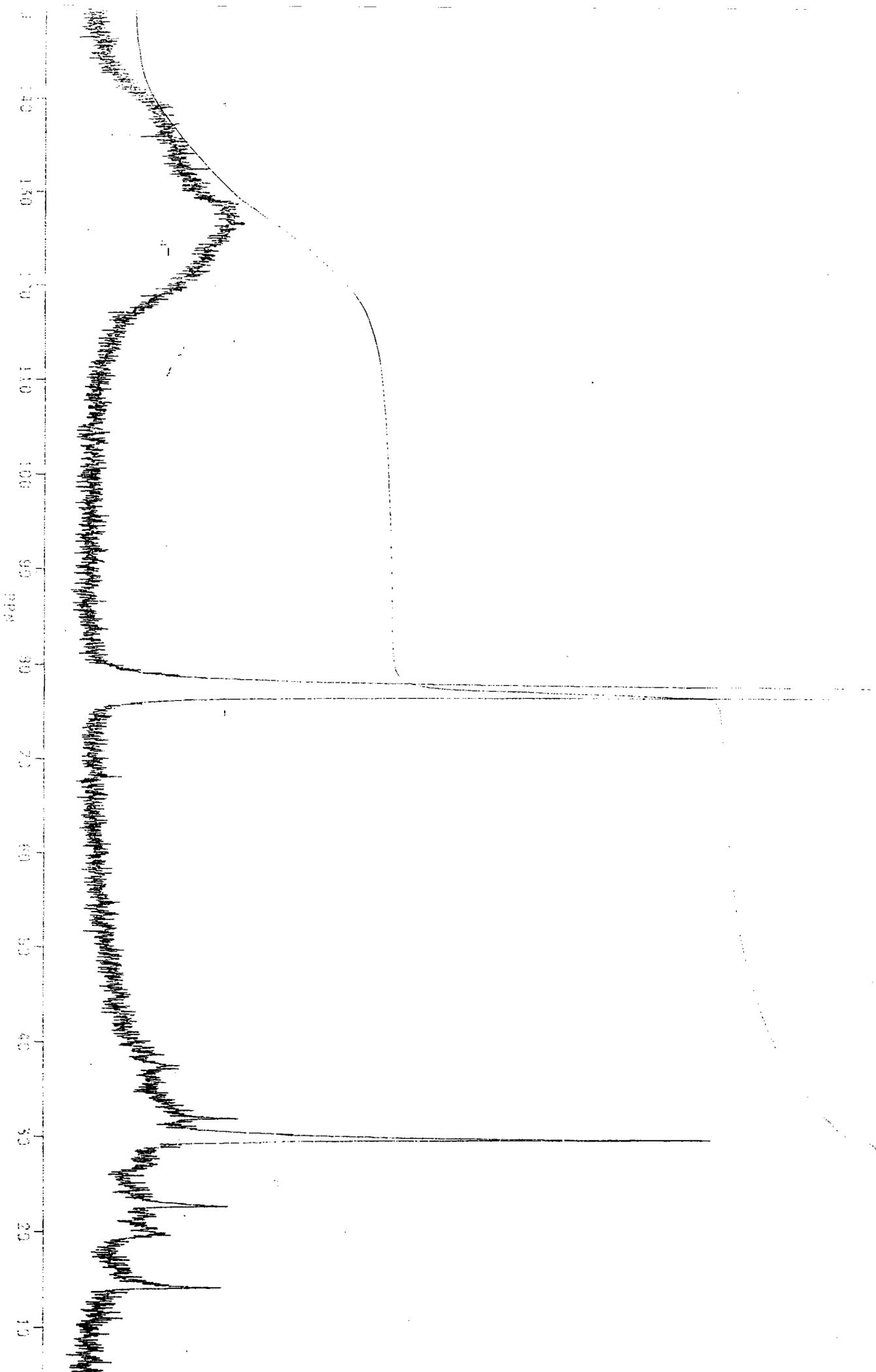


FIGURE 22 : Spectre RMN ^{13}C du brai pétrolier B4 (dans CDCl_3 - BRUCKER AM 400 - 400 MHz).

- RMN ^{13}C

La RMN ^{13}C permet l'étude du squelette carboné des échantillons et même de différencier les différents types de carbones grâce à des séquences de pulses adaptées Ceci aboutit à la modélisation des structures d'un résidu ou d'une fraction en association avec d'autres techniques d'analyses complémentaires (analyse élémentaire, masse moyenne en nombre, RMN ^1H).

Malheureusement cette technique présente différents inconvénients quant à la quantitativité :

- dans un souci de simplification des spectres, il convient d'annuler tous les couplages ^{13}C - ^1H par l'application d'un découplage du proton sur tout le spectre ("broad band decoupling").

Mais ceci tend à modifier la répartition statistique des spins des carbones dans les différents niveaux d'énergies (effet NOE), ce qui se traduit par une exhaltation inégale des raies. Pour y remédier, on utilise le découpleur large bande uniquement pendant la période d'acquisition ("Inverse Gated Decoupling);

-le temps de relaxation longitudinal (T_1) diffère suivant le type de carbone et peut être très long (plus de 60s pour certains carbones quaternaires). De ce fait, les temps de repos entre chaque accumulation sont très longs malgré l'utilisation d'agents de relaxation qui permettent de diminuer ce temps d'un facteur 5. La RMN ^{13}C nécessitant de nombreuses accumulations (à cause de la faible constante gyromagnétique du carbone 13), l'acquisition d'un spectre nécessite généralement plusieurs heures. Un exemple de spectre de RMN ^{13}C du brai B9 est fourni sur la figure 22.

L'attribution des déplacements chimiques en RMN ^{13}C est fournie dans le tableau 8.

DEPLACEMENT CHIMIQUE (ppm)	ATTRIBUTION
0 - 70	Carbones saturés
10 - 15	CH ₃ des groupements butyles
20 - 45	Carbones naphténiques
118 - 130,5	Carbones aromatiques protonés
123 - 126	Carbones aromatiques communs à 3 cycles
128,5 - 136	Carbones aromatiques communs à 2 cycles
129 - 137	Carbones aromatiques substitués par un groupement méthyle
>137	Carbones aromatiques substitués par une chaîne aliphatique autre que méthyle ou carbones aromatiques communs à un cycle aromatiques et un cycle saturé penta carboné

TABLEAU 8 : Découpage des spectres RMN ¹³C (135).

La RMN en phase liquide rencontre le problème de la solubilisation totale de l'échantillon dans le solvant d'analyse. La RMN du solide, à cause des temps de relaxation extrêmement longs, se heurte à des problèmes de quantitativité. Cependant, des études en RMN Haute Température ont récemment fourni des résultats particulièrement intéressants sur le comportement thermique des brais⁽¹²⁹⁾.

- La spectrométrie de masse

L'ionisation par impact électronique à 70 électron volts n'est pas adaptée à l'étude des produits lourds hydrocarbonés car les spectres obtenus sont constitués de milliers de pics qui se chevauchent. Il faut utiliser une ionisation par impact électronique à bas voltage (Low Voltage : LV MS) à 9 - 12 eV pour obtenir uniquement le pic de l'ion moléculaire. De plus, l'utilisation de la spectrométrie de masse haute résolution permet de distinguer des molécules différentes ayant même masse (exemple : Coronène = 300,09039 amu et triméthyle benzantraquinone = 300,11502 amu). Le facteur limitant en spectrométrie de masse haute résolution est la sensibilité⁽¹⁶²⁾. Récemment, des modes d'ionisations chimiques (CI MS) et magnétiques (FI MS) ainsi que la spectrométrie de masse tandem ou MS MS (un fragment produit dans un premier spectromètre de masse est analysé par un second spectromètre de masse) ont été appliqués aux dérivés charbonniers et pétroliers^(163 - 166). Mais dans la plupart des cas, une séparation préliminaire de l'échantillon par une technique chromatographique est souhaitable, ceci a conduit aux développements de couplage GC/MS ou HPLC/MS. Cette technique se heurte au problème du nombre très important d'isomères pour une molécule, par exemple pour une masse de 196 unités de masse atomique, 217 isomères pouvant être présents dans la composition d'un dérivé pétrolier ou charbonnier ont été recensés⁽¹⁴⁸⁾. Très récemment, l'utilisation de microsondes laser couplées à un spectromètre de masse à temps de vol a permis d'augmenter sensiblement l'éventail des moyens d'investigation des résidus lourds. Ainsi des molécules de plus de 10000 amu ont été mises en évidence dans des résidus lourds d'hydroliquéfaction⁽¹⁶⁹⁾.

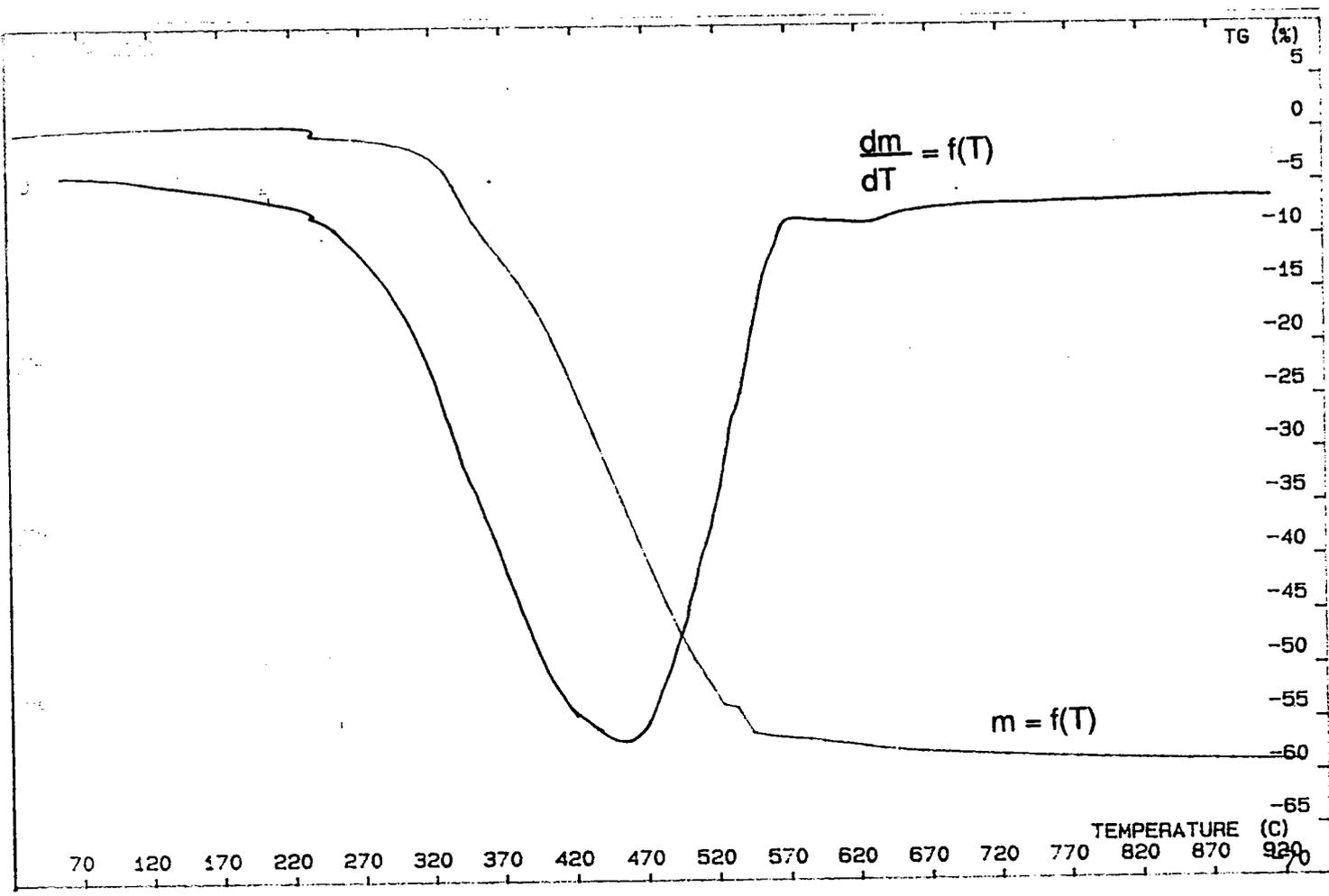


FIGURE 23 : Thermogramme obtenu par ATG du brai pétrolier B9.

γ) Les analyses thermiques et physico chimiques

- L'Analyse thermogravimétrique (ATG)

Cette technique donne l'évolution de la masse d'un produit en fonction d'une loi de chauffe. L'allure du thermogramme obtenu dépend des conditions dans lesquelles la mesure a été réalisé (vitesse de chauffe, nature de l'atmosphère (air, CO₂, CO ou atmosphère inerte), taille des particules, masse de l'échantillon, géométrie de l'appareil). La courbe dérivée (dm/dt) représente la vitesse de perte de poids en fonction de la température. Les surfaces des pics obtenus dans ce cas sont proportionnelles aux variations de poids. Des phénomènes physiques (fusion, recristallisation...) et chimiques (dégradation, dismutation, dépolymérisation, dissociation...) peuvent venir compliquer l'interprétation des thermogrammes⁽¹⁵⁰⁾. L'ATG fournit plusieurs types d'informations :

- l'évolution de la masse de l'échantillon en fonction de la température;
- la détermination du pourcentage de masse résiduelle en fin d'analyse à la température finale;
- la détermination des températures caractéristiques de décomposition thermique et de maximum de perte de masse.

Ces données fournissent une information sur le comportement thermique des résidus lourds.

Schématiquement on subdivise les processus en 3 étapes :

- * avant 200°C : élimination d'eau, réactions de condensation et décarboxylation.
- * 350°C - 400°C : zone de décomposition thermique active.
- * zone de dégazéification secondaire : élimination progressive des hétéroatomes.

Un exemple de thermogramme du brai pétrolier B9 obtenu selon les conditions de l'annexe 12 est fourni sur la figure 23.

- L'Analyse Thermique Différentielle

L'Analyse Thermique Différentielle est une mesure des variations de température (ΔT) entre l'échantillon et une substance de référence inerte dans les conditions de programmation de température. Ce fut la première technique utilisée pour étudier les effets thermiques se produisant au cours de la pyrolyse des charbons⁽¹⁵²⁾. Cette méthode est actuellement supplantée par l'utilisation conjointe de l'analyse calorimétrique différentielle et de l'ATG, qui permet de déterminer la nature endothermique ou exothermique des réactions chimiques⁽¹⁵⁹⁾.

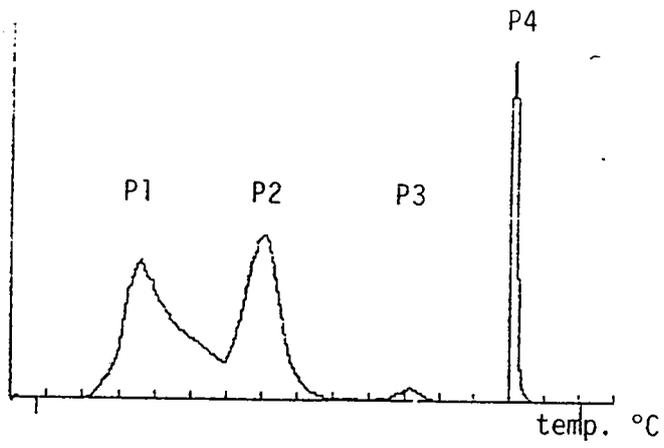
- L'analyse calorimétrique différentielle

L'analyse calorimétrique différentielle (Differential Scanning Calorimetry : DSC) est une mesure de la variation d'enthalpie de l'échantillon au cours de la pyrolyse. Elle permet l'étude de la décomposition thermique de l'échantillon par estimation quantitative des effets thermiques ($+\Delta H$, $-\Delta H$) ainsi que la détermination de la chaleur spécifique en fonction de la température. Cette technique est surtout utilisée pour la détermination de la température de transition vitreuse d'un matériau^(153 - 158). La différence entre l'ATD et la DSC réside dans le principe de la mesure : en ATD, la valeur de ΔT est mesurée à l'aide de thermocouples introduits dans la nacelle contenant la référence et celle de l'échantillon alors qu'en DSC la mesure est réalisée en creuset fermé.

- L'Analyse Pyro Oxydante (APO)

Cette méthode développée par B. FIXARI a été initialement conçue pour étudier des produits lourds pétroliers. Le domaine d'application de l'analyse pyro oxydante a été étendu aux

Spectre du carbone



Spectre de l'hydrogène

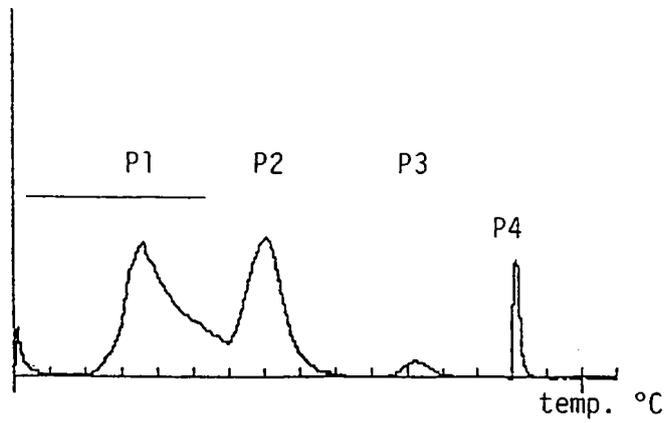


FIGURE 24 : Thermogramme obtenu par APO du brai charbonnier B1.

produits lourds carbonniers⁽¹⁶¹⁾. Cette technique d'analyse thermique présente plusieurs avantages par rapport à l'ATG traditionnelle :

- la détermination des rapports H/C, S/C et N/C des volatils ;
- la mise en évidence de la réactivité thermique de l'échantillon ;
- l'obtention de la courbe de distillation simulée.

Un exemple de thermogramme du brai carbonnier B1 obtenu selon les conditions de l'annexe 11 sur le brai B10 est donné sur la figure 24.

- Détermination de la masse moyenne en nombre

Plusieurs techniques permettent d'accéder à une valeur moyenne de la masse moléculaire d'une fraction :

- la chromatographie en phase gazeuse pour les fractions légères⁽¹⁴³⁾ ;
- la cryoscopie⁽¹³⁶⁾ ;
- l'ultracentrifugation^(137, 138) ;
- la microscopie électronique^(139, 140, 141) ;
- la RMN⁽¹⁴²⁾ ;
- la chromatographie par perméation de gel^(85, 86) ;
- l'osmométrie à tension de vapeur (VPO) ou tonométrie.

Nous avons dans notre étude, utilisé la dernière méthode (qui est basée sur la différence de tension de vapeur d'un solvant pur et la solution de l'échantillon dans ce même solvant) qui demande une certaine prudence au niveau de l'interprétation des résultats^(144, 145). En effet la nature du solvant et la solubilité de l'échantillon dans ce solvant, la concentration des échantillons, la température de travail influent sur les résultats. C'est pourquoi nous travaillons dans la pyridine et que nous extrapolons les mesures à dilution infinie afin

d'éviter les erreurs dues aux phénomènes d'association.

Le tableau 9 résume les principales techniques d'identification structurales des brais.

METHODES	RESULTATS
Cryoscopie Ultracentrifugation Microscopie électronique Résonance Magnétique Nucléaire Chromatographie par perméation de gel Osmométrie à tension de vapeur Chromatographie en phase gazeuse	Détermination de la masse moléculaire moyenne en nombre ref.136 -145
Résonance Paramagnétique Electronique	Etude des centres paramagnétiques. Détermination de la concentration en radicaux libres au cours de traitements thermiques ou chimiques ref. 167 - 168
Spectroscopie UV et Fluorescence UV synchrone	Identification des Hydrocarbures Poly Aromatiques souvent complétée par la fluorescence ref. 130 - 133
Spectroscopie Infra Rouge et Infra Rouge à Transformée de Fourier	Etude fonctionnelle. Suivi de fractionnements chromatographiques. Etude de groupements hétéroatomiques (O, N). Détermination de facteur d'aromaticité ref. 125 - 128
Résonance Magnétique Nucléaire du proton et du carbone 13	Détermination de la teneur en protons en position α β γ d'un noyau aromatique. Détermination de facteur d'aromaticité. Répartition des carbones par famille ref. 134, 135, 149
Analyse Elémentaire	Détermination de la teneur en carbone, hydrogène, azote, soufre, oxygène
Analyse Thermique Différentielle	Mesure des variations de température entre l'échantillon et une substance de référence inerte dans les conditions de programmation de température ref.152, 159
Analyse ThermoGravimétrique	Mesure de la variation de la masse d'un échantillon lors de sa montée ou descente en température ref. 150
Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC)	Mesure de la variation d'enthalpie de l'échantillon au cours de la pyrolyse. Etude de la décomposition thermique. Estimation quantitative des effets thermiques ($+\Delta H$ - ΔH). Détermination de la chaleur spécifique en fonction de la température et du point de transition vitreuse. ref. 153 - 158
Analyse Pyro Oxydative	Détermination des rapports H/C, S/C, N/C au cours du traitement thermique d'un échantillon ref. 160 - 161
Spectrométrie de masse, couplage avec la chromatographie gazeuse	Caractérisation des composés aromatiques azotés, soufrés et oxygénés. Séparation et identification des composés volatiles ref. 162 - 166

TABLEAU 9 : Résumé des principales techniques d'identification structurales des brais et de leurs fractions.

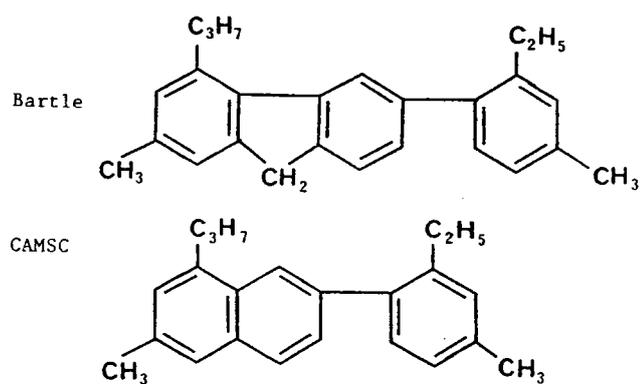
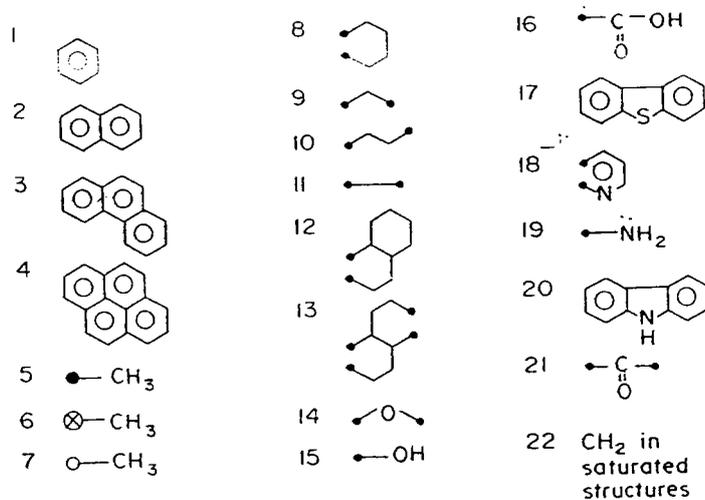


FIGURE 25 : Modélisation d'un extrait supercritique de charbon selon K. D. BARTLE (151) et selon un logiciel informatique (114).

3) MODELISATION DES RESIDUS ET DE LEURS FRACTIONS

Les brais sont des mélanges complexes de plusieurs milliers de molécules, mais des structures moyennes peuvent être construites à partir du nombre d'atomes et de groupements dans une molécule moyenne, en accord avec les paramètres structuraux déterminés précédemment selon plusieurs techniques d'analyses complémentaires. Bien que le nombre de molécules présentes dans les dérivés charbonniers soit très important, PETRAKIS et coll. remarquent que ces molécules sont composées d'un nombre relativement restreint d'unités structurales. Ils pensent que ces groupements structuraux (dont la liste est donnée dans le tableau 10) plus que les molécules individuelles déterminent le comportement chimique des dérivés charbonniers. Par conséquent, la concentration de ces groupes fonctionnels pourrait être utilisée pour estimer les propriétés des dérivés charbonniers et pétroliers^(115 - 121).

De nombreux logiciels informatiques ont été mis au point pour donner une représentation moléculaire moyenne à partir de valeurs déterminées par RMN ^1H , ^{13}C , masse moyenne en nombre, analyses élémentaires par exemple. La comparaison de la modélisation d'un extrait supercritique de charbon selon une méthode informatique (CAMSC) à partir de paramètres obtenus par RMN ^1H et ^{13}C , et d'analyse élémentaires⁽¹¹⁴⁾ et selon K. D. BARTLE⁽¹⁵¹⁾ à partir uniquement de paramètres obtenus par RMN ^1H et ^{13}C est illustrée sur la figure 25.



- groupements liés directement à un noyau aromatique
- groupements liés directement à un carbone α d'un noyau aromatique
- ⊗ groupements liés directement à un carbone β ou plus d'un noyau aromatique

TABLEAU 10 : Groupements structuraux rencontrés dans les dérivés charbonniers (116).

Ces modélisations ne donnent évidemment qu'une indication des structures majoritaires. Il se peut donc que deux échantillons différant considérablement par leurs compositions soient représentés par la même structure moyenne. De plus, certaines structures spécifiques pouvant avoir un rôle déterminant dans la réactivité de la fraction seront ignorées car présentes en très faible quantité.

En conclusion, cette méthode de modélisation des résidus lourds est une méthode utile et rapide de comparaison des résultats des paramètres structuraux déterminés et de suivi de l'évolution de la composition chimique d'un produit lors d'un processus de transformation.

Nous traiterons du comportement thermique des résidus lourds dans le chapitre III.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1: M. J. MIMA, H. SCHULTZ, W. E. Mc KINSTY, "Analytical methods for coal and coal products" C. KARR, Jr Academic press NEW YORK., 1, 557, (1978).
- 2: I. SCHWAGER, T. F. YEN, Fuel, 50, 1381, (1978).
- 3: M. L. POTSMAN, E. L. YOUNGBLOOD, G. E. OSWALD, W. COHRAN, Fuel, 61, 314, (1982).
- 4: W. R. JACKSON, F. P. LARKINS, P. THWELIS, I. WATKINS, Fuel, 62, 606, (1986).
- 5: R. E. TISCHER, B. R. UTZ, "A standard batch screening test for coal liquefaction catalyst", Preliminary report DOE/PETC/TR.83/2, (1983).
- 6: M. BESSON, R. BACAUD, H. CHARCOSSET, V. L. CEBOLLA, M. OBERSON, Fuel Process. Techn., 12, 91, (1986).
- 7: T. F. YEN, "Chemistry and structure of coal derived asphaltenes and preasphaltenes", Interim report - University of Southern California (1980).
- 8: B. D. BOCKRATH, C. L. D. DONNE, F. K. SCHWEIGHARDT, Fuel, 57, 4, (1978).
- 9: B. D. BOCKRATH, F. K. SCHWEIGHARDT, Anal. Chem., 51, 1164, (1979).
- 10: F. K. SCHWEIGHARDT, B. M. THOMAS, Anal. Chem., 50, 1381, (1978).
- 11: D. DUMAY, Thèse de doctorat 3^{ème} cycle, Université de Metz, (1985).
- 12: J. M. MOUCHOT, Mémoire ingénieur CNAM, Université de METZ, (1978).
- 13: I. C. G. DRYDEN, Fuel, 30, 145, (1951).
- 14: M. M. BODUSZYNSKI, R. Y. HURTTUBISE, H. F. SYLVA, Anal. Chem., 54, 372, (1982).
- 15: R. L. JOLLEY, B. R. RODGERS, B. M. BENJAMIN, M. L. POUTSMA, E. C. DOUGLAS, D. A. Mc WHIRTEY, "Studies of the effect of selected non donor solvents on coal liquefaction yields", Oak Ridge National Laboratory, (1983).

- 16: D. D. WHITEHURST, "Organic chemistry for coal" J. W. LARSEN ED., Amer. Carbon Society Symposium Series, 71, 15, (1978).
- 17: M. BOUQUET, J. Y. HAMON, Symposium international LYON, ED Technip., p196, (1984) .
- 18: H. MALLISON, "Bitumen, Teere, Asphalte, Peche", 1, 313, (1950).
- 19: Mc NEIL, Journal of Applied Chemistry, 11, 90, (1961).
- 20: M. C. FOUCHERES, Thèse de doctorat 3^{ème} cycle, Université de METZ, (1984)
- 21: M. ALULA, D. DUMAY, D. CAGNIANT, International Conference on Coal Science, MAASTRICHT, (1987).
- 22: M. ALULA, Thèse de doctorat 3^{ème} cycle, Université de Metz, (1988).
- 23: H. R. SCHULTEN, A. MARZEC, Fuel, 65, 855, (1984).
- 24: C. E. SNAPE, K. D. BARTLE, Fuel, 63, 883, (1984).
- 25: J. E. BLESSING, D. S. ROSS, Organic Chemistry of Coal , ACS Symposium Series, 71, 171, (1978).
- 26: W. MAJEWSKI, Z. LISICKI, W. RYBINSKI, a: Fuel Process. Techn., 20, 103, (1988); b: Compendum 82/83 Kurzfassung der Vorträge der 27 DGMK, Haupttagung, Aachen, (1982).
- 27: D. K. BARTLE, T. G. MARTIN, D. F. WILLIAMS, Fuel, 54, 226, (1975).
- 28: J. C. WHITEHEAD, D. F. WILLIAMS, J. INST. Fuel, 68, 182, (1975).
- 29: R. R. MADDOCKS, J. L. GIBSON, D. F. WILLIAMS, Chem. Eng. Prog., 75, 49, (1979) .
- 30: R. CEYLAN, A. OLCAY, Fuel, 60, 197, (1981).
- 31: G. V. DESHPANDE, G. D. HOLDER, A. A. BISHOP, J. GOPAL, I. WENDER, Fuel, 63, 956, (1984).
- 32: J. R. KERSHAW, J. M. OVERBEEK, Fuel, 63, 1174, (1984).
- 33: S. E. TOWNE, Y. T. SHAH, G. D. HOLDER, G. V. DESHPANDE, D.C. CRONAUER, Fuel, 64, 883, (1985).

- 34: J. R. KERSHAMW, Fuel Process. Techn., 13, 111, (1986).
- 35: A. WILHELM, Fuel Process. Techn., 65, 1209, (1986).
- 36: I. BALISKAN RAO, A. K. DAS, N. V. K. DUTT, Y. V. SUBBA RAO, Fuel Process. Techn., 17, 1, (1987).
- 37: C. LACORDAIRE, Thèse de doctorat de 3^{ème} cycle, Université de Metz, (1990).
- 38: K. W. HUTCHENSON, J. R. ROEBERS, M. C. THIES, nineteenth biennial conference on Carbon -Extended abstracts, p 218-219, University Park PA (USA) June 25-30, (1989).
- 39: M. FARCASIU, T. O. MITCHELL, D.D. WHITEHURST, Chem. Techn., 681, (1977).
- 40: D. D. WHITEHURST, T. O. MITCHELL, M. FARCASIU, "Coal liquefaction", Academic Press, London, 31, (1980).
- 41: M. FARCASIU, Fuel, 56, 9, (1977).
- 42: D. D. WHITEHURST, S. E. BUTRILL, F. J. DERBYSHIRE, M. FARCASIU, G. A. ODOERDER, L. R. RUDNICK, Fuel, 61, 994, (1982).
- 43: D. E. HIRSCH, R. L. HOPKINS, H. J. COLEMAN, F. O. COTTON, C. J. THOMPSON, Anal. Chem. , 44, 915, (1972).
- 44: H. J. COLEMAN, J. E. DOOLEY, D. E. HIRSCH, C. J. THOMPSON, Anal. Chem. , 45, 1724, (1973).
- 45: D. M. JEWELL, J. H. WEBER, J. W. BUNGER, H. PLANCHER, D. R. LATHAM, Anal. Chem. , 44, n° 8, 1391, (1972).
- 46: API 60, Annual Report n°14 Juillet (1972) et (1973).
- 47: L. MILAN, SELUCKY, C. YINGLY, R. TOMOKY, P. OTTO, STRAUSZ, Fuel, 35, 369, (1977).
- 48: P. VERCIER, Revue IFP, 36, n°1, 58, fev. (1981).
- 49: D. DUMAY, Thèse de doctorat 3^{ème} cycle, Université de Metz, (1984).
- 50: J. L. THIEBAULT, Thèse d'Ingénieur CNAM, Metz, (1981).

- 51: J. C. SUATONI, H. R. GARBER, B. E. DAVIS, *J. Chrom. Sci.* , 13, 367, (1975).
- 52: E. FITZER, K. J. HUTTINGER, H. TILLMANS, *Int. Conf. on Carbon, Gatlinburg (Tennessee)*, (1973)
- 53: W. A. DARK, W. H. Mc FADDEN, D. L. BRADFORD, *I. of Chrom. Sci.* , 15, 454, (1977).
- 54: J. W. LARSEN, "Organic Chemistry of coal", ACS Symposium Series (WASHINGTON), (1977).
- 55: F. S. JACOBS, R. H. FILBY, *Fuel*, 62, 1186, (1983).
- 56: Z. J. STOMPEL, K. D. BARTLE, *Fuel*, 61, 817, (1982).
- 57: J. E. SCHILLER, D. R. MATHIASON, *Analytical Chemistry*, 49, 1225, (1977).
- 58: R. B. CALLON, C. A. SIMPSON, J. G. BENDORAITIS, *Analytical chemistry of liquid fuel sources -adv. chem. ser.* 170, 307, (1978).
- 59: S. E. SHEPPELE, P. A. BENSON, *Am. Chem. Soc. (Div. Pet. Chem.)*, 963, (1979).
- 60: T. E. COGSWELL, D. R. LATHAM, *Am. Chem. Soc. (Div. Fuel Chem.)*, 23, 58, (1978).
- 61: CLARENCE KARR Jr. , "Analytical methods for coal and coal products" (Academic Press London), vol 1, 473.
- 62: D. W. LATER, B. W. WILSON, M. L. LEE, *Anal. Chem.* , 57, 2979, (1985).
- 63: K. D. BARTLE, M. L. LEE, S. A. WISE, *Chem. Soc. Rev.* , 10, 113, (1981).
- 64: R. P. W. SCOTT, *J. chromatogr. Sci.* , 18, 297, (1980).
- 65: B. L. KARGER, L. R. SNYDER, C. HORWATH, "An introduction to separation science", WILEY, NEW-YORK, (1974).
- 66: L. R. SNYDER, *J. Chromatogr.* , 63, 15, (1971).
- 67: R. J. HURTUBISE, T. W. ALLEN, H. F. SILVER, *Anal. Chem. Acta.* , 126, 225, (1981).
- 68 : M. SWISTEK, rapport de DEA, Université de METZ, (1989).
- 69: H. ENGELHARDT, H. WIEDMAN, *Anal. Chem.* , 45, 1641, (1973).

- 70: R. V. BARBOUR, S. M. DORRENCE, T. L. VOLLMER, J. D. HARRIS, ACS, Div. of Fuel Chem. prepar., 21, 278, (1976).
- 71: J. R. ROEBERS, K. W. HUTCHENSON, M. C. THIES, G. C. LICKFIEL, Int. Conf. on Carbon, Paris, 361, (1990).
- 72: G. BOLANOS, T. HOCHGESCHURTZ, M. C. THIES, Int. Conf. on Carbon, Santa Barbara (USA), 361, (1991).
- 73: P. A. S. SMITH, J. C. ROMINE, S. S. P. CHOU, R. P. SCHROEDER, "Chemistry of Asphaltènes" - Advances chemistry series 195, 1981.
- 74: J. W. BUNGER, N. C. LI, "Chemistry of Asphaltènes" - Advances chemistry series 195, 1981.
- 75: R. V. SCHULTZ, J. W. JORGENSEN, M. P. MASKARINEC, M. NOVOTNY, L. J. TODD, Fuel, 58, 783, (1979).
- 76: F. K. SCHWEIGHARDT, H. F. RETROFSKY, R. A. FRIEDEL, Fuel, 55, 313, (1976).
- 77: C. V. PHILIP, R. G. ANTHONY, Fuel, 61, 357, (1982).
- 78: N. EVANS, T. M. HALEY, M. J. MULLIGAN, K. M. THOMAS, FUEL, 65, 694, (1986).
- 79: M. J. MULLIGAN, K. M. THOMAS, A. T. TYTKO, Fuel, 66, 147, (1987).
- 80: K. D. BARTLE, D. G. MILLS, M. J. MULLIGAN, I. O. AMAECHINA, N. TAYLOR, Anal. Chem., 58, 2403, (1986).
- 81: H. H. OELERT, J. H. WEBER, Erdol und Kohle, 23, 484, (1970).
- 82: P. POPLÉ, J. FANHRICH, M. STYSKAL, J. of Chromatogr. Sci., 14, 437, (1976).
- 83: I. G. BERGMAN, L. J. DUFFY, R. B. STVENSON, Anal. Chem., 43, 131, (1971).
- 84: I. C. LEWIS, B. A. PETRO, J. POLYM. Sci., 14, 1975, (1976).
- 85: I. MOCHIDA, K. SAKANISHI, Y. KOPRAI, H. FUJITSU, Fuel, 65, 1090, (1986).
- 86: F. V. STHOL, Am. Chem. Soc. (Div. Fuel Chem.), 34(3), 814, (1989).

- 87: T. EDSTROM, B. A. PETRO, J. Polym. Sci., 21, 171, (1978).
- 88: J. L. WONG, C. M. GLADSTONE, Fuel, 62, 870, (1983).
- 89 : R. TONINGAS, Y. P. GROVER, Fresenius Z Anal. Chem., 315, 515, (1983).
- 90 : R. J. ARTZ, F. K. SCHWEIGHARDT, J. of Liquid Chromatography, 312, 1807, (1980).
- 91 : O. JANSSEN, H. J. NEUMANN, BGMK Projeckt, 242 (HAMBURG), (1982).
- 92: G. FELIX, C. BERTRAND, Analisis, 17(6), 326, (1989).
- 93 : T. W. ALLEN, R. J. HURTUBISE, H. F. SILVER, Anal. Chem., 57, 666, (1985).
- 94 : A. MATSUNAGA, Anal. Chem., 55, 1375, (1983).
- 95 : M. M; BODUSZINSKI, R. J. HURTUBISE, T. W. ALLEN, H. F. SILVER, Anal. Chem, 55, 225, (1983).
- 96 : K. G. LIPHARD, Chromatographia, 13, 602, (1980).
- 97: M. L. LEE, B. W. WRIGHT, J. Chromatogr. Sci., 18, 345, (1980).
- 98: M. L. LEE, K. D. BARTLE, M. NOVOTNY, Anal. Chem., 47, 540, (1975).
- 99: B. S. OLUFZSEN, A. BJORSETH, "Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons", Marcel Dekker Inc., NEW-YORK, ch6, (1983).
- 100: A. WEHRLI, E. KOVATS, Helv. Chem. Acta, 42, 2709, (1959).
- 101: M. L. LEE, D. L. VASSILAROS, C. M. WHITE, M. NOVOTNY, Anal. Chem., 51, 768, (1979).
- 102: D.L L. VASSILAROS, R. L. KING, D. W. LATER, M. L. LEE, J. Chromatogr., 252, 1, (1982).
- 103: C. S. B. NAIR, "Analytical Methods for coal and coal products", Ed. Academic Press Inc., 2, 510, (1978).
- 104: G. V. VAUGHAN, J. J. SWITHENBANK, Analyst, 95, 890, (1970).
- 105: T. E. GOGSWELL, J. F. Mc KAY, D. R. LATHAM, Anal. Chem., 43, 645, (1971).
- 106: M. SWISTEK, J. V. WEBER, Analisis, 19, 191, (1991).
- 107: G. B. BOUTILIER, J. D. WINEFORDNER, Anal. Chem., 51, 1391, (1979).
- 108 : M. ZANDER, Z. Naturforsch., 33a, 998, (1978).

- 109 : P. CHARLEUX, M. FOREST, A. BONNAUD, Spectra 2000, 158, 23, (1991).
- 110 : F. K. SCHWEIGHART, A. L. RETCOFSKY, Analytical Chemistry, 50, 368, (1978).
- 111 : I MOCHIDA, Y. Q. FEI, K. SAKANISHI, H. USUBA, K. MIURA, Chemistry Letters, p515, (1990).
- 112 : A. KRZTON, Comptes rendus PICS "carbochimie", ZAKOPANE, (1990).
- 113 : S. YOKOYAMA, J. UMEMATSU, K. INOUE, T. KATOH, Y. SANADA, Fuel, 63, 984, (1984).
- 114 : M. OKA, H. C. CHANG, G. R. GAVALAS, Fuel, 56, 3, (1977).
- 115 : L. PETRAKIS, D. J. ALLEN, G. R. GAVALAS, B. C. GATES, Anal. Chem., 55, 1557, (1983).
- 116 : D. T. ALLEN, L. PETRAKIS, D. W. GANDY, G. R. GAVALAS, B. C. GATES, Fuel, 63, 803, (1984).
- 117 : D. T. ALLEN, M. R. GRAY, T. T. LE, Liquid Fuel Techn., 2, 327, (1984).
- 118 : D. T. ALLEN, D. W. GRANDY, K. M. JEONG, L. PETRAKIS, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 24, 737, (1985).
- 119 : T. T. LE, D. T. ALLEN, Fuel, 64, 1754, (1985).
- 120 : L. PETRAKIS, D. ALLEN, NMR for Liquid Fossil Fuels, Elsevier, Amsterdam, (1987).
- 121 : M. ZANDER, Fuel, 66, 1536, (1987).
- 122 : W. MAJEWSKI, M. SWISTEK, J. C. WIHLEM, J. V. WEBER, Proceedings Int. Conf. "Coal Structure and Reactivity", Cambridge, 71, (1990).
- 123 : K. D. BARTLE, M. J. MULLIGAN, N. TAYLOR, T. G. MARTIN, C. E. SNAPE, Fuel, 63, 1556, (1984).
- 124 : P. A. PEADEN, M. L. LEE, J. Liq. Chromatogr., 5(2), 179, (1982).
- 125 : P. R. SOLOMON, D. G. HAMBLIN, R. M. CARANGELO, In Coal and Coal Products : Analytical Characterization Techniques, E. I. FULLER Jr. Ed. ACS Symposium Series 205, Am. Chem. Soc., Washington DC, (1982).
- 126 : C. Y. CHOI, S. H. WANG, L. M. STOCK, Energy & Fuels, 2, 37, (1988).

- 127 : B. RIESSER, M. STARSINIC, E. SQUARES, A. DAVIS, P. C. PAINTER, Fuel, 63, 536, (1984).
- 128 : D. W. KUEHN, R. W. SYDNER, A. DAVIS, P. C. PAINTER, Fuel, 61, 682, (1982).
- 129 : H. DE LOPEZ, Fuel, 67, 301, (1988).
- 130 : J. KULCZYCKA, A. RUSIN, Koks Smola Gaz, 20, 34, (1975).
- 131 : A. RUSIN, Chem. Anal., 22, 255, (1977).
- 132 : J. R. KERSHAW, S. Afr. J. Chem., 30, 205, (1977).
- 133 : M. ZANDER, Fuel Process. Techn., 20, 69, (1988).
- 134 : C. W. DE WALT, M. S. MORGAN, Am. Chem. Soc. Preprints Div. Fuel Chem., 33, (1962).
- 135 : S. GILLET, P. RUBINI, J. J. DELPUECH, Fuel, 60, 221, (1981).
- 136 : J. G. SPEICHT, S. E. MOSCHOPEOLIS, Fuel, 56, 344, (1977).
- 137 : M. WALES, M. VAN DER WAARDEN, Preprints, Div. Pet. Chem. ACS n°2, B21 (1964).
- 138 : H. REERINK, Preprints Div. Pet. Chem. ACS, 16, n°1, B18 (1971).
- 139 : R. IRANI, C. E. CALLES, "Particle size :Measurement Interpretation and application", Wiley, New - York, 1756 (1965).
- 140 : R. S. WINNIFORD, J. of Institute of Pet. , 49, n°475, 215 (1963).
- 141 : T. F. YEN, J. P. DICKIE, Preprints Div. Pet. Chem. ACS, 11, n°3, 39, (1966).
- 142 : J. W. RAMSEY, F. R. DONOLD, J. C. PETERSEN, Mec. Product. Research. an div., 6, n°4, 231, (1967).
- 143 : P. CLEON, Thèse de 3ème cycle, Université de METZ, (1984)
- 144 : G. A. HALEY, Anal. Chem. , 43, 371, (1971).
- 145 : K. H. ALTGELT, Preprints Div. Pet. Chem. ACS, 13, n°3, 37, (1968).
- 146 : S. A. WISE, Hanbook of polycyclic Aromatic Compounds, A. BJORSETH Ed. New York, 1, Ch. 5, (1983).

- 147 : S. A. WISE, Handbook of polycyclic Aromatic Compounds, A. BJORSETH et T. RAMDAHL Eds. New York, 2, Ch. 5, (1985).
- 148 : J. R. KERSHAW, Coal Science and Techn., J. R. KERSHAW Ed. Elsevier Amsterdam, 12, 183, (1989).
- 149 : K. D. BARTLE, W. R. LADNER, T. G. MARTIN, C. E. SNAPE, D. F. WILLIAM, , Fuel, 48, 413, (1979).
- 150 : A. P. ROET, R. BOVAZIZ, "analyse thermique" tome 1 et 2 GAUTIER VILLARS Ed., (1972).
- 151 : K. D. BARTLE, T. G. MARTIN, D.F. WILLIAMS, Fuel, 54, 228, (1983).
- 152 : G. W. LAWSON, Solid Fuels, "Differential Thermal Analysis" Ed. R. C. Mc KENZIE, Academic Press London, 1, 705, (1970).
- 153 : P. J. J. TROMP, F. KAPSTEIN, J. A. MOULIJN, Proc. of Int. Conf. on Coal Science (Ed. by J. A. MOULIJN et al.) Elsevier Amsterdam, 77, (1987).
- 154 : O. S. L. BRUINSMA, P. J. J. TROMP, H. J. J. DE SAUVAGE NOLTIN, J. A. MOULIJN, Fuel, 67, 334, (1988).
- 155 : O. S. L. BRUINSMA, P. J. J. TROMP, R. S. GUEERTSMA, P. BANK J. A. MOULIJN, Fuel, 67, 327, (1988).
- 156 : J. LAHAYE, P. EHRBURGER, J. L. SAINT-ROMAIN, P. COUDERC, Fuel, 66, 1467, (1987).
- 157 : J. L. SAINT-ROMAIN, Thèse de l'Université de Haute Alsace, (1984).
- 158 : M. HEIN, H. WEBER, Proc. of Int. Conf. on Coal Science (Ed. by J. A. MOULIJN et al.) Elsevier Amsterdam, 77, (1987).
- 159 : O. P. MAHAJAN, A. TOMITA, P. L. WALKER Jr, Fuel, 55, 63, (1987).
- 160 : P. LEPERCHEC, M. THOMAS, B. FIXARI, M. BIGOIS, ACS Preprints Div. of Petr. Chem., 34, 261, (1989).
- 161 : J. V. WEBER, M. SWISTEK, M. DARIF, M. SCHNEIDER, J. WOLSZCZAK, B. FIXARI, J. C. LAUER, C. R. Ac. Paris, t. 311, série II, 27, (1990).
- 162 : T. D. SEARL, F. J. CASSIDY, W. H. KING, R. A. BROWN, Anal. Chem., 42, 954, (1970).

- 163 : J. F. SCHABRON, R. J. HURTUBISE, H. F. SILVER, *Anal Chem.*, 51, 1426, (1979).
- 164 : M. ZANDER, *Erdoel und Koehle, Erdgas, Petrochem.*, 19, 278, (1966).
- 165 : R. J. GOODYEAR, F. VERNON, *Anal. Lett.*, 46, 299, (1974).
- 166 : W. GIGER, M. BLUMER, *Anal. Chem.*, 46, 1663, (1974).
- 167 : L. PETRAKIS, D. W. GRANDY, *Fuel*, 60, 115, (1981).
- 168 : I. B. GOLBERG, H. GROWE, "An introduction to coal technology", Academic Press, New York, (1979).
- 169 : P. JOHN, *Rapid Comm. in Mass Spectrom.*, 5, 364, (1991).

CHAPITRE II

L'extrographie : outil de fractionnement des résidus lourds

INTRODUCTION

Cette étude a été réalisée dans le cadre du PICS entre la France et la Pologne, dans le sous programme "caractérisation et valorisation de résidus lourds charbonniers et pétroliers". En collaboration avec différents centres de recherche industriels (Centre de Pyrolyse de Marienau et la société TOTAL), nous avons aussi analysé plusieurs résidus pétroliers. Enfin, d'après une suggestion du Pr. H. MARSH (Université de NEWCASTLE/Tyne U.K.) au congrès Carbone 90 (PARIS), nous avons débuté une collaboration Scientifique Européenne sur l'analyse des brais par extrographie. Dans la suite de ce chapitre nous étudierons donc différents brais charbonniers et résidus pétroliers par des méthodes d'analyse similaires.

Cependant nos collaborations nous ont conduit à adapter nos méthodes à l'objectif particulier recherché. Par exemple : comportement thermique des brais et des fractions d'extrographie pour le PICS franco polonais, valorisation des résidus lourds (TOTAL) ou standardisation et évaluation avec l'Espagne et le PICS. Ceci peut justifier la présentation séquentielle adoptée dans ce chapitre :

- A) Mise au point bibliographique sur la technique d'extrographie;
- B) Etude de deux brais charbonniers B1 et B2 ;
- C) Etude de 4 résidus pétroliers B3, B4, B5 et B6 ;
- D) Etude d'une huile anthracénique ;
- E) Mise au point de nouvelles conditions opératoires pour l'extrographie ;
- F) Etude de deux brais charbonniers B1 et B8 et d'un brai pétrolier B9 par extrographie avec de nouvelles conditions opératoires.

Cependant le point commun de ce chapitre est clair et il est consacré au développement, à l'adaptation et à l'évaluation de méthodes d'analyses de résidus lourds charbonniers et pétroliers.

A) MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA TECHNIQUE D'EXTROGRAPHIE

L'article qui suit est paru dans la revue *ANALYSIS* numéro de septembre 1991 (volume 19) page 191.

Un outil de fractionnement pour l'analyse des résidus lourds charbonniers et pétroliers : l'extrographie

M Swistek, JV Weber¹

Laboratoire de spectrométrie de masse et chimie laser², Université de Metz, IPREM, Technopole, 1, boulevard Arago, 57070 Metz.
Tél. : 87.20.31.57 - Fax : 87.20.31.51

(reçu le 8 octobre 1990; modifié le 22 avril 1991; accepté le 13 mai 1991)

L'analyse des résidus lourds pétroliers et charbonniers est indispensable pour prévoir leurs utilisations comme matériaux mésogéniques, cokes, électrodes ou matériaux composites carbone-carbone. L'extraction aux solvants sélectifs est encore la méthode industrielle la plus courante et la plus simple pour préciser les spécifications de ces produits. Cependant cette méthode ne permet pas de déduire leur composition chimique. Des méthodes exhaustives combinant fractionnements primaire et secondaire et méthodes spectroscopiques sont proposées, sans pouvoir être utilisées en routine. Un compromis est actuellement développé : l'extrographie. Cette méthode combine les avantages de l'EXTRaction et de la chromatOGRAPHIE. Un produit (jusque 60 g) adsorbé sur un support (alumine ou silice) est placé dans une colonne. Différentes fractions sont récupérées par élution séquentielle de solvants sous pression. En fonction des objectifs de l'extrographie et selon les conditions opératoires choisies, chaque fraction peut rassembler une famille chimique (saturés, hydrocarbures polycycliques, hydroxyaromatiques, etc.). Nous précisons dans cette revue les influences des paramètres expérimentaux sur la sélectivité de l'extrographie. L'utilisation des résultats de l'extrographie pour l'étude du comportement thermique des produits lourds est discutée. En résumé, l'extrographie s'avère une méthode simple, fiable et nécessitant un appareillage peu coûteux. Le fractionnement d'un échantillon de 60 g peut se faire en routine, en une journée. L'optimisation des conditions opératoires peut cependant être fastidieuse.

extrographie / analyse par fractionnement / résidus

INTRODUCTION

Les brais charbonniers, définis comme les résidus de la distillation des goudrons de cokéfaction, ont de nombreuses applications industrielles. Citons par exemple leurs emplois : comme liants de produits abrasifs; comme liants et imprégnants dans la fabrication d'électrodes ou de graphite [1]; comme précurseurs de fibres de carbone [2] ou comme matière première dans la fabrication de composites carbone - carbone [3]. Il

A separative tool for analysing heavy coal and petroleum residues : the extrography. Heavy coal and petroleum residues must be analyzed to determine their industrial uses (mesogenic materials, cokes, electrodes or carbon - carbon composites). The most popular and simple method of fractionating these residues is extraction by selective solvents. More complete and exhaustive methods combine primary and secondary fractionations and spectroscopic techniques. Unfortunately, these methods are tedious and time consuming. This report describes a method of separation, by combined EXTRaction and chromatOGRAPHY : extrography. The sample is adsorbed onto a support (alumina or silica), placed in a column and fractionated by solvents, under pressure. The contents of each fraction depend on to the objectives and the experimental conditions (saturates, aromatic polycyclic hydrocarbons, etc.). Several extrographic methods are compared and discussed together with the applications of extrography to studies of the thermal behaviour of heavy residues. Extrography is a rapid, simple and cheap method for separating heavy organic residues. A 60 g sample can be routinely fractionated in one day, but optimisation of the experimental conditions can be tedious.

extrography / separative tool for analysis / residues

est devenu courant de nommer brais divers résidus lourds issus des industries charbonnière (procédés de gazéification et liquéfaction) et pétrolière (résidus de viscoréduction et de craquage). Ces produits sont utilisés dans certains cas comme des substituts des brais charbonniers vrais. L'analyse chimique de ces résidus a pour objectif d'identifier (et de quantifier) leurs familles chimiques et leurs groupements fonctionnels pour prévoir et comprendre leur comportement thermique dans les différents procédés de leur valorisation.

¹Correspondance et tirés à part.

²PICS « Carbochimie » du PIRSEM/CNRS.

Ceci peut être fait sur le produit brut en combinant l'analyse élémentaire, les techniques spectroscopiques (résonance magnétique nucléaire RMN [4-6], résonance paramagnétique RPE [7], spectroscopie infrarouge IR [8]) et les analyses thermiques [9-12]. Toutefois, au vu de la complexité des échantillons, une autre stratégie est généralement adoptée, comprenant un fractionnement primaire (pour simplifier l'étude du mélange) suivi éventuellement de fractionnements secondaires sélectifs. Les diverses fractions obtenues sont caractérisées par des techniques adaptées [13-18]. A l'heure actuelle, l'extraction des brais aux solvants sélectifs est encore la méthode industrielle de fractionnement primaire la plus utilisée pour préciser les spécifications des brais [19]. Cette technique simple et rapide ne fournit cependant que peu de renseignements sur la composition chimique des brais [20-21]. A l'opposé, des méthodes exhaustives combinant chromatographies et spectroscopies (RMN, IR et spectroscopie de masse) sont proposées [22-23]. Ces méthodes ne peuvent pas être utilisées en routine. Un moyen terme entre ces deux extrêmes consiste en une combinaison de techniques d'EXTRACTION sélective aux solvants et de chromatographie : l'extrographie, qui permet un fractionnement des brais (et des résidus hydrocarbonés lourds) en familles chimiques (hydrocarbures polycycliques HPA, hydroxyaromatiques H-HPA, etc.) sur des quantités suffisantes pour autoriser des analyses et des traitements ultérieurs. Dans cette technique, le produit adsorbé sur un support solide est ensuite fractionné par une séquence de solvants, sous pression. C'est une technique simple, reproductible (2 % d'erreur sur le bilan massique) et applicable jusqu'à 60 g de produit.

Le présent article a pour objectif de présenter les diverses variantes décrites de l'extrographie, en précisant leurs avantages et leurs inconvénients. Nous insisterons sur l'utilisation des résultats de l'extrographie pour la prévision du comportement thermique des brais, la pyrolyse étant, en général, une étape obligatoire dans tout procédé de valorisation de ces produits, notamment pour la préparation de matériaux carbonés.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les différentes variantes de l'extrographie sont rappelées tableau I, nous ne donnerons pas tous les modes opératoires décrits. Nous fournirons seulement ci-dessous un mode opératoire classique, avec les références des matériels utilisés.

Préparation du support

En général, l'alumine activée 1 h à 110 °C est utilisée avec une granulométrie de 70-230 mesh et d'activité neutre I. La silice (Kieselgel PF 254, granulométrie 70-230 mesh) peut être activée classiquement, cependant un strict contrôle de l'activation nous semble nécessaire.

Préparation de la charge

30 à 60 g d'un résidu, broyés < 200 µm, sont dissous dans du dichlorométhane redistillé sur CaCl₂ (150 à 300 mL). Le sup-

port (140 g à 280 g de silice ou alumine) dans le degré d'activation souhaité est alors ajouté. Après homogénéisation, par rotation du mélange dans le ballon d'un rotavapor, le solvant est éliminé sous pression réduite. La charge est versée dans une colonne (voir caractéristiques, Tableau III), à sec ou en présence du premier solvant d'élution.

Elution

Les fractions sont ensuite récupérées par élution séquentielle sous pression. Il est nécessaire d'utiliser des solvants purifiés selon les méthodes classiques. Le mode de propulsion des solvants est réalisé par une pompe ou à l'azote (pompe Duramat, type Schutzart IP31, pression 1,1 bars ou azote U avec le détendeur adapté). Rappelons que l'élimination aussi complète que possible des solvants polaires (THF, pyridine et DMF) nécessite un temps de chauffage sous pression réduite des fractions correspondantes assez long et pouvant atteindre plusieurs jours (attention dans ce cas, à la stabilité thermique des fractions [33]).

DISCUSSION

L'extrographie a été initialement décrite par Halasz *et al.* [24-25] pour caractériser des résidus pétroliers. Cette technique a ensuite été adaptée à l'étude des dérivés liquides charbonniers. Les différentes variantes d'extrographie décrites actuellement et l'attribution des familles chimiques isolées dans les fractions sont rassemblées dans les tableaux I et II. L'extrographie combine les propriétés de l'extraction aux solvants sélectifs à celles de la chromatographie, nous reviendrons sur ce point dans la suite. Le produit étudié, adsorbé sur un support solide, est placé dans une colonne, puis élué par une séquence de solvants, sous pression (des modes opératoires classiques sont fournis en partie expérimentale). L'objectif de cette technique est un fractionnement aussi sélectif que possible, en familles chimiques. Dans la suite, nous définissons la notion de famille chimique par une classe de composés possédant un ensemble de propriétés chimiques communes (par exemple : les hydrocarbures polycycliques aromatiques ou les hydroxyaromatiques). Il apparaît donc nécessaire d'adapter les conditions expérimentales de l'extrographie à la nature de l'échantillon, mais aussi aux objectifs souhaités du fractionnement. Plusieurs stratégies sont alors envisageables : obtenir autant de fractions que de familles chimiques ou, à l'opposé, diminuer le nombre de fractions en insistant sur la composition de fractions précises déterminantes sur les propriétés de ces produits. Nous discuterons donc dans la suite des influences : du support (et de son degré d'activation); des paramètres expérimentaux et de la séquence des solvants. Nous indiquerons les méthodes d'analyse adaptées à l'étude des fractions. L'utilisation de l'extrographie pour la prévision du comportement thermique des résidus lourds sera enfin discutée.

Tableau I. - Description des différentes variantes d'extrographie.

	1	2	3	4	5	6
Origine des produits	résidus pétroliers	brais HT	brais et extraits ch.	brais ch. et Pét.	brais ch. et Pét.	hydroliquéfiats ch.
Poids d'échantillon (en g)	40	40	2	30-60	30-60	2
Support	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂ activée	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂ ou Al ₂ O ₃
Rapport massique échantillon/support	40/75	40/90	2/30	30/140	30/140	2/30
Nombre de fractions	5	4	7	4	4	4
Références	24,25	36	29,31	26, 28, 31	31	26

Tableau II. - Fractions et conditions expérimentales des variantes d'extrographie.

1 (a)	2 (b)	3 (c)	4 (d)	5 (e)
F1-heptane (250 mL)	F1-n hexane (1500 mL)	F1-n hexane (200 mL) saturés	F1-pentane/toluène 96/4 (2800 mL) saturés, oléfines	F1-pentane/toluène 85/15 (1880 mL) saturés, oléfines
F2-CH ₂ Cl ₂ (225 mL)	F2-toluène (580 mL)	F2-hexane/benzène:64/36 (250 mL) aromatiques	F2-CHCl ₃ (3000 mL) aromatiques	F2-CHCl ₃ (2160 mL) aromatiques
F3-toluène (250 mL)	F3-pyridine (780 mL)	F3-CHCl ₃ (225 mL) aromatiques polaires - hétérocycles basiques	F3-méthanol (1300 mL) polaires	F3-CHCl ₃ /éthanol 97/3 (1800 mL) polaires
F4-toluène/triéthylamine (500 mL)		F4-CHCl ₃ /éther 95/5 (300 mL) phénols	F4-THF (1000 mL) polyfonctionnels	F4-THF (1440 mL) polyfonctionnels
		F5-CHCl ₃ /éthanol 93/7 (325 mL) hétérocycles azotés basiques		
		F6-pyridine (325 mL) polyfonctionnels		
résidu extrait à la DMF	résidu extrait à la DMF	résidu extrait à la pyridine	résidu non extrait	résidu non extrait

Conditions opératoires : tableau 1 col. a : 1; b : 2; c : 3; d : 4, 5; e : 6.

Le support

L'alumine et la silice sont les deux supports généralement utilisés. Les variantes d'extrographie diffèrent par la nature du support, son degré d'activation et ses caractéristiques physiques (granulométrie, densité de charge, etc.). Le tableau II rassemble les conditions utilisées dans ce domaine. L'influence de la nature du support, alumine ou silice, sur le fractionnement n'a été étudié que par Cagniant *et al.*, pour un hydroliquéfiat de charbon [25]. Dans ce cas, seule est discutée l'évolution des bilans pondéraux des fractions obtenues (conditions : tableau I, col. 6). Les auteurs remarquent une nette évolution des résidus abandonnés sur colonne (alumine : 40 %; silice : 25 %) et du pourcentage en masse de la fraction F2 (HPA) (alumine : 28 %; silice : 42 %). Il n'est pas possible cependant, au vu des données analytiques fournies, d'attribuer ces résultats à une simple rétention des HPA condensés dans le cas de l'alumine. Ceci a été confirmé par différentes études de chromatographies liquides (dans les conditions SOARA [26]). La comparaison des résultats obtenus sur alumine et sur silice, pour des produits lourds charbonniers ou pétroliers, montre que l'évolution des résultats pondéraux des différentes fractions est liée à l'origine des échantillons et qu'aucune corrélation n'est mise en évidence entre les fractionnements obtenus selon les deux supports [27]. Ceci suggère donc un mode de séparation différencié selon la nature du support pour ce type de produits. Des études systématiques des influences de l'activité du support et du rapport échantillon/support ont été décrites par Moinello *et al.* [29-30]. Ces auteurs

ont montré, pour un extrait à la pyridine de charbon, que plus le gel de silice est hydraté, plus faible est la rétention des produits (par exemple : la masse de résidu abandonné sur colonne diminue) et moins bonne est la sélectivité du fractionnement. Les auteurs signalent la présence de composés aromatiques pour la première fraction, et de composés polaires dans la deuxième fraction (pour un gel de silice hydraté entre 5 et 8 % en masse d'eau). Cet effet logique montre l'influence de l'aspect « chromatographie » de la méthode.

Les paramètres expérimentaux

La méthode de préparation de la charge (définie par le produit adsorbé sur le support) varie selon les auteurs. Cependant, dans tous les cas, l'échantillon en partie dissous dans un solvant est adsorbé sur le support. L'évaporation du solvant conduit à la charge préparée qui est placée dans une colonne. Le solvant choisi pour l'adsorption du produit sur le support doit donc : dissoudre au mieux l'échantillon; être facilement éliminé et être faiblement retenu dans les produits adsorbés. Il faut signaler que les produits étudiés peuvent présenter des teneurs en solides insolubles (appelés résines α ou quinoleine insolubles) supérieures à 10 % en poids. Il n'y a pas, à notre connaissance, d'étude effectuée sur l'adsorption des solides et la structure du film adsorbé sur le support. Le dichlorométhane, le chloroforme [31] et le tétrahydrofurane [29-30] sont les solvants les plus utilisés, selon l'origine des produits. Le dichlorométhane peut être utilisé redistillé [31] ou de qualité tech-

nique [24-25]. Dans ce dernier cas, l'eau résiduelle peut contribuer à moduler l'activité du support. Le THF, certainement un des meilleurs solvants des produits charbonniers, est difficile à éliminer complètement. Ceci peut entraîner des perturbations pour le fractionnement ultérieur [32].

Le rapport échantillon/support varie selon chaque méthode. Seuls Moinello *et al.* [29-30] ont étudié systématiquement l'influence de ce paramètre sur le fractionnement d'un extrait à la pyridine d'un charbon. La meilleure séparation est obtenue pour un rapport échantillon/support de 1/15 (et pour un gel de silice à 4 % en masse en eau). Dans ce cas, les auteurs optimisent la sélectivité de la séparation par spectroscopie infra-rouge. Il s'agit d'une approche empirique du phénomène ayant pour seul but l'optimisation de la séparation. Les caractéristiques physiques des colonnes ainsi que les méthodes de remplissage sont très variables (tableau III). L'optimisation du débit des solvants joue un rôle important sur la sélectivité du fractionnement. Moinello *et al.* [29-30] montrent que les paramètres : débit; viscosité du solvant et densité de la charge sont à prendre en compte. Il faut signaler que ces paramètres sont liés. L'entraînement des solvants se fait sous pression d'azote ou par pompe. Notons que les résultats obtenus diffèrent peu selon le mode d'entraînement (fig. 1). Le résidu sur colonne est réduit en utilisant l'azote, probablement par inhibition des réac-

tions d'oxydation (le rôle catalytique du support peut être invoqué dans ce cas) [33].

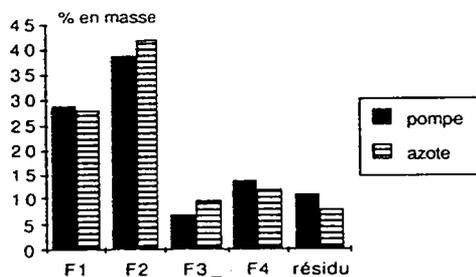


Fig 1. Evolution pondérale des fractions d'extrographie selon le mode de propulsion. Exemple d'un brai carbonnier haute température (conditions : Tableau I, col. 5) [32].

Choix de la séquence de solvants

Le choix et le volume des solvants sont importants (tableau II). Le choix de la séquence de solvants est déduite d'études préalables de fractionnement par chromatographie liquide ou d'extraction aux solvants sélectifs. Moinello *et al.* [29-30] (tableau I, col. 3) adoptent une séquence très proche de celle proposée par Farcasiu [35] pour la séparation par chromatographie liquide de dérivés liquides charbonniers sur alumine. Les modifications apportées sont justifiées par comparaison avec une étude préalable en chromatographie sur couche mince. Ces auteurs simplifient la séquence de Farcasiu pour limiter le nombre de fractions et plus particulièrement pour rassembler les produits lourds polyfonctionnels difficilement caractérisables par des techniques classiques. Les volumes de chaque solvant sont adaptés en suivant la distribution pondérable des éluats. Blumer *et al.* [36] (tableau I col. 2) utilisent la séquence de solvants proposée par Mallison [37] pour l'extraction aux solvants. L'optimisation des volumes de solvants utilisés est faite par pesée des extraits. Cagniant *et al.* (tableau I, col. 4 et 6) simplifient considérablement la séquence de Farcasiu et réduisent le nombre de fractions à quatre.

L'évolution pondérale et la sélectivité du fractionnement sont suivies par pesée, d'une part et résonance magnétique nucléaire du proton (RMN) ou spectroscopie infra-rouge (IR), d'autre part.

Qualité du fractionnement et techniques d'analyse des fractions

Rappelons que les correspondances familles chimiques - fractions sont rassemblées sur le tableau II. En général, les premières fractions éluées à l'heptane, à l'hexane ou au pentane rassemblent les paraffines, les oléfines et quelques composés aromatiques alkylés, ceci est évidemment fonction de la composition des produits étudiés. Ces fractions peuvent être analysées quasi complètement par couplage chromatographie en phase gazeuse - spectrométrie de masse. Cependant, nous avons constaté récemment, par chromatographie dans les conditions supercritiques, que dans certaines frac-

Tableau III. - Techniques de l'extrographie.

échantillons	résidus pétroliers	brais charbonniers	extraits charbonniers	brais charbonniers
support	silice	silice	silice activée	alumine ou silice
poids de support (g)	75	90	30	140
remplissage	total à sec	total à sec	total à sec	premier solvant dans la colonne
colonne (L x diamètre) en cm	50 x 2,15 acier inox.	50 x 3 verre	40 x 2,5 verre	100 x 2,5 verre
débit (ml/min)	4	4	4 (heptane) 6 (autres solvants)	25 (pompe) 34 (sous H ₂)
conditions opératoires Tableau I colonne	1	2	3	4, 5, 6

SiO₂ + substrat
 Al₂O₃ + substrat
 papier filtre
 SiO₂
 sable

tions F1 se retrouvaient des HPA jusqu'à 5 cycles aromatiques (conditions : tableau I, col. 5) [38]. Les fractions extraites aux solvants chlorés (CH_2Cl_2 ou CHCl_3) rassemblant les HPA, les composés hétéroaromatiques neutres et dans quelques exemples des hydroxyaromatiques, peuvent être caractérisées par RMN, IR et chromatographie liquide à haute performance (CLHP). Les fractions suivantes éluées par des solvants polaires (méthanol, éthanol, pyridine, THF et diméthyl formamide) rassemblant des dérivés polaires et polyfonctionnels sont plus difficiles à étudier. Dans ce cas, des méthodes thermiques dégradatives (analyse thermogravimétrique-ATG [42] et analyse pyrooxydative-APO [43]) ou chromatographiques adaptées aux produits lourds (chromatographie d'exclusion) sont employées en combinaison avec la spectroscopie infrarouge et des méthodes chimiques dégradatives, telles l'alkylation réductrice, l'acétylation et la solubilisation par les alcools [34]. Les fractions polaires peuvent être en outre polluées par des solvants résiduels (THF ou pyridine), ceci est mis en évidence par l'analyse thermogravimétrique de ces fractions [32]. Il faut signaler que certaines fractions polaires rassemblant les hydroxyaromatiques peuvent présenter des propriétés physico-chimiques et un comportement thermique particuliers. Ceci est dû à la forte affinité de ces composés vis-à-vis des supports utilisés et à leur stabilité thermique [39]. Les pourcentages en hétéroatomes (O, N, S), faibles dans les premières fractions, augmentent logiquement selon la polarité croissante des fractions. Certains auteurs signalent l'instabilité thermique des fractions les plus polaires [26]. Le comportement thermique des fractions d'extrographie est évidemment relié à leur composition chimique.

Extrographie et comportement thermique des produits lourds

Si le fractionnement par extrographie est surtout envisagé, dans un premier temps, pour simplifier l'étude de la composition chimique des produits lourds, dans certains cas, cette technique sert à l'étude de leur comportement thermique et de leurs propriétés chimiques. Rappelons que les relations structures - réactivité sont essentielles pour prévoir le comportement thermique de ces produits et les propriétés physico-chimiques des solides (semi-cokes, cokes, composite carbone - carbone et graphite) résultants de leur pyrolyse [40, 41]. L'analyse thermogravimétrique, méthode thermique classique de caractérisation des propriétés des brais, a été utilisée par divers auteurs pour étudier des brais charbonniers d'origines différentes, ainsi que leurs fractions d'extrographie [42, 43], quelles que soient les origines des produits étudiés : brais charbonniers haute température; basse température et pétroliers. Les fractions F1 (éluées au pentane/toluène 96 - 4 % en volume, tableau I, col. 4) présentent de faibles pourcentages de résidus à 950 °C, en général de l'ordre de 10 % en poids. Pour les fractions supérieures, l'évolution thermique et les pourcentages de résidus à 950 °C sont dépendant de l'origine des échantillons (fig. 2).

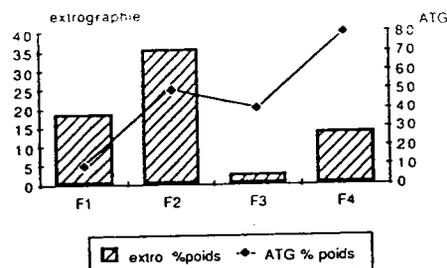


Fig 2. Evolution des pourcentages de résidus à 950 °C (par analyse thermogravimétrique) des fractions d'extrographie. Brai charbonnier haute température (conditions expérimentales : tableau I, col. 5) [32].

Cagniant *et al.* [44] ont étudié le comportement thermique de fractions d'extrographie seules ou en mélanges en comparant les résultats avec ceux du produit de départ. L'évolution du pourcentage d'insoluble dans le toluène (indice d'oligomérisation [36]), entre 350 et 450 °C, est suivie. Une forte augmentation des insolubles en fonction de la température est remarquée pour les fractions polaires seules (F3 et F4, conditions : tableau I col. 4 et 6). Le mélange des fractions F1 et F3 (ou F4) met en évidence le rôle stabilisant de F1 vis-à-vis de la condensation. Les auteurs attribuent cet effet aux rôles de solvant et de donneur d'hydrogène de cette fraction. Ceci a été confirmé dans une étude générale sur les relations entre propriétés chimiques et physico-chimiques des brais [28]. Il a été montré, pour 16 résidus lourds d'origines variées, que le pouvoir donneur d'hydrogène d'un produit est corrélé avec le pourcentage en masse de fraction F1. En effet, la chimie dans la pyrolyse des résidus lourds est essentiellement radicalaire. Par conséquent, les effets donneurs d'hydrogène ou diluants conduisant à une régulation de la population des radicaux dans le milieu auront une influence déterminante sur la cinétique des réactions de condensation conduisant aux solides.

L'examen microscopique (optique ou électronique) est également un moyen d'étudier, a posteriori, le comportement thermique des résidus lourds et de leurs fractions. Selon la composition chimique des produits et les traitements thermiques, l'effet de la pyrolyse se traduira par l'obtention de solides à textures isotropes ou non [41]. Rappelons que les propriétés chimiques et physiques des solides sont liées à leurs textures [40]. Schématiquement, deux mécanismes peuvent expliquer la transition liquide - solide : d'une part, des mécanismes d'aromatization/condensation conduisant à des textures prégraphitiques (mésophase) anisotropes et, d'autre part, des mécanismes de réticulation dans lesquels les groupes fonctionnels oxygénés et azotés sont largement invoqués. Dans ce dernier cas, les solides obtenus ont des textures isotropes. L'obtention de cokes anisotropes est une indication du comportement thermique du produit considéré [41]. Les fractions les plus oxygénées conduisent à des cokes isotropes, alors que les cokes issus des fractions majoritairement aromatiques (HPA) sont anisotropes. L'importance de la fraction F2 (rassemblant les aromatiques) a été signalée dans la copyrolyse de mélanges charbons - brais. Le pouvoir modifiant des brais sur les propriétés des cokes

résultants est lié à leur proportion en fraction F2 [28]. L'instabilité thermique (à température ambiante) des fractions polaires d'extrographie a été montrée par Zander *et al.* [36] qui signalent dans certains cas la décomposition spontanée des fractions éluées à la DMF.

CONCLUSION

Il semble difficile actuellement d'appliquer les bases théoriques de la chromatographie liquide à l'extrographie. Plusieurs hypothèses peuvent cependant être faites pour expliquer les mécanismes de la séparation. L'adsorption sélective des substances polaires sur le support durant l'étape dissolution des produits – préparation de la charge apparaît raisonnable. Ceci entraîne une différence de composition chimique dans l'épaisseur du film entourant le support (d'une épaisseur de l'ordre d'une à plusieurs dizaines de micromètres). Les composés polaires seraient adsorbés, alors que les saturés seraient situés à l'extérieur de la couche. Ceci explique l'importance du rapport substrat/support et de l'activité du support sur la sélectivité du fractionnement. Un rapport trop fort entraîne, pour des raisons stériques, une adsorption incomplète des polaires, donc leur élution prématurée. Pour ces raisons, la composition des produits est à prendre en compte lors de la mise au point de l'analyse.

Un produit présentant une forte teneur en composés polaires ne pourra être analysé dans les mêmes conditions qu'un produit majoritairement aromatique. En clair, les conditions de l'analyse doivent être adaptées à la composition des produits étudiés. Les différentes étapes durant une séparation par extrographie sont schématisées sur la figure 3. Il est évident que les mécanismes décrits peuvent être simultanés.

Quels sont les produits étudiés par extrographie ?

Les produits organiques lourds issus des procédés de valorisation du charbon et du pétrole. La solubilité de

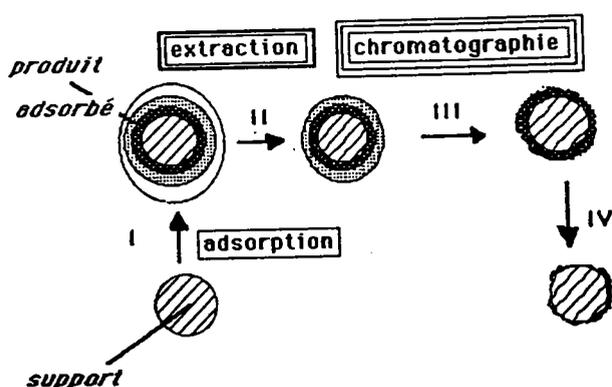


Fig 3. Mécanismes possibles de la séparation par extrographie : I. adsorption du substrat sur le support (la sélectivité de l'adsorption, donc la différence de composition chimique, est symbolisée par des couches de couleurs différentes); II. élution/extraction des premières fractions (saturés et aromatiques); III-IV. élution des polaires (phase de chromatographie).

ces produits est évidemment un paramètre déterminant dans ce cadre.

Quelles sont, parmi les différentes variantes proposées, les grandes tendances en fonction des objectifs de l'extrographie ?

En général, la silice est le support choisi. Ce support, employé pour des échantillons d'origines variées, minimise les pourcentages de résidus abandonnés sur la colonne (donc limite la perte d'informations) et présente une sélectivité suffisante. Cependant des études plus complètes sur les relations entre la nature des supports et la sélectivité du fractionnement sont souhaitables.

Le choix des solvants est fonction des objectifs recherchés. Si une simplification rapide du mélange est souhaitée, la séquence proposée par Cagniant *et al.* (tableau I, col. 4 et 6) est un compromis acceptable susceptible de conduire à l'établissement de relations structures – propriétés. Si la sélectivité est souhaitée, la séquence proposée par Moinello *et al.* est la plus adaptée (tableau I, col. 3). Dans tout les cas, l'optimisation des conditions opératoires est indispensable avant de pratiquer cette technique en routine. Rappelons que la vérification de la sélectivité du fractionnement peut être effectuée rapidement soit par IR, soit par RMN. Le suivi de l'évolution en masse des fractions, et donc l'optimisation des quantités de solvants, est effectué simplement par pesée. Les premières fractions, rassemblant paraffines et HPA, sont caractérisables par les moyens classiques de l'analyse chimique (RMN, CPG, couplage chromatographie en phase gazeuse – spectrométrie de masse, etc.). Les fractions polaires sont en général plus difficilement caractérisées. Dans ce cas, IR, chromatographie d'exclusion, analyse élémentaire en combinaison avec des méthodes thermiques sont décrites.

Quelles sont les informations apportées par l'extrographie sur les produits étudiés ?

La distribution massique des différentes fractions donne deux types d'informations : un bilan différencié selon l'origine (et donc la composition) de l'échantillon et la possibilité de prévoir le comportement thermique de l'échantillon (pourcentage de résidus carboné par exemple).

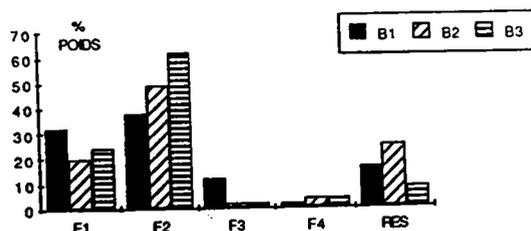


Fig 4. Evolution de la distribution pondérale des fractions d'extrographie en fonction de l'origine des produits [32] : B1 : brai charbonnier de distillation de goudrons basse température; B2 : brai charbonnier de distillation de goudrons haute température; B3 : brai pétrolier; F1 à F4 : fractions d'extrographie (Tableau I, col. 5), res : résidu abandonné sur colonne.

Pour des produits lourds d'origines variées, les résultats pondéraux de l'extrographie ne sont pas ou peu corrélés avec ceux obtenus par les techniques chromatographiques classiques [28]. Ceci montre que l'extrographie présente un mode de séparation original et complémentaire des techniques décrites. En revanche, des corrélations intéressantes sont obtenues entre distributions pondérales des résultats de l'extrographie et propriétés chimiques et thermiques des produits étudiés. Par exemple, le pouvoir donneur d'hydrogène d'un résidu hydrocarboné est lié à la proportion de fraction F1 (conditions : tableau I, col. 5). Ce paramètre chimique lié aux échanges d'hydrogène dans les réactions de pyrolyse (400-500 °C) est essentiel pour préciser le comportement thermique de ces produits [41]. Le rôle des fractions légères est double : donneur d'hydrogène et solvant. La présence de composés naphthéniques, donneurs d'hydrogène, n'est pas à exclure dans cette fraction [44]. La prévision du comportement thermique, comme par exemple le pourcentage de résidus organiques à haute température peut être envisagé à partir des résultats de l'extrographie. En effet, les fractions légères (éluées aux hydrocarbures pentane hexane ou heptane) sont généralement quasi entièrement distillables. En revanche, les fractions éluées par des solvants polaires (THF, DMF et méthanol), rassemblant les composés oxygénés et azotés, présentent des pourcentages de résidus solides par pyrolyse plus importants. De plus, les solides carbonés issus de la carbonisation de ces fractions ont des textures majoritairement isotropes. Ceci est dû à la grande réactivité des fonctions oxygénées et azotées conduisant à des réactions de réticulation [41]. Ceci souligne l'importance des fractions aromatiques. Cette donnée est essentielle pour le choix de matériaux mésogéniques et les interactions entre produits lourds dans la préparation de solides carbonés à propriétés déterminées [41].

Pour conclure, nous estimons qu'un effort important reste encore à faire pour proposer des méthodes standard adaptées à la nature du produit, ceci pour simplifier et généraliser l'utilisation de l'extrographie. Ceci est actuellement le sujet d'un programme de recherche entre deux laboratoires espagnols du CSIC (Instituts de Carbochimie de Saragosse et d'Oviedo), deux laboratoires polonais (Institut de Carbochimie de Gliwice, Université de Cracovie) et notre laboratoire, soutenu par le PIRSEM du CNRS et une action intégrée Franco-espagnole.

Remerciements : Les auteurs remercient le PIRSEM/CNRS et le PICS franco-polonais « Carbochimie » pour leurs aides financières. Les auteurs remercient également les rapporteurs de cette revue pour leurs remarques pertinentes et justifiées.

RÉFÉRENCES

- [1] Charette A., Ferland J., Kocaeffe D., Couderc P., Saint-Romain J.L., *Fuel* 1990, 69, 194
- [2] Jastrzebski J., Stempel Z.J., *Fuel* 1987, 66, 1532
- [3] Fritz W., Huttner G., Hartwig G., *Nonmetallic material and composites at low temperature*, Plenum Press, édit., New York, London 1979
- [4] Brown J.K., Lader W.R., *Fuel* 1960, 39, 87
- [5] Gillet S., Rubini P., Delpuech J.J., Valentin P., Escalier J.C., *Fuel* 1981, 60, 221
- [6] De Lopez H., *Fuel* 1981, 67, 301
- [7] Senglet N., Faure D., Des Courrières T., Bernasconi R., Guibard R., *Fuel* 1990, 69, 203
- [8] Freihaut J.D., Solomon P.R., Seery D.J., *Prepr. Pap. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* 1980, 25 (4), 161
- [9] Lahaye J., Ehrburger P., Saint-Romain J.L., Couderc P., *Fuel* 1987, 66, 1467
- [10] Ehrburger P., Martin C., Lahaye J., Saint-Romain J.L., Couderc P. *Fuel Process. Techn.* 1988, 20, 61
- [11] Charrit I., Harrel H., Fischer S., Marom G., *Thermochimica Acta* 1983, 62, 237
- [12] Marzec A., Schulten H.R., *Prepr. Pap. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* 1989, 34 (3), 448
- [13] Yen T.F., Chemistry and structure of coal derived asphaltenes and preasphaltenes, Report, University of South California 1980
- [14] Bockrath B.C., Schweighardt F.K., *Anal. Chem.* 1979, 51, 1164
- [15] Bockrath B.C., Schweighardt F.K., *Fuel* 1978, 57, 4
- [16] Nowotny M., Sprinston S.R., Peaden P.A., Fjeldsted J.C., Lee M.C., *Anal. Chem.* 1982, 53, 4074
- [17] Gere D.R., Board R., Mc Manigill D., *Anal. Chem.* 1982, 54, 736
- [18] Whitehurst D.D., Buttrill S.E., Derbyshire F.J., Farcasiu M., Odoerfer G.A., Rudnick L.R., *Fuel* 1982, 61, 994
- [19] Souffrey B., Commission des Communautés Européennes (Ed.), *Compte rendu de la table ronde valorisation physique et chimique du charbon*, rapport EUR 12066 FR 1989, p 127
- [20] Zander M., *Fuel* 1987, 66, 1459
- [21] Zander M., *Fuel Process. Techn.* 1988, 20, 69
- [22] Lauer J.C., Valles Hernandez D.H., Cagniant D., *Fuel* 1988, 67, 1273
- [23] Lauer J.C., Valles Hernandez D.H., Cagniant D., *Fuel* 1988, 67, 1446
- [24] Halasz I., *Erdöl und Kohle* 1978, 31, 480
- [25] Halasz I., *Erdöl und Kohle* 1979, 32, 572
- [26] Allulā M., Diack M., Gruber R., Kirsch G., Wilhelm J.C., Cagniant D., *Fuel* 1989, 68, 1330
- [27] Barbour R.V., Dorrence S.M., Vollmer T.L., Harris J.D., *Prepr. Pap. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* 1976, 21, 278
- [28] Weber J.V., Schneider M., Darif M., Swistek M., Yak E., Bertau R., *Fuel Process. Techn.* 1990, 24, 27
- [29] Moïnello S.R., Menendez R., Bermejo J., Garcia A., *Proceedings Int. Conf. on Coal Science*, Pittsburg 1985, p 759
- [30] Moïnello S.R., Menendez R., Bermejo J., *Fuel* 1988, 67, 682
- [31] Alula M., Dumay D., Cagniant D., *Proceedings Int. Conf. on Coal Science*, Maastricht 1987, p 707
- [32] Alula M., *Thèse*, Metz 1988
- [33] a. Purchard J.H., Chatterjee A., Zechmeister L., *J. Am. Chem. Soc.* 1952, 74, 1603;
b. Fink D.F., Lewis R.W., Weiss F.I., *Anal. Chem.* 1950, 22, 850
- [34] Makabe Y., Hirano Y., Ouchi K., *Fuel* 1978, 57, 289
- [35] Farcasiu M., *Fuel* 1977, 56, 9
- [36] Blumer G.P., Kleffner H.W., Lucke W., Zander M., *Fuel* 1980, 59, 600
- [37] Mallison H., *Proceedings 40 Jahre Teerforschung Strassenbau Chemie und Technik Verlagsgesellschaft*, Heidelberg 1956.
- [38] Majewski W., Swistek M., Wilhelm J.C., Weber J.V., *Proceedings Int. Conf. « Coal structure and reactivity »*, Cambridge, UK 1990, 71
- [39] Whitehurst D.D., Mitchell T.O., Farcasiu M., Dickert Jr. J.J., *The Nature and Origin of Asphaltenes in Processed Coal Vol. 2*, EPRI AF-1298, project 410, final report
- [40] Vogt D., Weber J.V., Rouzaud J.N., Schneider M., *Fuel Process. Techn.* 1988, 20, 155
- [41] Marsh H., Menendez R., *Fuel Process. Techn.* 1988, 20, 269
- [42] Alula M., Cagniant D., Lauer J.C., *Fuel* 1990, 69, 177
- [43] Weber J.V., Swistek M., Darif M., Schneider M., Wolszczak J., Fixari B., Lauer J.C., *C. Rend. Ac. Sc. Paris* 1990, 311 (II), 1171
- [44] Alula M., Cagniant D., Rouzaud J.N., *Fuel* 1989, 68, 795

B) ETUDE DE DEUX BRAIS CHARBONNIERS : B1 ET B2

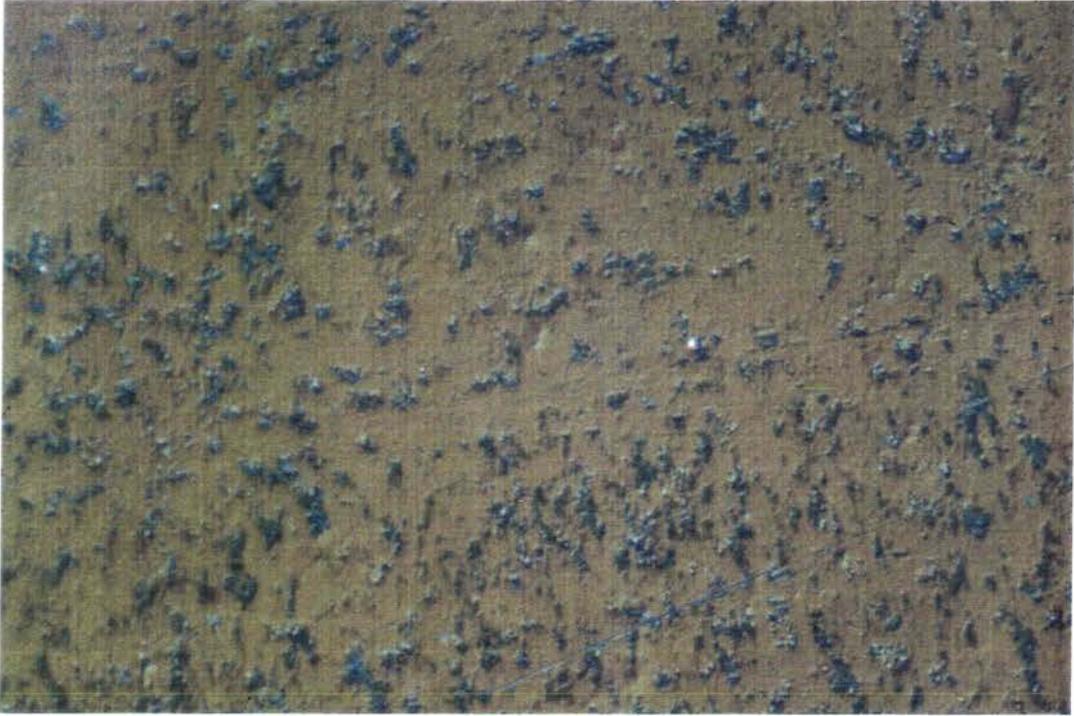
Cette étude s'inscrit dans le cadre du Programme International de Coopération Scientifique "Carbochimie" du PIRSEM-CNRS établi entre différents laboratoires français et polonais. Afin de mettre en commun des techniques d'investigations propres à chaque laboratoire, il a été convenu d'étudier deux brais charbonniers, l'un français fournit par la société ATOCHEM, l'autre polonais.

1) ORIGINES DES BRAIS

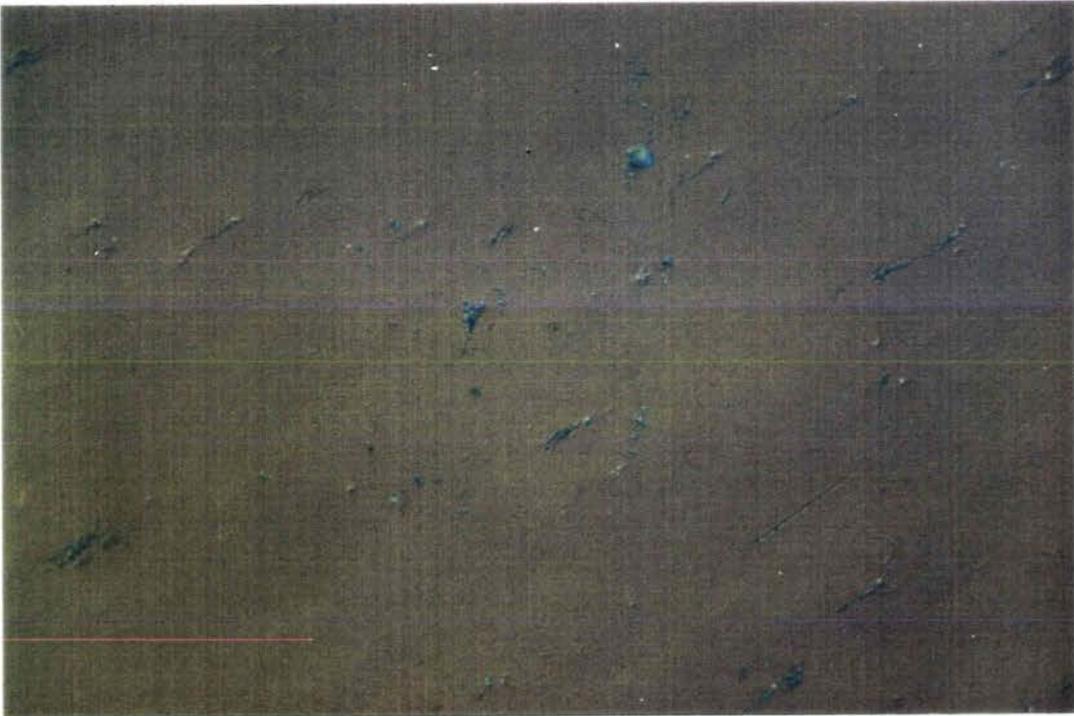
Le brai français, référencé B1, est un brai d'imprégnation fournit par la société ATOCHEM (HGD Vendin). C'est un brai industriel en développement, nous ne fournirons donc aucune indication sur son origine.

Le brai polonais, référencé B2, provient de la distillation d'un goudron haute température qui a été préalablement débarrassé de ses QI par centrifugation à chaud (200°C).

Il est très facile de remarquer sur les figures 26 (a) et (b) obtenues par microscopie optique en contraste interférentiel (grossissement x600) la différence de structure des deux brais de pourcentages de QI sensiblement différents (voir tableau 11). Les particules solides (insolubles dans la quinoleine) sont nettement plus nombreuses dans le cas du brai B1 (figure 26a) que pour B2 (figure 26b). Ceci est conforme aux procédés d'obtention de ces produits. Les tailles des particules semblent être proches dans les deux cas.



a



b

FIGURE 26 : Photographies des brais B1 et B2 (obtenues au microscope optique en contraste interférentiel (grossissement x600)). (a) : B1 ; (b) : B2.

2) CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES BRAIS

Quelques caractéristiques physico-chimiques des brais sont données dans le tableau 11.

	Carbone Fixe	Index Ring & Ball	Cendres	Densité (g/cm ³)	Mn	%C	%H	%N	H/C
B1	34,4 %	84,5°C	0,1 %	1,2225	850	87,9	3,5	0,96	0,5
B2	33,7 %	68,0°C	0,08 %	1,2478	710	91,4	4,6	1,24	0,6

TABLEAU 11 : Quelques propriétés physico-chimiques des brais étudiés.

Le brai B1 apparait comme étant plus lourd (masse moyenne en nombre, température de ramollissement et carbone fixe plus importants que B2).

3) EXTRACTION AUX SOLVANTS SELECTIFS

L'extraction aux solvants sélectifs a été menée par sonication (Annexe 9). Les résultats complets sont fournis dans le tableau 12.

	Quinoleine Insolubles	Tétrahydrofuranne Insolubles	Toluène Insolubles	Hexane Insolubles
B1	2,34 %	6,18 %	12,1 %	22,3 %
B2	0,51 %	12,99 %	19,9 %	15,2 %

TABLEAU 12 : Résultats pondéraux des extractions aux solvants sélectifs.

Le brai français B1 présente des pourcentages d'insolubles plus faibles que ceux de B2 (polonais) bien que B1 soit plus lourd (Mn = 850 contre 710). Nous expliquerons dans la suite cette différence de comportement.

4) FRACTIONNEMENT PAR EXTROGRAPHIE

Le fractionnement par extrographie des deux brais a été fait selon les conditions du tableau 13. Les mesures ont été doublées et les résultats, fournis dans le tableau 14, sont obtenus avec une reproductibilité satisfaisante (moins de 2% de différence sur les bilans pondéraux).

Un essai sur le brai B1 a été réalisé en changeant le mode de propulsion (utilisation d'azote sous 0,8 bars au lieu de la pompe Duramat). La différence essentielle entre les deux expériences se situe au niveau du débit des solvants (débits moyens, les débits varient en fonction des solvants et de la quantité de produits extraits):

34 ml/min avec l'azote;

25 ml/min avec la pompe.

Colonne utilisée : Hauteur = 1000mm

Diamètre intérieur : 25mm

Moyen de propulsion : pompe DURAMAT

Prise d'essai : 30 grammes

Support : alumine (MERCK) déshydratée pendant 1heure à 110°C

Rapport échantillon/support : 1/4,7

Purification des solvants : Pureté minimale 95% puis distillation

Débit moyen des solvants : 25 ml/min.

Séquence et volume de solvants utilisés

F I : 3,5 litres de mélange pentane - toluène (96% - 4% en volume)

F II : 5 litres de chloroforme

F III : 3,5 litres de méthanol

F IV : 2,6 litres de tétrahydrofuranne

TABLEAU 13 : Conditions opératoires de l'extrographie des brais.

	F I	F II	F III	F IV	Résidu
B1 (pompe)	29,3 %	39,3 %	6,8 %	14,9 %	10,2 %
	28,4 %	39,6 %	8,0 %	12,8 %	11,9 %
B2	37,5 %	24,4 %	8,8 %	11,6 %	17,7 %
	37,8 %	24,7 %	9,1 %	11,6 %	17,5 %
B1 (azote)	28,5 %	43,2 %	9,5 %	11,2 %	7,7 %
	28,5 %	42,8 %	9,3 %	11,5 %	7,9 %

TABLEAU 14 : Résultats pondéraux des extrographies des brais.

L'augmentation du débit (dans le cas de la propulsion par azote) se traduit au niveau de la répartition pondérale des fractions d'extrographie, par une diminution sensible du résidu abandonné sur la colonne et une augmentation de la fraction FII.

5) CARACTERISATIONS DES FRACTIONS D'EXTROGRAPHIE

5.1. Analyses élémentaires des fractions

Les analyses élémentaires des fractions d'extrographie ont toutes été faites au Service Central d'Analyse du CNRS de Lyon par souci d'homogénéité. Les résultats obtenus sont donnés dans les tableaux 15, 16 et 17.

B1 AVEC AZOTE	% C	% H	% N	% O	% S	H/C	O/C	N/C
FI	92,65	6,75	0,16	1,09	0,1	0,87	0,0088	0,00148
FII	90,96	4,8	1,21	1,64	1,03	0,63	0,0135	0,0114
FIII	70,98	4,64	2,31	10,83	1,37	0,78	0,114	0,02789
FIV	89,26	4,46	0,96	4,7	0,96	0,6	0,0395	0,00922

TABLEAU 15 : Analyses élémentaires des fractions d'extrographie sous azote du brai B1.

B1 AVEC POMPE	% C	% H	% N	% O	% S	H/C	O/C	N/C
FI	92,66	4,92	0,1	0,78	1,32	0,63	0,0063	0,00092
FII	90,03	4,86	0,82	1,58	0,6	0,64	0,0132	0,00781
FIII	72,29	4,77	2,42	10,63	1,37	0,79	0,1103	0,02869
FIV	87,89	4,23	1,1	0,54	0,44	0,57	0,0046	0,01072

TABLEAU 16 : Analyses élémentaires des fractions d'extrographie du brai B1 (propulsion : pompe).

B2	% C	% H	% N	% O	% S	H/C	O/C	N/C
FI	92,81	5,4	0,19	1,09	0,82	0,58	0,0088	0,00175
FII	91,45	4,44	1,26	0,15	0,75	0,58	0,0012	0,01181
FIII	74,59	5,19	2,76	9,95	1,12	0,83	0,1	0,03171
FIV	89,04	4,4	1,5	4,1	0,43	0,59	0,0046	0,01444

TABLEAU 17 : Analyses élémentaires des fractions d'extrographie du brai B2 (pompe).

Pour les trois extrographies, les analyses élémentaires des fractions présentent les mêmes tendances :

- une évolution des pourcentages de carbone dans le sens : FIII < FIV < FI < FI ;
- une forte teneur en composés oxygénés, soufrés, et azotés dans les fractions FIII ;
- peu d'azote et en général d'hétéroatomes dans les FI ;
- des évolutions des rapports N/C similaires dans les 3 expériences (figure 28).

Les rapports H/C du brai B1 et de ses fractions sont proches (voir figure 27). Par contre le rapport H/C du brai B1 seul est nettement inférieur. On peut sans doute dans ce cas invoquer l'effet du pourcentage en QI plus important.

N. B. Les analyses des fractions FIII et FIV sont sujettes à caution car le solvant est très difficilement éliminable⁽⁷⁾.

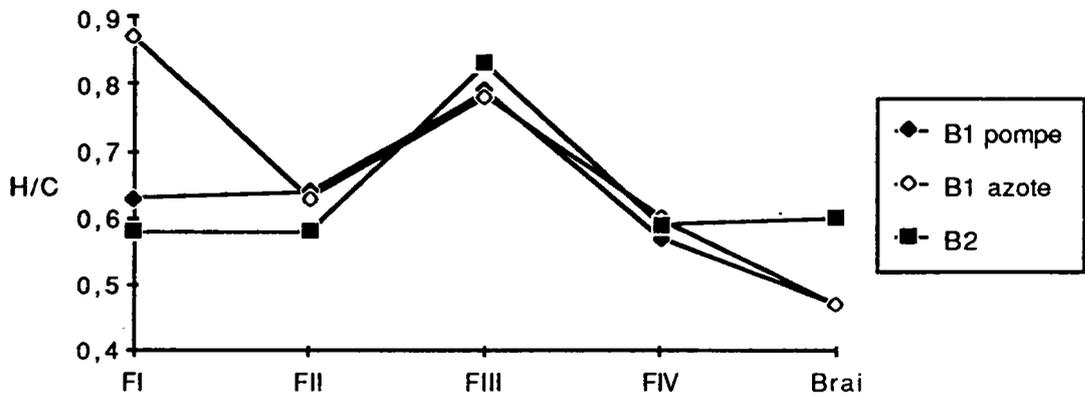


FIGURE 27 : Evolutions du rapport H/C des brai B1 et B2 et de leurs fractions d'extrographie.

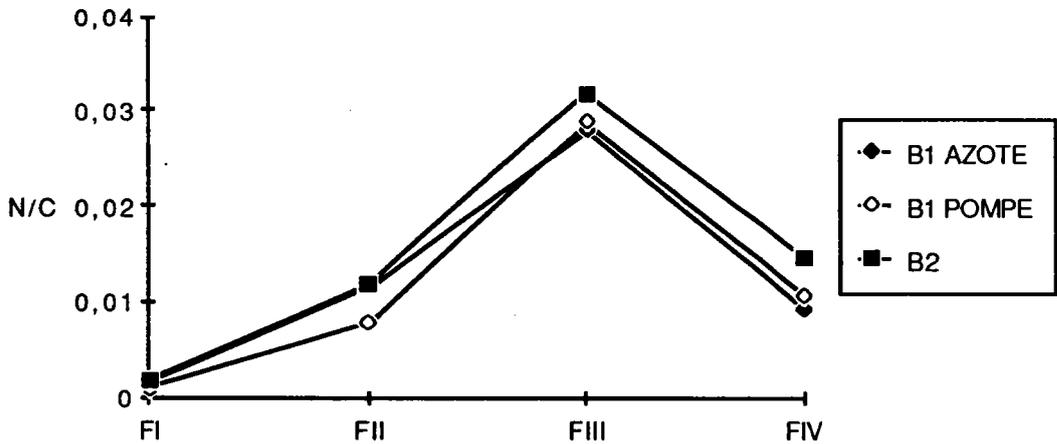


FIGURE 28 : Evolutions des rapports N/C des fractions d'extrographie des brais B1 et B2.

5.2. Masse moyenne en nombre des fractions (annexe 4).

La masse moyenne en nombre est mesurée par osmométrie à tension de vapeur dans la pyridine, nous extrapolons les mesures à dilution infinie afin d'éviter les erreurs dues aux phénomènes d'association. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 18, les évolutions des masses moyennes des fractions d'extrographie sont illustrées sur la figure 29.

	FI	FII	FIII	FIV
1/142 (avec pompe)	260	390	298	760
CTP - AGH	245	400	270	730
1/142 (azote)	240	385	300	660

TABLEAU 18 : Résultats des masses moyennes en nombre des fractions d'extrographie des brais.

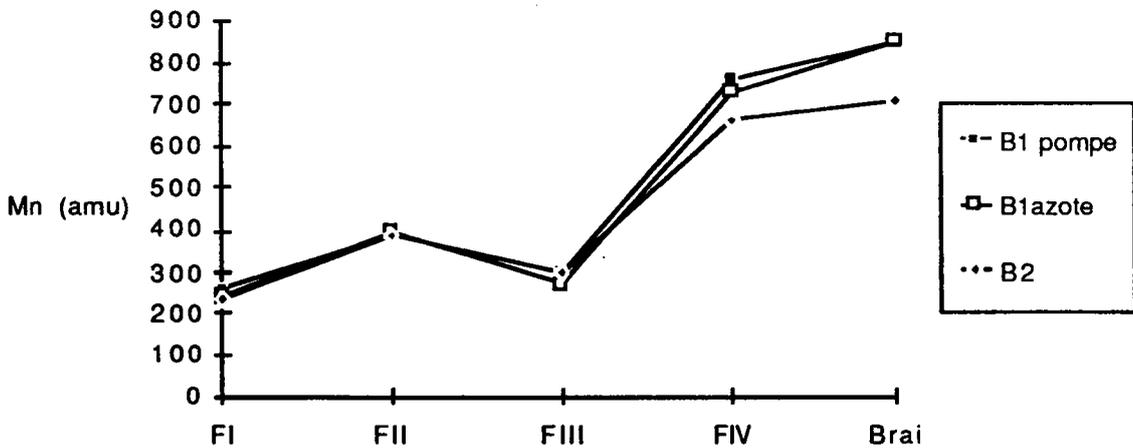


FIGURE 29 : Evolutions des masses moyennes en nombre des fractions d'extrographie.

— BRAI B1
- - - BRAI B2

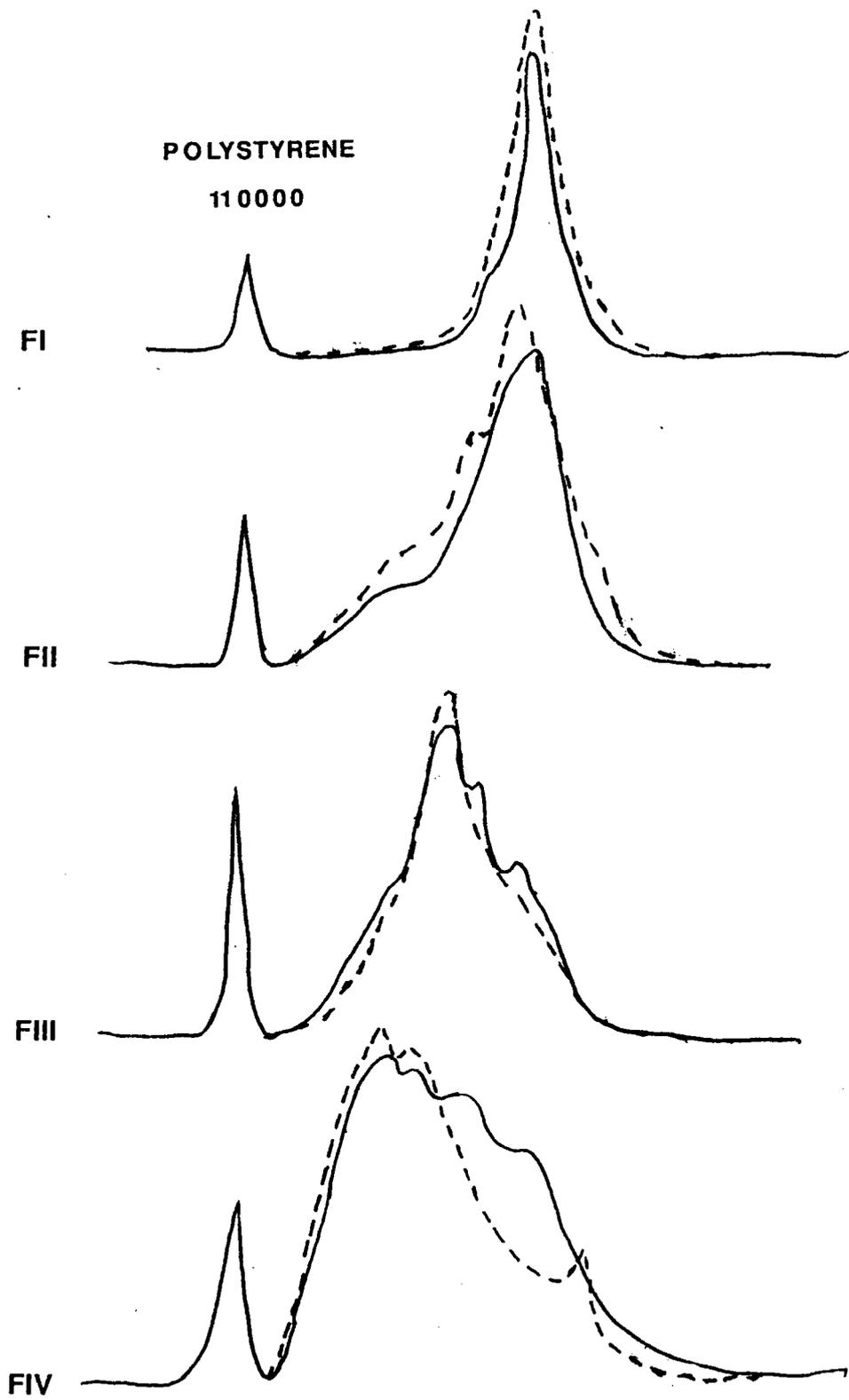


FIGURE 30 : Résultats de l'étude par GPC des fractions d'extrographie des brais B1 et B2.

Les évolutions des masses moyennes en nombre des fractions d'extrographie sont similaires:

à savoir $Mn F_I < Mn F_{II} > Mn F_{III} < Mn F_{IV}$.

Par conséquent les résidus sur colonne ont des masses moyennes très grandes et imposent la masse moyenne du brai seul.

5.3. La chromatographie par perméation de gel (GPC)

Cette étude qualitative a été faite selon les conditions opératoires décrites dans l'annexe 10. Nous constatons une augmentation du volume hydrodynamique des molécules au cours de l'extrographie $F_I < F_{II} < F_{III} < F_{IV}$.

Les chromatogrammes obtenus par GPC et l'évolution des Mn des fractions d'extrographie semblent en bon accord : la fraction F_{II} est visiblement plus légère que la F_{III} (par GPC) mais une petite quantité de composés particulièrement lourds (épaulement proche du pic du polystyrène 110 000 de référence) peut expliquer que les masses moyennes en nombre de la F_{II} sont supérieures aux masses moyennes en nombre de la F_{III} .

La comparaison de l'allure des chromatogrammes des fractions du brai B1 et B2 montrent très peu de différences entre les fractions F_I . Cependant les différences s'accroissent dans les fractions supérieures.

Certaines fractions (F_{IV} du brai B1 avec la pompe et F_{III} du brai B2) partiellement insolubles ou obtenues en faible quantité n'ont pas pu être analysées. Les chromatogrammes obtenus sont fournis figure 30.

5.4. La résonance magnétique nucléaire (RMN)

- La RMN 1H

Le spectre RMN 1H est découpé en 4 zones de déplacements chimiques caractéristiques des différents protons (1). L'attribution des familles de protons est donnée dans le tableau 19.

DEPLACEMENT CHIMIQUE (ppm)	ATTRIBUTION
0 - 0,9	Hydrogènes en position γ d'un cycle aromatique
0,9 - 1,9	Hydrogènes en position β d'un cycle aromatique
1,9 - 4,4	Hydrogènes en position α d'un cycle aromatique
> 4,4	Hydrogènes aromatiques

TABLEAU 19: Découpage des spectres RMN ^1H selon J. K. BROWN et W. R. LADNER ⁽¹⁾.

L'intégration de chaque zone permet d'évaluer les pourcentages de protons caractéristiques d'un résidu.

Les spectres ont été réalisés sur un appareil JEOL onde continue avec le CDCl_3 comme solvant et la TMS comme référence. Les résultats de la RMN ^1H des brais et des fractions d'extrographie sont donnés dans les tableaux 20, 21 et 22. La présence de THF dans les trois fractions FIV a été mise en évidence, par contre les autres fractions semblent exemptes de solvant résiduel (à la sensibilité de la méthode).

N. B. : nous avons choisi de découper les spectres en 4 zones ⁽¹⁾ car ils sont obtenus sur un appareil à onde continue. Les spectres obtenus sur un appareil à transformée de Fourier qui permet par accumulations d'obtenir une meilleure sensibilité et un meilleur rapport signal/bruit seront découpés en 7 zones de déplacement chimiques ^(5, 6)

- La RMN ^{13}C

Les spectres RMN ^{13}C ont été réalisés sur BRUCKER WP 80 SY avec le CDCl_3 comme solvant et l'acétylacétonate de fer comme relaxant. Le programme "Inverse gated decoupling" a été utilisé pour rendre les spectres semi-quantitatifs. Nous nous contentons, dans l'exploitation des spectres RMN ^{13}C , de calculer le facteur d'aromaticité noté Fa, défini comme étant le rapport du pourcentage de carbones aromatiques sur la proportion de carbones totaux. Les résultats de la RMN ^{13}C des brais et des fractions d'extrographie sont fournis dans les tableaux 20, 21 et 22.

	B1	F1	FII	FIII	FIV
H α	13%	13%	18%	23%	47%
H β	2%	2%	6%	6%	7%
H γ	0%	3%	6%	1%	2%
Har	85%	82%	70%	70%	44%
Fa	91%	92%	96%	62%	nd

TABLEAU 20 : Résultats des RMN ^1H et ^{13}C du brai B1 et des fractions d'extrographies obtenues par propulsion des solvants avec la pompe (nd = non déterminé)

	B2	FI	FII	FIII	FIV
H α	19%	17%	15%	21%	20%
H β	3%	3%	3%	7%	8%
H γ	3%	2%	3%	5%	3%
Har	76%	78%	79%	67%	69%
Fa	98%	nd	90%	nd	nd

TABLEAU 21 : Résultats des RMN 1H et ^{13}C du brai B2 et des fractions d'extrographie (nd = non déterminé).

	FI	FII	FIII	FIV
H α	14%	22%	16%	21%
H β	2%	8%	3%	5%
H γ	1%	2%	0%	0%
Har	82%	69%	80%	74%
Fa	94%	nd	76%	nd

TABLEAU 22 : Résultats des RMN 1H et ^{13}C du brai B1 et des fractions d'extrographie obtenues par propulsion des solvants à l'azote (nd = non déterminé).

Il n'y a pas de nette différence entre B1 et B2, ces deux brais charbonniers HT se caractérisent par des forts pourcentages en Har et peu d'H β et d'H γ . Ceci montre le caractère aromatique prépondérant de ces brais. La substitution par des groupements alkyles est donc principalement du type méthyle.

En dépit du très grand nombre d'accumulations, nous avons rencontré des problèmes pour caractériser certaines fractions par RMN ^{13}C en raison de leur très faible solubilité dans le CDCl_3 ou de leur quantité trop faible. Pour les trois extrographies, les fractions FI présentent des répartitions en familles de protons et de carbones proches du brai initial.

Pour le brai B1, les résultats obtenus par RMN sont proches quelque soit le mode de propulsion, pour les fractions FI. Des différences sensibles sont remarquées pour les fractions FIII et surtout pour les fractions FIV. (N. B. : ceci se remarque en GPC voir figure 30) et démontre donc la sensibilité de la méthode, aux conditions opératoires adoptées).

5.5. Chromatographie gazeuse sur colonne capillaire de la fraction FI du brai B2.

Les chromatogrammes ont été obtenus d'après les conditions opératoires décrites dans l'annexe 2. Seule la fraction FI suffisamment volatile peut être analysée en partie par chromatographie en phase gazeuse.

Les composés identifiés et l'aire relative de la surface des pics correspondants sont donnés dans le tableau 23. L'utilisation du décane comme étalon interne a permis le calcul de la proportion de composés non dosés (24,4 %) correspondant aux pics non intégrés, non sortis de la colonne ou non détectés (8)

COMPOSES IDENTIFIES	SURFACE RELATIVE DES PICS	CONCENTRATION ABSOLUE
ACENAPHTYLENE	4,39	3,32
DIBENZOFURANNE	1,68	1,27
9H FLUORENE	3,32	2,51
PHENANTHRENE ET ANTHRACENE	23,65	17,88
METHYLS PHENANTHRENE ET ANTHRACENE	5,3	4,01
FLUORANTHENE	11,88	8,98
PYRENE	9,38	7,36
PYRENE, -METHYL-	4,78	3,61
NAPHTACENE	1,27	0,96
CHRYSENE	4,91	3,71
BENZO (a) PYRENE	5,06	3,82
PERYLENE	1,66	1,25
BENZO FLUORANTHENE	2,12	1,6
BENZO (g, h, i) PERYLENE	1,37	1,04
TOTAL	80,77	61,32

TABLEAU 23 : Résultats de la chromatographie en phase gazeuse de la fraction FI du brai B2.

Au total, 61,32 % des composés présents dans la fraction FI ont été identifiés.

5.6. Chromatographie gazeuse sur colonne capillaire et CC/MS de la fraction FI du brai B1.

Une étude quantitative en utilisant le Naphtalène (I = 200), le Phénanthrène (I = 300) et le Chrysène (I = 400) comme étalons internes a permis d'obtenir la répartition en zones d'index. Les résultats du dosage des composés identifiés sont dans le tableau 24 ; au total 26,58 % des structures n'ont pas été dosées.

Les résultats des zones d'index sont donnés sur l'histogramme de la figure 31.

COMPOSES IDENTIFIES	SURFACE RELATIVE DES PICS	CONCENTRATION ABSOLUE
ACENAPHTYLENE	1,43	1,05
DIBENZO FURANNE	0,44	0,32
9 H FLUORENE	0,95	0,7
PHENANTHRENE	9,19	6,75
ANTHRACENE	2,02	1,48
METHYL ANTHRACENE	1,14	0,84
4 H CYCLOPENTA PHENANTHRENE	1,48	1,07
FLUORANTHENE	12,33	9,05
PYRENE	10,09	7,41
BENZO (b) NAPHTO FURANNE	0,63	0,46
11 H BENZO (b) FLUORENE	1,18	0,87
1 METHYL PYRENE	1,12	0,82
BENZO NAPHTO THIOPHENE	0,65	0,48
TRIPHENYLENE	4,22	3,1
CHRYSENE	3,98	2,92
BENZO (c) PHENANTRENE	1,13	0,83
BENZO (a) ANTHRACENE	0,46	0,34
2 METHYL TRIPHENYLENE	0,7	0,51
1 METHYL CHRYSENE	1,21	0,89
BENZO (a) PYRENE	6,96	5,11
BENZO (e) ACEPHENANTHYLENE	3,77	2,77
BENZO (g, h, i) perylene	4,53	3,32
TOTAL	69,61	51,11

TABLEAU 24 : Résultats de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse de la fraction FI du brai B1.

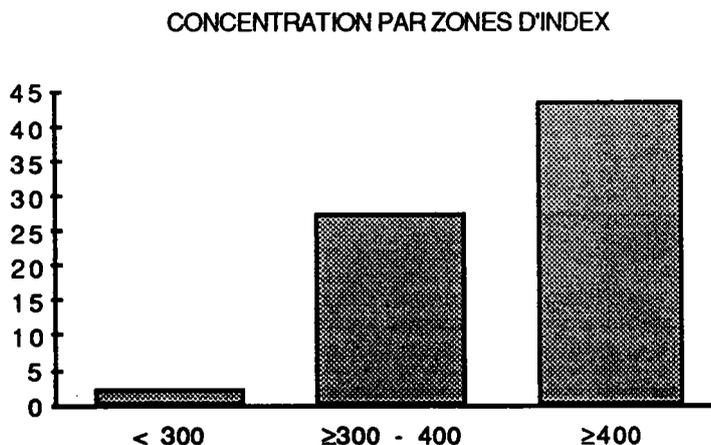
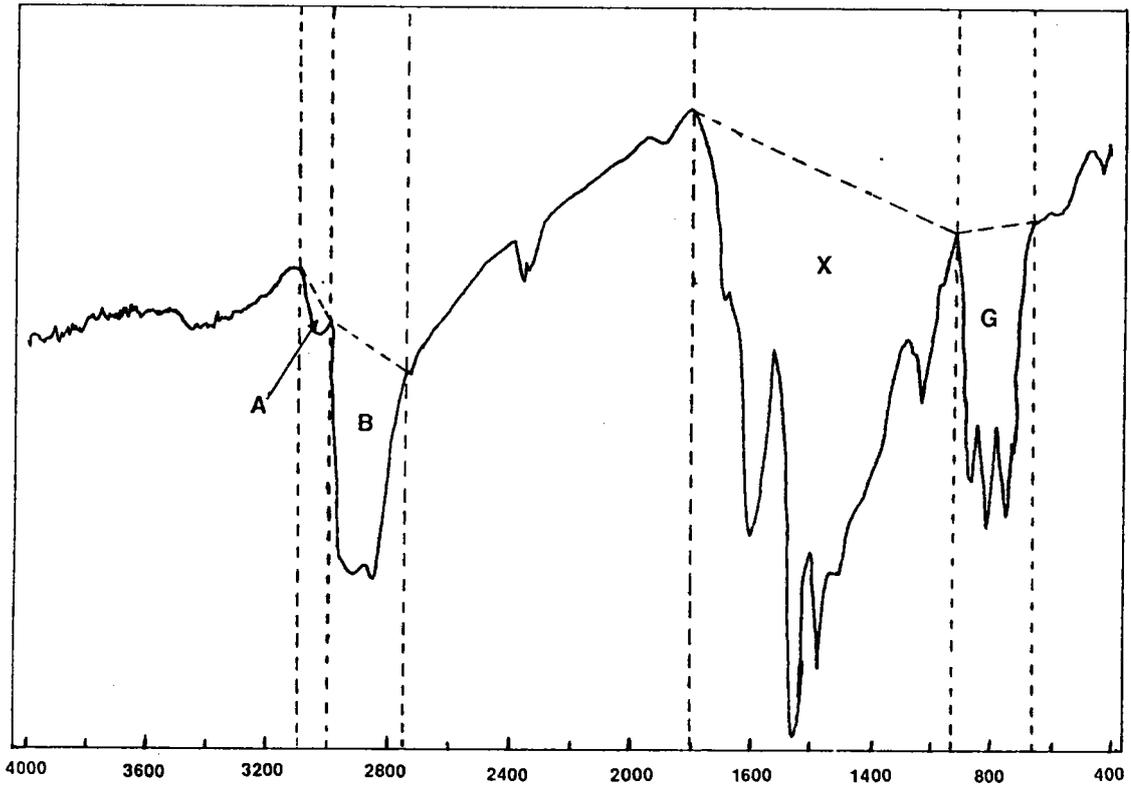


FIGURE 31 : Histogramme de la concentration par zones d'index de la fraction FI du brai B1.



Aire A : Elongation =C-H : hydrogènes aromatiques

Aire B : Elongation C-H : groupements CH, CH₂, CH₃ aliphatiques

Aire G : Déformations C-H aromatiques hors du plan

Aire totale Z= A+B+G+X

FIGURE 32 : Découpage des spectres Infra Rouge.

La répartition par zones d'index montre que la fraction FI du brai B1 est constituée majoritairement de composés aromatiques à 4 noyaux et plus. Dans les fractions FI des brais B1 et B2, les mêmes composés sont identifiés mais en proportions variables. La fraction FI du brai B2 se caractérise par une proportion assez forte d'aromatiques à trois noyaux (35%). Il n'est malheureusement pas possible de comparer les deux méthodes d'analyse. Cependant, il faut remarquer que le brai B2 (Polonais) présente une proportion importante de "légers".

N. B. : La présence de composés à 6 et 7 noyaux, dans ces fractions a été prouvée par chromatographie dans les conditions supercritiques⁽⁹⁾.

5.7. Caractérisation par Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF).

Les spectres IR/TF ont été réalisés sur un spectromètre MATTSON POLARIS TM. Pour des raisons d'insolubilité totale des brais et de certaines fractions d'extrographie dans les solvants couramment utilisés en spectrométrie infra rouge (CS_2 , CCl_4) tous les spectres ont été enregistrés à partir de pastilles de Bromure de Potassium. Dans cette étude 2mg d'échantillon à analyser et 98mg de KBr sont broyés finement dans un mortier en agathe et pressés (sous 8 tonnes pendant 5 minutes dans une pastilleuse de 13 mm de diamètre intérieur).

Tous les spectres enregistrés sont une moyenne de 5 interférogrammes obtenus avec une résolution maximale de 8 cm^{-1} entre 4000 et 400 cm^{-1} . Ces spectres ont subi une correction automatique de ligne de base et une soustraction du spectre de KBr.

La comparaison des fractions d'extrographie peut être réalisée en étudiant la variation des aires relatives des principales bandes obtenues par spectroscopie infra rouge⁽⁴⁾. Le découpage des spectres et l'attribution des bandes sont donnés sur la figure 32 et le tableau 25.

DOMAINE D'ABSORPTION NOMBRE D'ONDE (cm^{-1})	MODE DE VIBRATION	ATTRIBUTION DES BANDES
3300	élongation O-H :	groupements phénoliques
3090 - 2980	élongation =C-H :	hydrogènes aromatiques
2940	élongation C-H :	groupements CH aliphatiques
2925	élongation C-H :	groupements CH ₃ , CH ₂ aliphatiques
1700	élongation C=O :	groupements cétoniques
1762 - 1515	élongation C=C :	squelette aromatique
1515 - 1330	déformation C - H :	groupements CH ₃ , CH ₂ aliphatiques
1300 - 1000	élongation C-O :	phénols, alcools, éthers
1050 - 920		matière minérale
900 - 700	déformation C - H aromatique hors du plan :	hydrogènes aromatiques

TABLEAU 25 : Attribution des principales bandes infra rouge (4).

Afin de calculer le facteur d'aromaticité, nous nous sommes particulièrement intéressés aux aires des bandes :

- 917 - 630 cm^{-1} : vibrations de déformation des groupements C-H aromatiques hors du plan ;
- 2986 - 2736 cm^{-1} : vibration d'élongation des groupements C-H aliphatiques.

Ces aires sont exprimées en fonction de l'aire totale des bandes du spectre IR afin d'éviter les erreurs dues aux pesées ou à une mauvaise homogénéisation des pastilles. Néanmoins la bande de vibration des groupements hydroxyles (3600 - 3300 cm^{-1}) n'est pas prise en compte pour le calcul de l'aire totale.

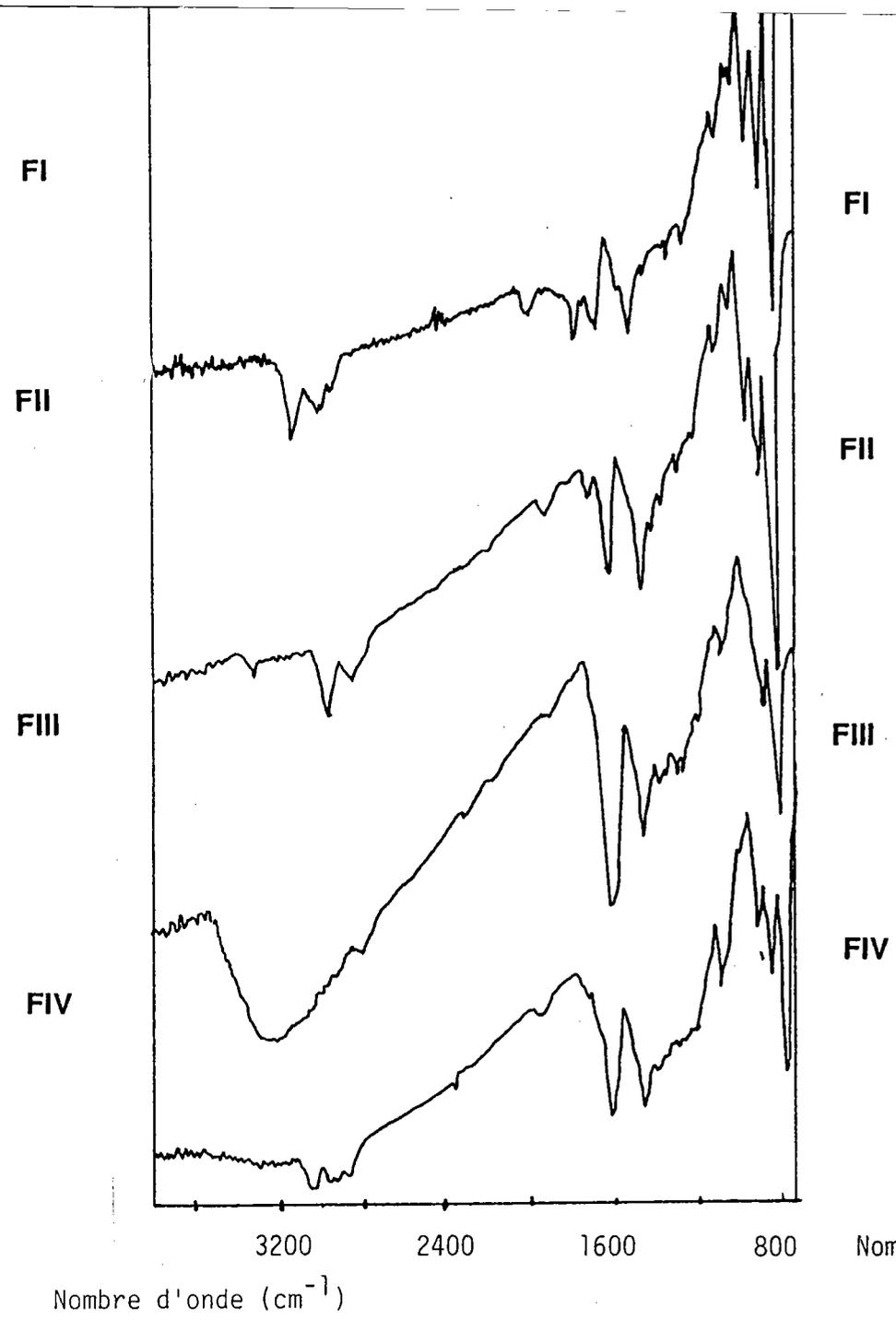
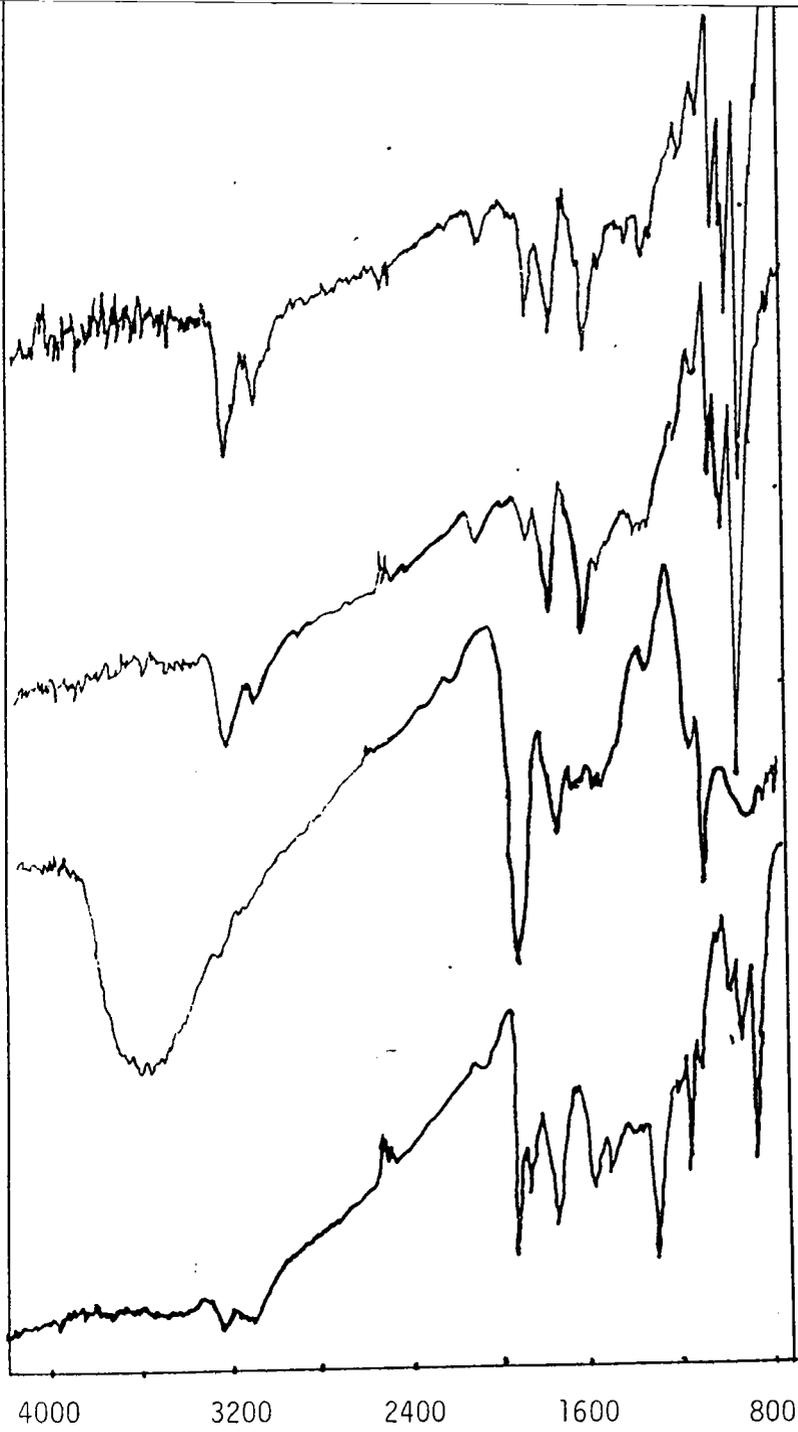


FIGURE 33 : Spectres infra rouge des fractions d'extrographie des brais B1 et B2.

Nombre d'onde (cm^{-1})

Les facteurs d'aromaticité des fractions d'extrographie sont déterminés par :

$$\frac{H_{Ar}}{H_{total}} = \frac{I/Z E_{Ar}}{I/Z E_{Ar} + B/Z E_{Al}}$$

I/Z : aire relative de la bande de déformation des H_{Ar};

B/Z : aire relative de la bande de déformation des H_{ali} ;

E : coefficients d'adsorptions recommandés par CHOI⁽³⁾ et SALOMON⁽²⁾ :

$$E_{Ar} = 686$$

$$E_{Al} = 746$$

Nous avons calculé les facteurs d'aromaticité à partir des aires relatives des bandes I et B plutôt que A et G, car la bande A est trop faible pour permettre un calcul correct.

Les spectres FTIR des fractions d'extrographie des deux bras sont reportés sur la figure 34.

Les résultats du calcul des aires considérées et des facteurs d'aromaticité des fractions sont donnés dans les tableaux 26, 27, 28 et les évolutions des rapports H_{ali}/ H_{Ar} sont données sur la figure 33.

Ces calculs de facteurs aromatiques par FTIR sont trop sensibles aux méthodes de calculs des aires et ne rendent pas compte de la structure des fractions, ils ne suivent pas l'évolution des facteurs aromatiques calculés par RMN. Aussi nous avons préféré calculer le rapport H_{ali}/H_{Ar}.

B1 pompe	FI	FII	FIII	FIV
B/Z	0,042	0,0362	0,0109	0,0223
I/Z	0,3287	0,3589	0,1093	0,154
Har/Ht	0,88	0,9	0,9	0,86
RMN 1H	0,78	0,7	0,7	0,44
Hali/Har	0,128	0,101	0,1	0,145

TABLEAU 26 : Résultats du calcul du facteur d'aromaticité des fractions d'extrographie du brai B1 (obtenues avec la pompe).

B1 azote	FI	FII	FIII	FIV
B/Z	0,049	0,0572	0,0122	0,0618
I/Z	0,309	0,4496	0,1652	0,2397
Har/Ht	0,85	0,88	0,93	0,78
RMN 1H	0,82	0,69	0,8	0,74
Hali/Har	0,158	0,127	0,074	0,258

TABLEAU 27 : Résultats du calcul du facteur d'aromaticité des fractions d'extrographie du brai B1 (obtenues sous azote).

B2	FI	FII	FIII	FIV
B/Z	0,0764	0,0307	0,0028	0,0354
I/Z	0,2736	0,3225	0,1518	0,2294
Har/Ht	0,77	0,91	0,98	0,86
RMN 1H	0,78	0,8	0,67	0,7
Hali/Har	0,279	0,095	0,018	0,154

TABLEAU 28 : Résultats du calcul des facteurs d'aromaticité des fractions d'extrographie du brai B2.

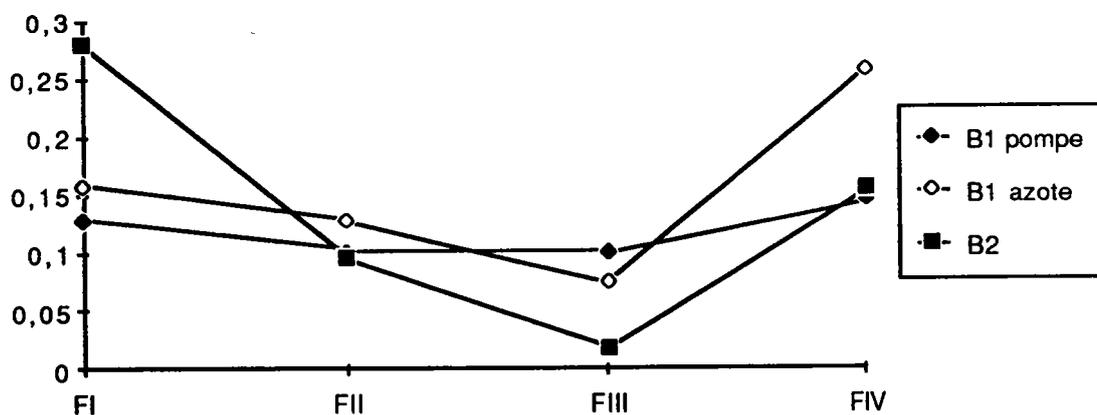


FIGURE 34 : Evolutions des rapports Hali/Har calculés par Infra Rouge.

On remarque que l'on n'obtient pas les mêmes facteurs d'aromaticité par infra rouge que par RMN ¹H, l'évolution n'est pas la même non plus. Par contre, le rapport Hali/ Har décroît de FI à FIII et augmente pour FIV comme par RMN.

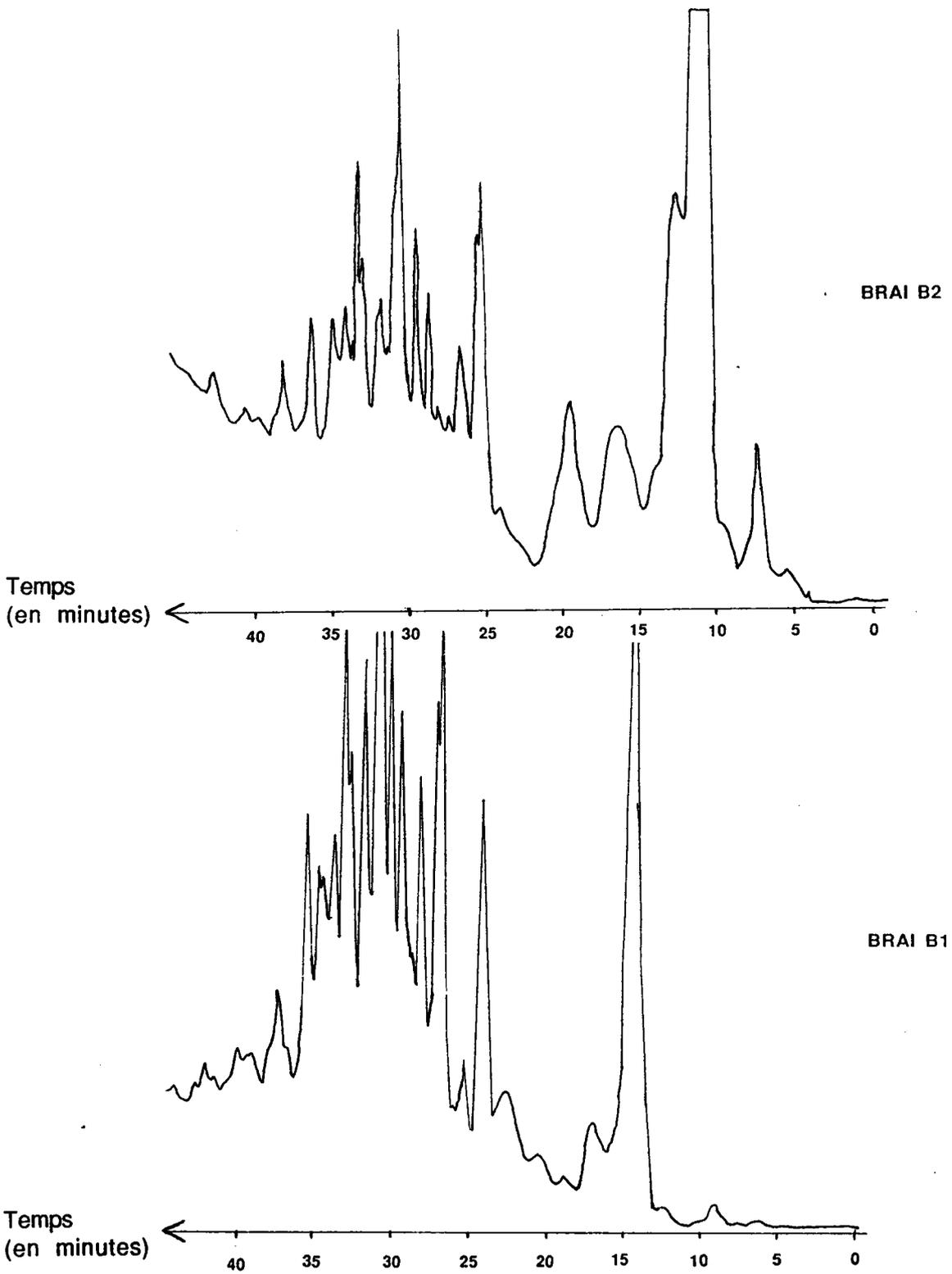


FIGURE 35 : Résultats de l'étude par chromatographie liquide haute pression des brais B1 et B2.

6) DISCUSSION GENERALE

Les deux brais étudiés sont des brais haute température de propriétés physico chimiques sensiblement différentes. Ceci se remarque notamment par leurs différences de QI, ou de masses moyennes en nombre.

L'un des objectifs de ce travail est de trouver des méthodes permettant de différencier ces brais mais aussi de mettre en évidence leurs caractéristiques communes liées au mode de fractionnement.

6.1. Les différences

Les brais B1 et B2 sont caractérisés par une répartition de leurs structures chimiques sensiblement différentes. Une étude qualitative par HPLC, (annexe 12 et figure 35) réalisée sur ces deux produits a montré que le brai B2 présente une distribution plus large de structures. En clair, la distribution des molécules va de 2 à 3 cycles aromatiques jusqu'au préasphaltènes, sans présenter de maximum. Cette différence se remarque :

i) par extrographie. Le brai B2 présente une fraction FI nettement plus forte que celle de B1 (37,5 % contre 29 %). Par contre le résidu de B2 est sensiblement plus important (17,6 % contre 11 %). La CPG des fractions d'extrographie montre que la fraction FIV du brai B2 est nettement plus lourde que celle du brai B1.

ii) par chromatographie d'adsorption sur colonne ouverte avec un support mixte silice - alumine. Les résultats de cette étude sont donnés dans le tableau 29.

	HEXANE 200 ml	5% TOLUENE 95 % HEXANE 320 ml	20% TOLUENE 80 % HEXANE 350 ml	TOLUENE 200 ml	50 % TOLUENE 50 % ETHANOL 200 ml	CHLOROFORME 100 ml
B1	0,50%	0,60%	8,20%	29,50%	26,40%	1,60%
B2	0,00%	1,80%	12,80%	16,90%	32,60%	0,5

TABLEAU 29 : Résultats pondéraux de la chromatographie d'adsorption sur colonne mixte silice - alumine.

Le résidu sur colonne du brai B2 est plus important, la distribution pondérale du brai B2 est plus large (répartie principalement sur 3 fractions).

iii) par extraction aux solvants sélectifs :

Le brai B1 a des fractions insolubles dans le THF et le toluène plus faibles que B2, ce qui signifie que le brai B1 a moins de composés lourds, par contre la fraction Hexane Insolubles du brai B2 est moins importante que celle de B1 ce qui veut dire que le brai B2 a plus de structures légères qui se dissolvent dans l'hexane.

iv) par chromatographie en phase gazeuse. On note une proportion de composés triaromatiques plus importante dans la FI du brai B2 que dans celle de B1.

6.2. les points communs

Par extrographie, les fractions isolées ont des propriétés comparables (GC, analyse élémentaire, RMN, Infra Rouge) ce qui est un bon indice de la sélectivité de la méthode de fractionnement : les composés d'une même famille chimique se retrouvent dans les mêmes fractions. Ceci se remarque aussi par les évolutions comparables des hétéroatomes (évolution des rapports N/C, O/C : figures 27 et 28)

Les fractions FI se caractérisent majoritairement par des composés aromatiques de 3 à 5 cycles ayant peu d'hétéroatomes,

Les fractions FIII rassemblent les polaires (forte teneur en oxygène, soufre et azote)

Les fraction FIV se caractérisent par une masse moyenne en nombre importante (proche de celles des brais de départ).

7) CONCLUSIONS

L'extrographie entraine donc un fractionnement **pondéral sensiblement différent** pour B1 et B2, fonction des propriétés physico chimiques des brais, et donc de leurs compositions chimiques.

Cependant l'extrographie sépare les brais en fractions chimiquement comparables.

L'influence du moyen de propulsion se traduit par une différence au niveau de la répartition pondérale des fractions et du résidu sur colonne ainsi que par une différence marquée de la composition des structures chimiques dans les fractions FIII et FIV (RMN ^1H , Mn).

Le comportement thermique des brais et notamment l'influence de leur composition chimique sur celui-ci sera traité dans le chapitre III.

C) ETUDE DE 4 RESIDUS PETROLIERS B3, B4, B5 et B6

Le but de ce travail est d'étudier les propriétés chimiques et physico chimiques de quatre résidus pétroliers et d'appliquer les méthodes de caractérisation adaptées aux résidus charbonniers. Ceci permettra de voir s'il est possible d'appliquer les techniques de fractionnement classiques des résidus charbonniers aux résidus pétroliers et d'envisager une valorisation ultérieure d'un de ces résidus comme substitut de brai charbonnier (additif dans l'élaboration de pâtes à coke par exemple, voir chapitre IV).

Les quatre résidus (B3 à B6) ont été caractérisés classiquement par :

- RMN ^1H : détermination du pourcentage d'hydrogènes α , β , γ , et aromatiques ;
- Analyse élémentaire : détermination du pourcentage de carbone, hydrogène, azote, soufre et oxygène ;
- IOH : détermination du pourcentage en poids de fonctions hydroxyles ;
- Da : détermination du nombre donneur d'hydrogène ;
- Mn : détermination de la masse moyenne en nombre ;
- TI : détermination de la teneur d'insolubles dans le toluène.

Ils ont été fractionnés par :

- extrographie ;
- chromatographie liquide (méthode SARA ou SAPA) ;
- extraction supercritique à l'hexane et au toluène.

L'étude des fractions obtenues a été réalisée par:

- chromatographie gazeuse sur colonne capillaire (uniquement pour les fractions les plus volatiles) ;

- analyse élémentaire ;
- RMN ^1H ;
- RMN ^{13}C : détermination du facteur d'aromaticité :

$$Fa = \frac{\text{Carbones aromatiques}}{\text{Carbones totaux}}$$

- spectroscopie infra-rouge ;
- masse moyenne en nombre ;
- chromatographie supercritique ;
- chromatographie par perméation de gel ;

avec l'objectif de préciser les structures chimiques majoritairement présentes.

Le comportement thermique de ces quatre résidus a été étudié (chapitres III et IV) par :

- analyse pyro oxydante ;
- analyse thermogravimétrique ;
- carbonisation :
 - * rendements en cokes obtenus ;
 - * analyses élémentaires des cokes ;
 - * étude de la texture optique des cokes ;
 - * formation de mésophase ;
 - * étude cinétique de la formation de gaz.

1) ORIGINE DES RESIDUS ETUDIÉS

Ces résidus référencés B3, B4, B5 et B6 ont été fournis par la société TOTAL. Nous rappelons que la figure 6 (chapitre I) schématise les principales opérations de traitement d'un pétrole dans une raffinerie.

Le produit B3 provient de la viscoréduction (c'est à dire du craquage thermique de sévérité soigneusement contrôlée : 450°C pendant 0,1 s) du résidu de la distillation sous

vide du pétrole brut.

Ce résidu B3 soufflé sous oxygène en présence de chlorure de fer conduit au **résidu B4**.

Le **résidu B5** provient du désasphaltage d'un résidu sous vide, c'est donc la fraction insoluble de l'extraction au solvant faite par un mélange de butane - propane.

Le **résidu B6** est un slurry (résidu) obtenu après craquage catalytique en lit fluidisé d'un résidu sous vide.

2) LES CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES RESIDUS

2. 1. La masse moyenne en nombre (annexe 4)

Les résultats sont donnés dans le tableau 30 et illustrés par l'histogramme de la figure 36.

RESIDU B3	RESIDU B4	RESIDU B5	RESIDU B6
885	1266	2000	700

TABLEAU 30 : Masses moyennes en nombre des résidus B3, B4, B5 et B6.

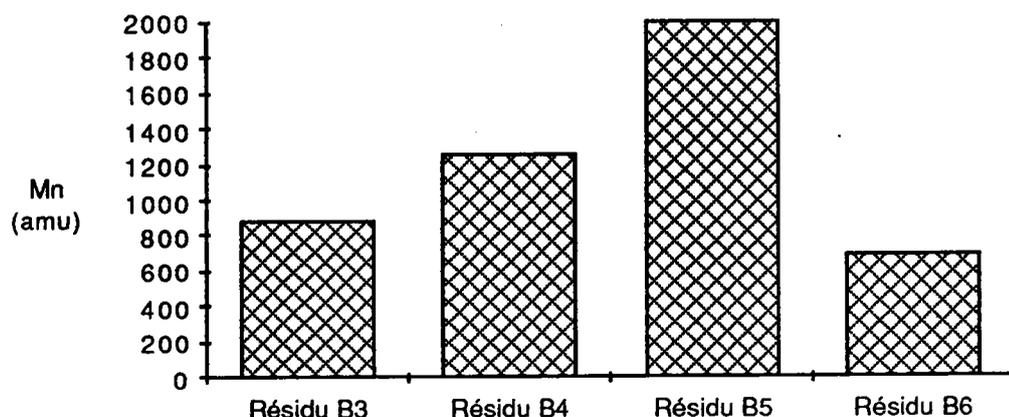


FIGURE 36 : Histogramme des résultats des masses moyennes en nombre des résidus B3, B4, B5 et B6.

Les fortes disparités des valeurs des masses moyennes s'expliquent par les origines et les différents traitements subis par les résidus B3, B4, B5 et B6. Les résidus B3 et B6 sont issus de procédés de craquage, les masses moyennes en nombre correspondantes sont donc les plus faibles (<1000). Le résidu B3 (résidu d'un craquage thermique) a une masse moyenne en nombre supérieure au résidu B6 (résidu d'un craquage catalytique). On peut supposer que la recombinaison des radicaux libres (formation de structures plus lourdes) durant le craquage thermique est plus importante que lors du craquage catalytique.

Le résidu B4 ayant subi une oxydation et l'oxygène ayant un rôle connu de réticulant il est logique que sa masse moyenne en nombre soit supérieure à celle du résidu B3 (même produit non oxydé).

Le résidu B5, débarrassé des structures à faibles masses par une extraction aux solvants, possède une masse moyenne très élevée.

2. 2. Analyses élémentaires et propriétés physicochimiques des résidus

Les analyses présentées dans le tableau 31 ont été faites au centre de recherche de TOTAL au HAVRE. Les analyses du tableau 32 ont été mesurées par nous (annexe 3).

	Résidu B3	Résidu B4	Résidu B5	Résidu B6
Masse volumique (Kg/m ³)	1,107	1,128	-	1,204
Teneur en asphaltène (% masse)	38	51	49	23,1
Carbone - Conradson (% masse)	39,6	44,8	47	29
Cendres ordinaires (% masse)	0,07	0,09	0,15	0,19
Bille et anneau (°C)	96	170	166	60
Teneur en carbone (% masse)	85,1	85,5	81,8	88,9
Teneur en hydrogène (% masse)	8,6	8,3	8,1	6,2
Teneur en azote (% masse)	0,72	0,9	0,9	0,5
Teneur en soufre (% masse)	4,6	5,18	6,3	3,58
Teneur en vanadium (ppm)	334	373	444	12
Teneur en nickel (ppm)	85	88	139	8

TABLEAU 31 : Quelques propriétés physico-chimiques des résidus mesurées au centre de recherche TOTAL.

	Résidu B3	Résidu B4	Résidu B5	Résidu B6
Toluène insolubles (% masse)	3	7,2	29,9	1,5
Teneur en fonction OH (% masse)	0	0	0	0,4
Nombre donneur d'hydrogène : DA	0,1290	0,2962	0,7407	0,2735
Teneur en carbone (% masse)	84,5	84,5	81,5	88,0
Teneur en hydrogène (% masse)	8,4	8,0	9,2	6,0
Teneur en azote (% masse)	1,0	1,18	1,2	0,5
Teneur en soufre (% masse)	4,5	5,6	7,6	5,2
Teneur en oxygène (% masse)	1,89	1,17	1,21	1,5
Rapport H/C atomique	1,19	1,14	1,35	0,81

TABLEAU 32 : Quelques propriétés physico-chimiques des résidus mesurées par nous.

Il y a très peu de différences entre les analyses élémentaires mesurées dans les deux laboratoires.

Il faut souligner les grandes disparités entre les températures de ramollissement et les écarts relativement importants entre les pourcentages en poids de TI des quatre produits, cette évolution est comparable à celle des masses moyennes en nombre.

Les caractéristiques communes de ces résidus sont :

- peu de fonctions hydroxyles ;
- des rapports H/C et une teneur en soufre beaucoup plus élevés que dans le cas de brais charbonniers (exception faite du rapport H/C du résidu B6 qui est comparable).

2. 3. RMN ^1H des résidus B3, B4, B5 et B6.

Elle est réalisée sur un appareil JEOL 60 mégahertz à onde continue, le solvant employé est le CDCl_3 , la référence utilisée est la TMS.

L'interprétation et le découpage des spectres sont faits selon J. K. BROWN et W. R. LADNER⁽¹⁾.

La plage 0 - 0,9 ppm correspond aux hydrogènes en position terminale d'une chaîne alkylée : H_γ ;

La plage 0,9 - 1,9 ppm correspond aux H_β : hydrogènes en position intermédiaire d'une chaîne alkylée ;

La plage 1,9 - 4,4 ppm correspond aux H_α : hydrogènes situés en α d'un noyau aromatique ;

La plage > 4,4 ppm correspond aux hydrogènes fixés sur un noyau aromatique : Har.

L'interprétation des spectres RMN ^1H nous permet de calculer N, nombre moyen de carbone par chaîne, qui donne une idée de la longueur des chaînes alkylées ($1 < N < 2$ pour des brais charbonniers).

$$N = \frac{\text{H}_\alpha + \text{H}_\beta + \text{H}_\gamma}{\text{H}_\alpha}$$

Les résultats sont donnés dans le tableau 33.

	H _α	H _β	H _γ	H _{ar}	N
Residu B3	20,0	51,1	13,3	15,6	4,22
Residu B4	16,2	45,9	23,0	14,9	5,25
Residu B5	20,0	49,5	20,0	10,5	4,47
Residu B6	40,0	11,4	2,9	45,7	1,36

TABLEAU 33 : RMN ¹H des résidus B3, B4, B5 et B6.

Les trois résidus B3, B4 et B5 ont une répartition en familles de protons similaire et se caractérisent par une forte teneur en H_β, le résidu B6 présente des pourcentages en H_α et H_{ar} très importantes (proches des brais charbonniers).

2. 4. Conclusions

Les quatre résidus B3, B4, B5, et B6 ont des caractéristiques sensiblement différentes :

B3 et B4 sont voisins (analyses élémentaires, RMN¹H....) : ceci est logique au vu de leurs origines.

B5 est le produit le plus lourd (Mn=2000), ayant le plus de TI et le plus fort pourcentage en soufre.

B6 est le produit le plus léger (Mn=700), ayant le moins de TI, le moins azoté, et avec des composés aromatiques à chaînes alkylées très courtes (N=1,36).

3) LES CARACTERISTIQUES CHIMIQUES DES RESIDUS

3. 1. La chromatographie SARA (annexe 13)

L'échantillon est fractionné par élution séquentielle à l'hexane, au toluène et au méthanol sur colonne d'alumine ou de silice en saturés (S) aromatiques (A) et polaires (P). Le résidu sur colonne (R) est perdu. Les résultats sont fournis dans le tableau 34.

	SARA Al ₂ O ₃				SARA SiO ₂			
	S	A	P	R	S	A	P	R
Résidu B3	4,2	32,5	16,7	46,6	6,1	43,1	12,9	37,9
Résidu B4	4,0	13,7	6,34	76	8,0	41,2	4,9	45,9
Résidu B5	0,4	11,9	1,5	86,2	0,36	19,4	5,8	74,4
Résidu B6	0,5	54,0	12,2	33,3	0,52	54,7	7,6	37,2

S : saturés

A : aromatiques

P : polaires

R : résidu

TABLEAU 34 : Résultats pondéraux de la chromatographie SARA sur silice et sur alumine (pourcentage en poids).

On remarque l'influence du support (SiO_2 ou Al_2O_3) sur les résultats du fractionnement. D'une manière générale on observe classiquement une rétention plus importante avec l'alumine (moins de fractions S et A).

Le résidu B3 se caractérise par une forte teneur d'aromatiques et de saturés. L'influence du soufflage sur le résidu B4 se caractérise par une augmentation du résidu sur colonne par rapport à B3.

Le produit B5 se caractérise par un résidu sur colonne très important et l'absence de saturés. Par contre le produit B6 a un faible résidu sur colonne, pas de saturés et une très forte teneur en aromatiques.

3. 2. L'extrographie

Les résidus B3, B4, B5 et B6 ont été fractionné selon les conditions opératoires rappelées dans le tableau 35.

Colonne utilisée : Hauteur = 1000mm, diamètre intérieur : 25mm

Moyen de propulsion : azote sous 0,8 bars de pression

Prise d'essai : 30 grammes

Support : alumine (MERCK) déshydratée pendant 1heure à 110°C

Rapport échantillon/support : 1/4,7

Purification des solvants : Pureté minimale 95% puis distillation classique

Débit moyen approximatif des solvants : 34ml/min.

Séquence et volume de solvants utilisé

FI : 3,5 litres de mélange pentane - toluène (96% - 4% en volume)

FII : 5 litres de chloroforme

FIII : 3,5 litres de méthanol

FIV : 2,6 litres de tétrahydrofurane

TABEAU 35: Conditions opératoires de l'extrographie.

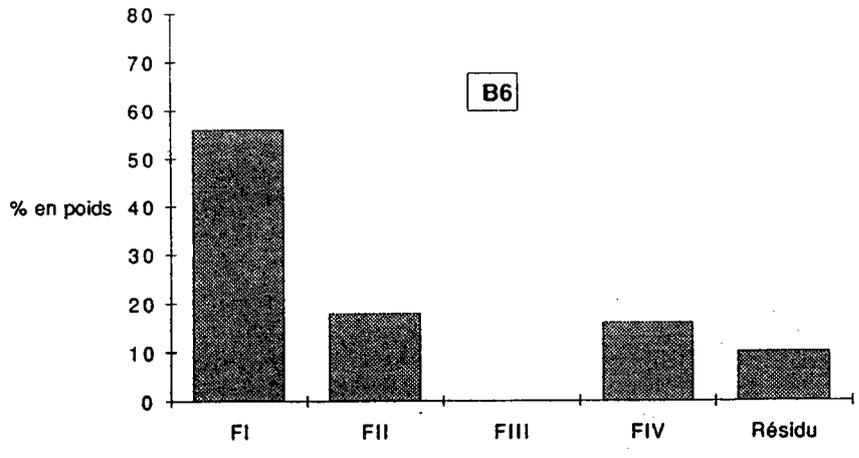
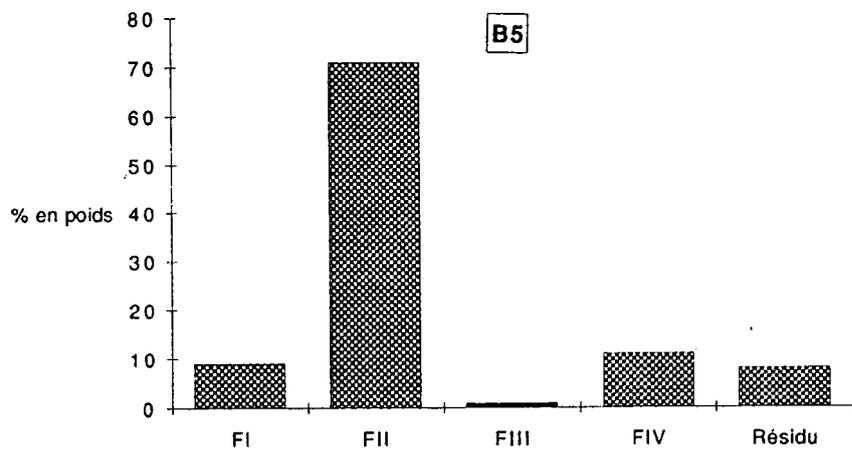
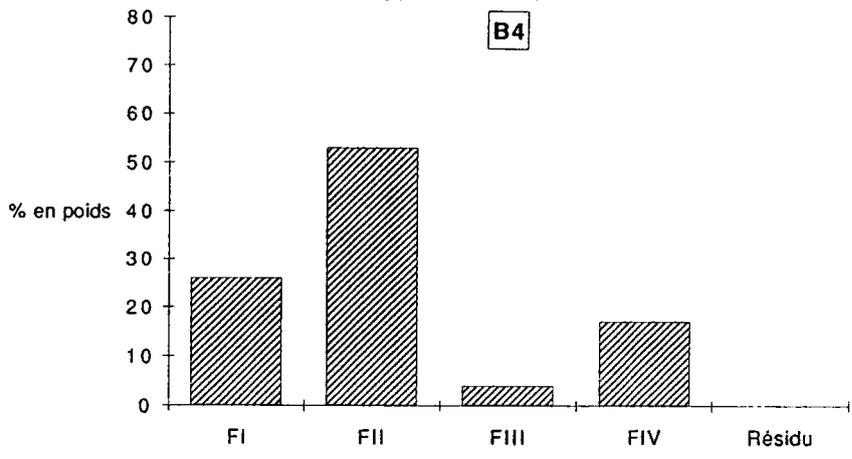
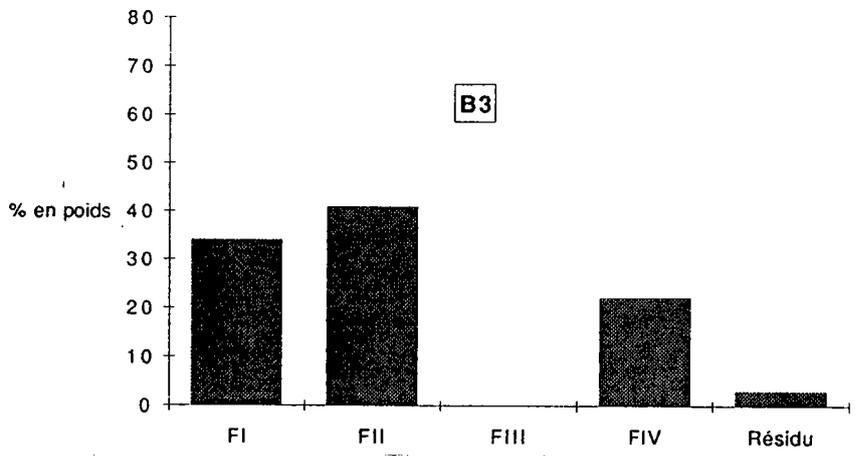


FIGURE 37 : Histogramme de la répartition pondérale des fractions d'extrographie

Les résultats des extrographies sont donnés dans le tableau 36 et illustrés par les histogrammes de la figure 37.

	FI	FII	FIII	FIV	Résidu
Résidu B3	34	41	X	22	3
Résidu B4	26	53	4	17	0
Résidu B5	9	71	1	11	8
Résidu B6	56	18	X	16	10

TABLEAU 36 : Résultats des extrographies des résidus B3, B4, B5 et B6(% en masse).

REMARQUES

Les produits B3 et B6 ne peuvent pas être élués au méthanol car ils précipitent et bouchent la colonne d'extrographie. Pour ces deux résidus on passe directement de la FII (élution au chloroforme) à la FIV (élution au tétrahydrofurane). Les résidus (respectivement 3%, 0%, 8% et 10%) sont faibles comparé aux résidus d'un brai charbonnier (jusqu'à 32%). Le résidu B6 a une répartition pondérale originale : la FI est la fraction la plus importante alors que les trois autres résidus ont un maximum pour la fraction FII.

3. 3. Analyse des fractions d'extrographie

-RMN ^{13}C

Elle est réalisée sur un appareil BRUCKER WP 80 SY, le solvant employé est le CDCl_3 avec

l'acétyl acétonate de fer comme relaxant. Le programme "Inverse gated decoupling" a été utilisé pour rendre les spectres semi-quantitatifs⁽¹⁰⁾. La semi-quantitativité des résultats a été vérifiée sur des mélanges synthétiques (de tétraline, acénaphylène, anthracène, dihydro -9,10 anthracène, toluène et diéthyl -1,4 benzène)⁽¹¹⁾. Les spectres ont été découpés en trois zones :

0 - 80 ppm	carbones aliphatiques
100 - 129	carbones aromatiques liés a des hydrogènes
129 - 140	carbones aromatiques liés a des carbones quaternaires

Ceci nous permet de calculer le facteur d'aromaticité F_a défini par :

$$F_a = \frac{C_{ar}}{C_{Total}}$$

C_{ar} : Carbones aromatiques

C_{Total} : Carbones aliphatiques + carbones aromatiques

Les résultats sont fournis dans le tableau 37.

-RMN ¹H

Les spectres des fractions FI, FII et FIV du résidu B3 sont fournis à titre d'exemple dans la figure 38.

Remarque : les fractions FIV ne sont pas toujours entièrement solubles dans le $CDCl_3$, elles sont dans ce cas filtrées. Les résultats sont alors ceux de la partie soluble.

Les résultats complets de la spectroscopie RMN ¹H sont fournis dans le tableau 37.

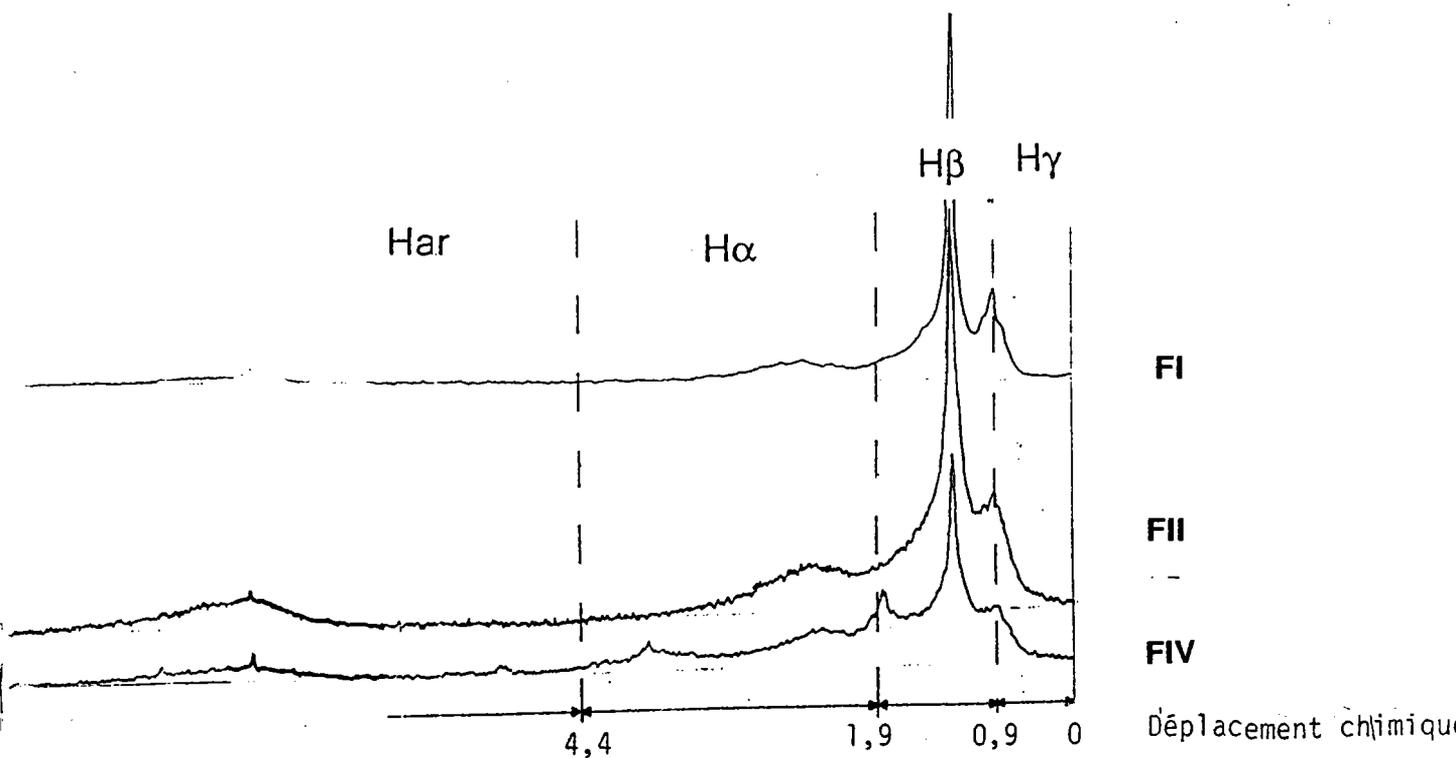


FIGURE 38 : Spectres RMN 1H des fractions d'extrographie du résidu B3.

Les fractions d'extrographie **du résidu B3** ont une répartition en familles de protons très différente des fractions des autres résidus. A savoir :

- Har et H α élevés ;
- H β , H γ et N faibles.

Les fractions des trois autres résidus ont une forte proportion de H α , de H β et un nombre de carbone par chaîne assez élevé (entre 3 et 6). Il n'y a pas de différence marquée entre la répartition des fractions des résidus B3 et B4.

-Analyses élémentaires des fractions d'extrographie (annexe 3)

Les résultats sont donnés dans le tableau 38.

	FI	FII	FIII	FIV
H α	16	24		32
H β	60	43		42
H γ	16	12		13
H $_{ar}$	8	21		13
N	5,7	3,3		2,7
Fa	0,27	0,54		0,53

Résidu B3

	FI	FII	FIII	FIV
H α	15	22	21	15
H β	60	39	47	43
H γ	16	22	20	16
H $_{ar}$	9	17	12	16
N	6,1	3,8	4,2	4,9
Fa	0,45	0,51		0,46

Résidu B4

	FI	FII	FIII	FIV
H α	23	14	22	20
H β	59	50	54	53
H γ	6	14	6	17
H $_{ar}$	12	13	18	9
N	4,9	5,6	3,7	4,5
Fa	0,34	0,51		0,53

Résidu B5

	FI	FII	FIII	FIV
H α	4,2	34		34
H β	13	16		16
H γ	2	5		6
H $_{ar}$	43	45		44
N	1,3	1,6		1,6
Fa	0,69	0,82		0,81

Résidu B6

TABLEAU 37 : RMN 1H et ^{13}C des fractions d'extrographie des bras B3 à B6.

	FI	FII	FIII	FIV
%C	88,7	85,0		78,8
%H	9,6	6,4		6,9
%N	0,8	1,3		1,2
%O	1,5	2,5		8,7
%S	3,3	4,8		4,7
Mn	615	1000		790

Résidu B3

	FI	FII	FIII	FIV
%C	83,1	83,4	71,3	80,1
%H	11,3	7,0	8,0	15,0
%N	0	1,1	1,1	1,3
%O	1,9	1,9	8,93	4,4
%S	2,7	6,6	0,8	4,7
Mn	635		515	1100

Résidu B4

	FI	FII	FIII	FIV
%C	86,2	82,1	51,9	84,1
%H	9,3	8,5	5,6	8,1
%N	1,1	1,3	1,6	2,0
%O	1,3	1,4	17,8	2,3
%S	6,7	6,7	3,7	3,5
Mn	670		436	1700

Résidu B5

	FI	FII	FIII	FIV
%C	88,5	81,5		85,4
%H	5,9	4,9		6,2
%N	0,7	1,4		0,5
%O	1,0	7,0		5,4
%S	4,5	2,4		3,2
Mn	300	460		500

Résidu B6

TABLEAU 38: Analyses élémentaires et masses moyennes en nombre des fractions d'extrographie des produits B3 à B6.

On remarque de fortes teneurs en hydrogène dans les fractions FI de B3, B4 et B5.

Les fractions FIII sont très oxygénées (aucune trace de méthanol résiduel n'est détecté en RMN ^1H)

Les évolutions des masses moyennes en nombre des 4 résidus pétroliers ne sont pas comparables à celles observées pour les brais charbonniers B1 et B2 (page 85)

- CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE SUR COLONNE CAPILLAIRE (annexe 2)

Seule la fraction FI de B6 a été analysée en chromatographie capillaire. Les autres fractions sont trop peu volatiles. La figure 39 donne le chromatogramme obtenu.

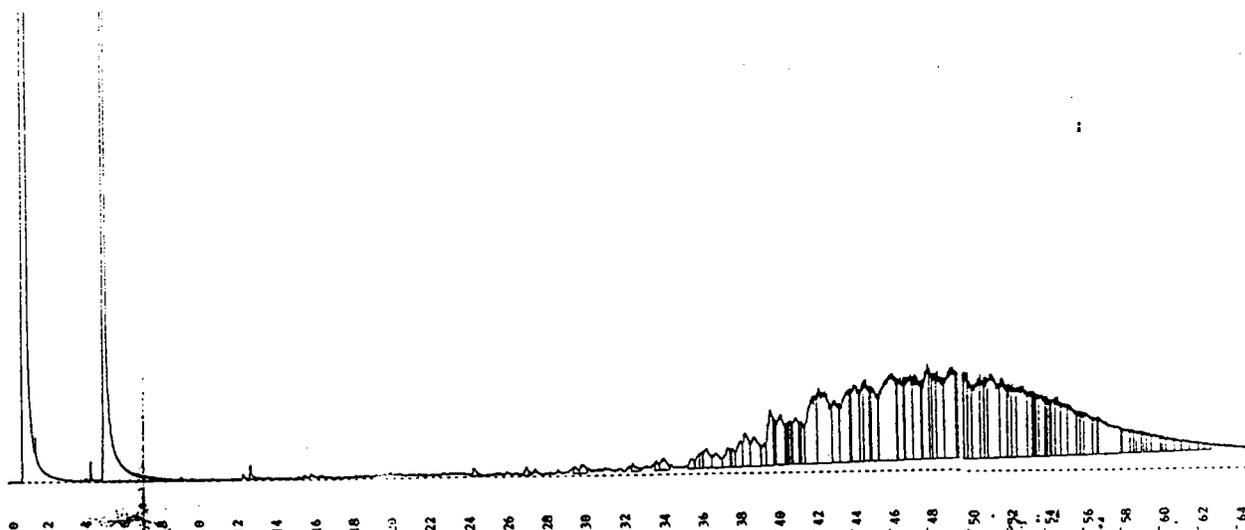


FIGURE 39: Chromatogramme capillaire de la fraction FI du résidu B6.

Malgré la mauvaise résolution, la chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire montre l'absence de composés paraffiniques. Le massif compris entre 36 et 64 minutes de temps de rétention correspond à des structures aromatiques alkylés. 60% des composés ont

été dosés (étalon interne: décane - temps de rétention: 6 minutes). 40% des composés ne sortent pas de la colonne.

La colonne de chromatographie utilisée est inadaptée et ne permet pas de séparer les structures aromatiques dosées.

-CHROMATOGRAPHIELIQUIDEPARPERMEATIONDEGEL(GPC)

La GPC permet une identification en familles de structure, en fonction de leur indice de rétention K.

$$K = \frac{V_e - V_0}{V_t - V_0}$$

V_0 = volume d'exclusion (polystyrène 110000)

V_t = volume total (volume d'élution de l' α naphthol)

V_e = volume d'élution du composé considéré

L'étalonnage du chromatogramme (réalisé à partir de 70 composés modèles) a permis la définition de quatre familles chimiques (Figure 40: chromatogramme par perméation de gel des fractions d'extrographie du résidu B6).

K :	0,00 - 0,60	"asphaltènes" = ZONE 1
K :	0,60 - 0,75	hydrocarbures aromatiques alkylés = ZONE 2
K :	0,75 - 0,82	hydrocarbures aromatiques non alkylés = ZONE 3
K :	0,82 - 1,00	hydrocarbures aromatiques condensés = ZONE 4

Elle a été appliquée à des fins purement qualitatives (identification par familles). Son avantage par rapport à la chromatographie capillaire est de permettre l'analyse de la totalité des fractions dans la limite de leur solubilité. Ceci nous a amené à choisir le tétrahydrofurane (THF) comme solvant d'élution car toutes les fractions sont presque

totallement solubles dans ce solvant et la faible teneur en fonctions hydroxyles ne doit pas dans ce cas induire d'effets de solvant. Les différents chromatogrammes ont été exploités en fonction de la constante:

$$K = V_e - V_0 / V_0 \quad \text{au lieu de} \quad K = V_e - V_0 / V_t - V_0$$

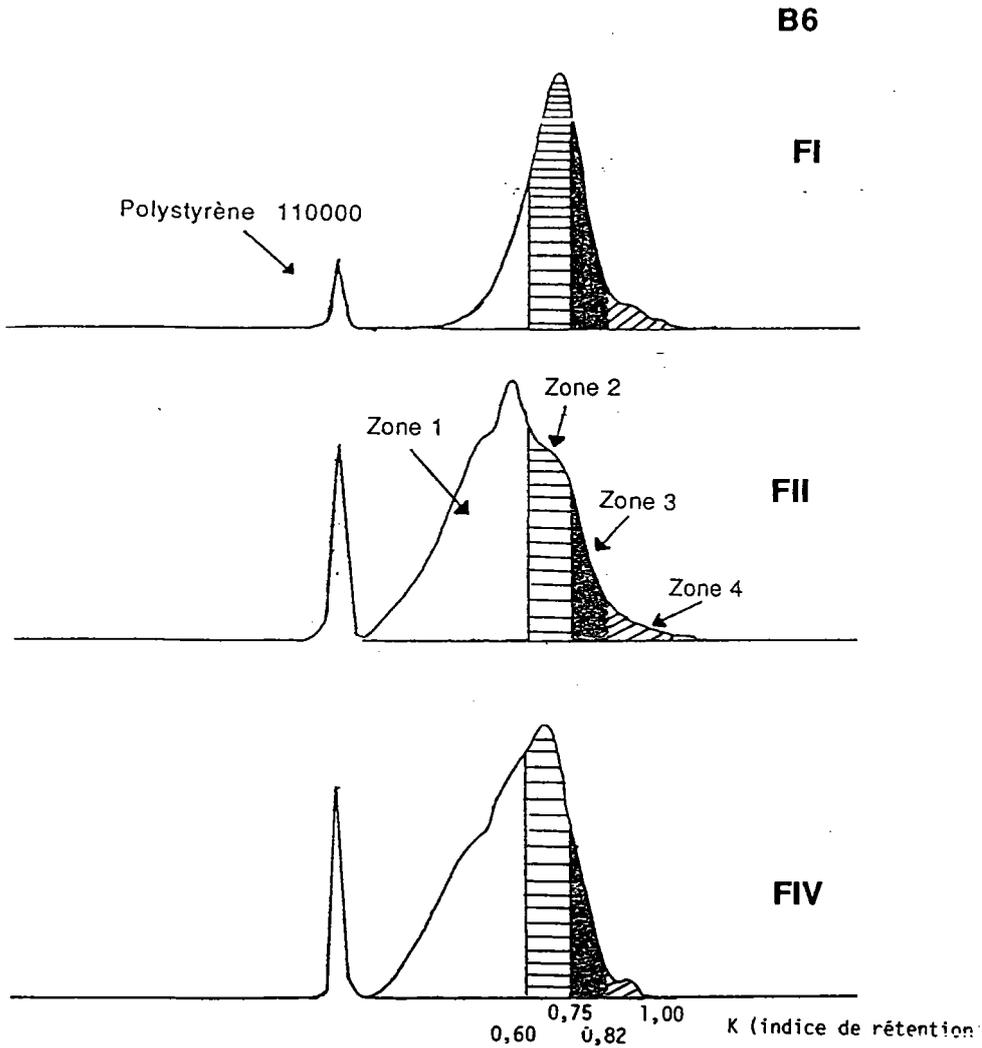


FIGURE 40 : Résultats de l'étude par perméation de gel des fractions d'extrographie du résidu B6.

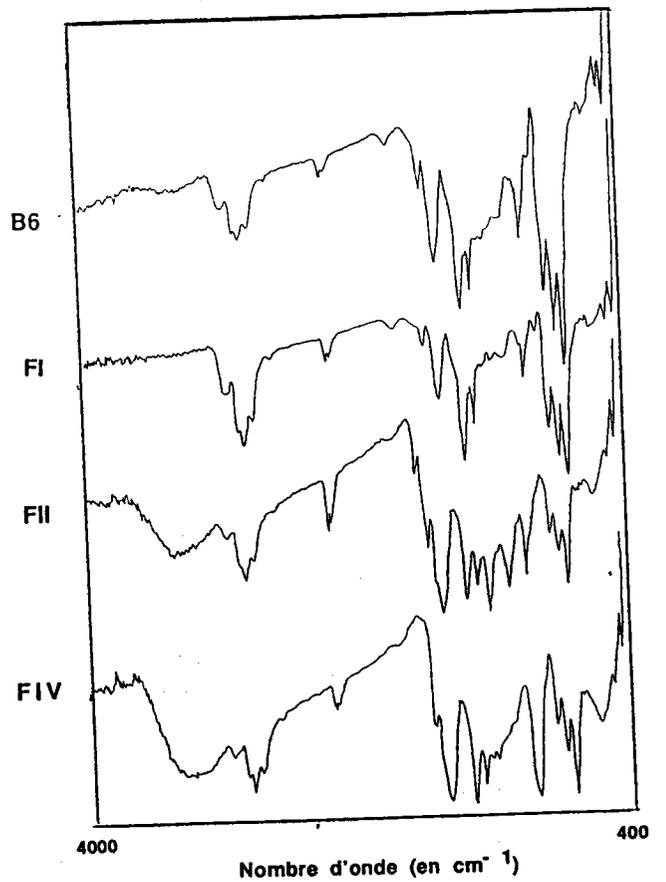
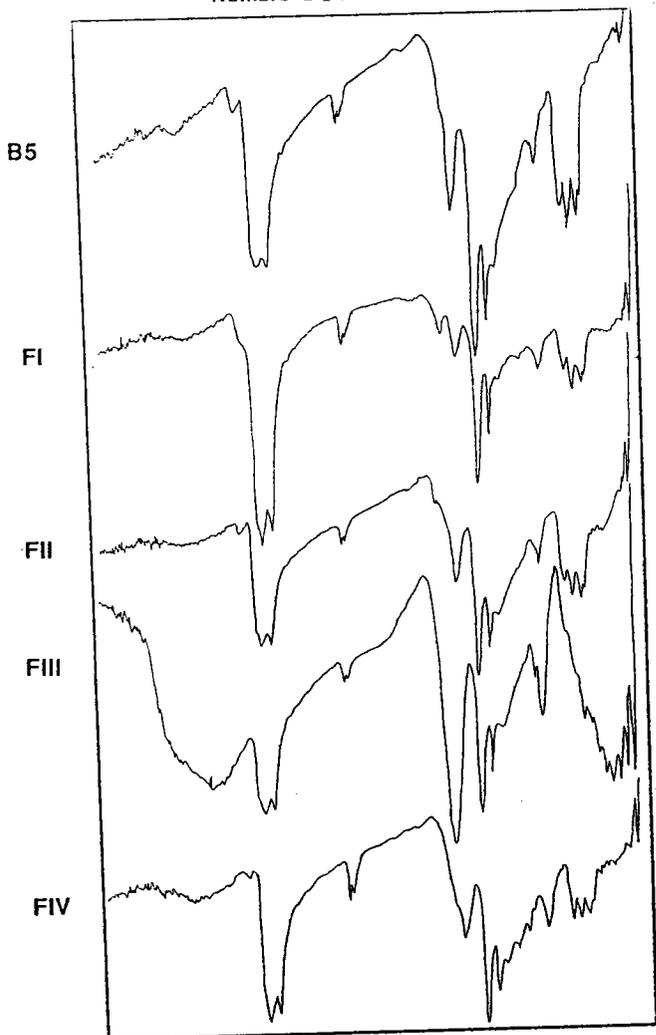
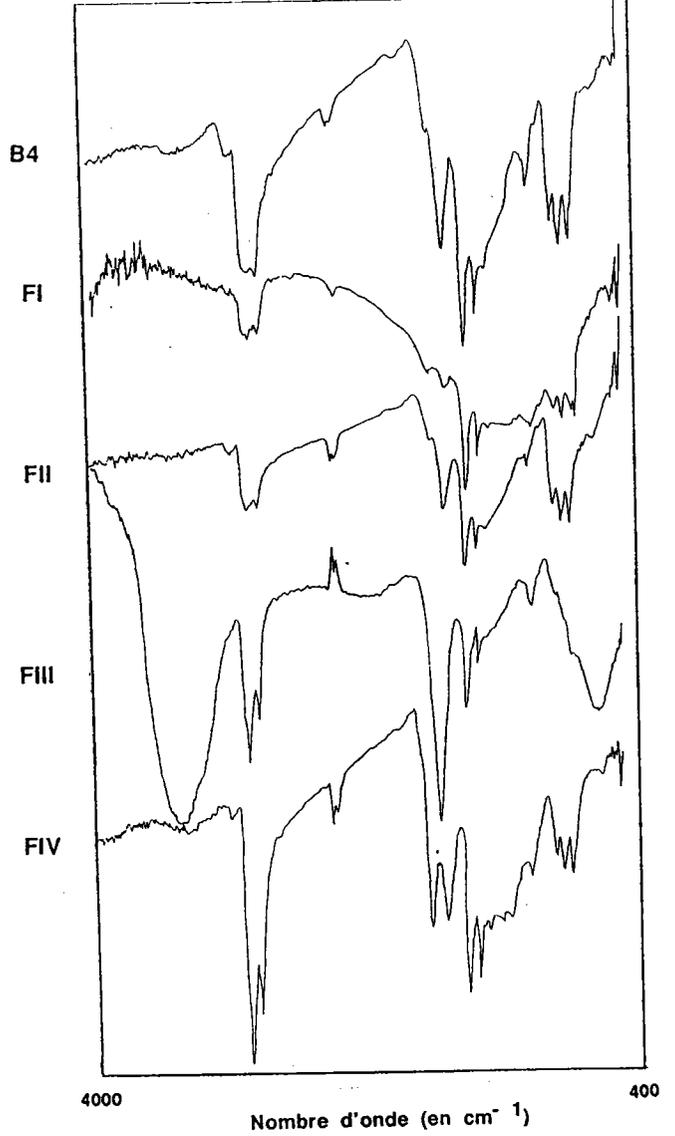
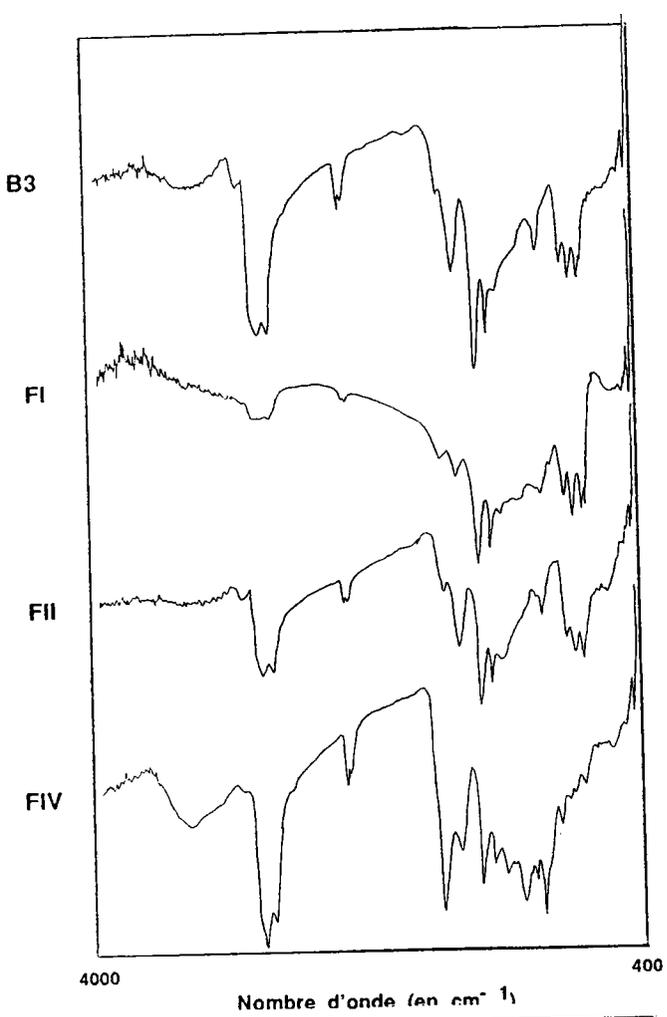


FIGURE 41 : Spectres infra rouge des résidus B3, B4, B5, B6 et de leurs fractions d'extrographie.

La fraction FI contient peu d'asphaltènes et beaucoup d'hydrocarbures aromatiques condensés (alkylés ou non). La fraction FII possède beaucoup plus d'asphaltènes, beaucoup d'hydrocarbures aromatiques condensés, un peu moins d'hydrocarbures aromatiques (alkylés et non alkylés). La fraction FIV présente une forte proportion d'asphaltènes et très peu d'hydrocarbures aromatiques condensés.

A noter que l'évolution est beaucoup moins nette que pour les résidus charbonniers.

- Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier

L'interprétation des spectres infra rouge des fractions d'extrographie est classique, l'attribution des bandes est donnée dans le tableau 25. Le calcul du facteur d'aromaticité est fait selon C. LACORDAIRE⁽⁴⁾, les résultats sont fournis dans le tableau 39. Les spectres des résidus B3, B4, B5 et B6 et de leurs fractions d'extrographie sont donnés dans la figure 41.

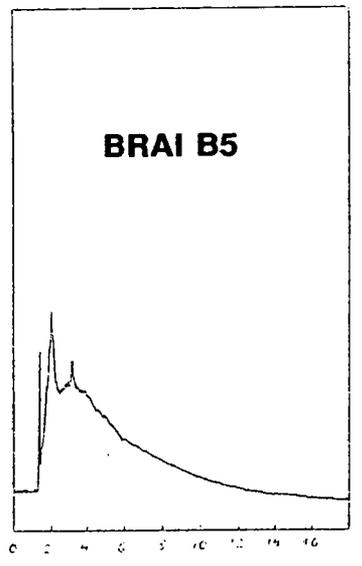
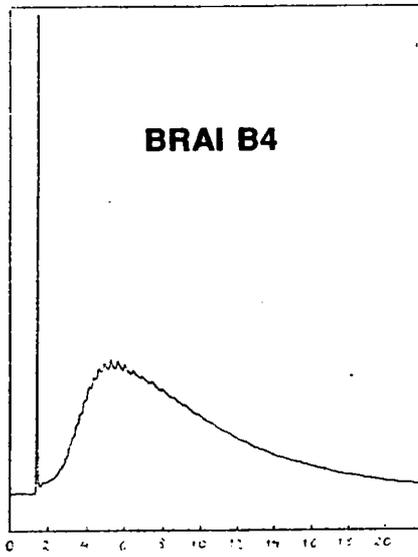
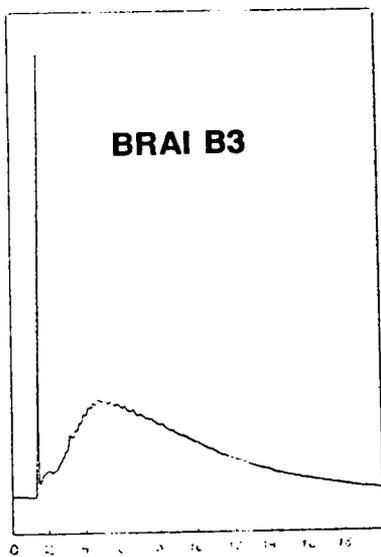
	Résidu B3	FI	FII	FIV
B/Z	0,2208	0,0819	0,1494	0,1545
G/Z	0,1531	0,2388	0,1472	0,0869
Har/H total	0,39	0,73	0,47	0,34

	Résidu B4	FI	FII	FIII	FIV
B/Z	0,1511	0,0962	0,0588	0,2182	0,1571
G/Z	0,1616	0,2138	0,2491	0,0483	0,0937
Har/H total	0,5	0,67	0,8	0,17	0,35

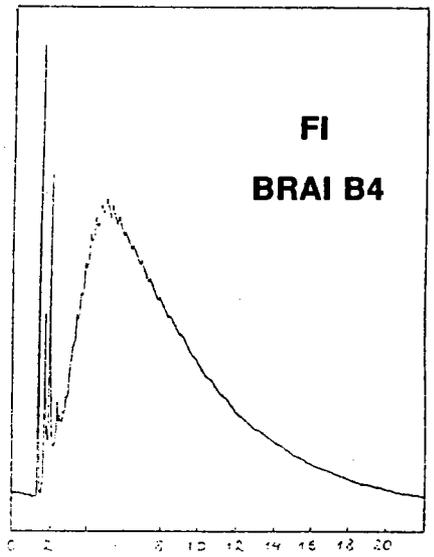
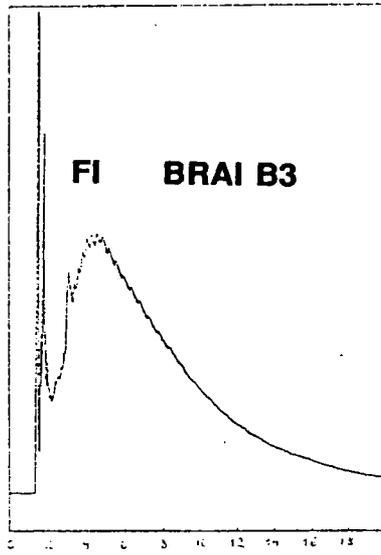
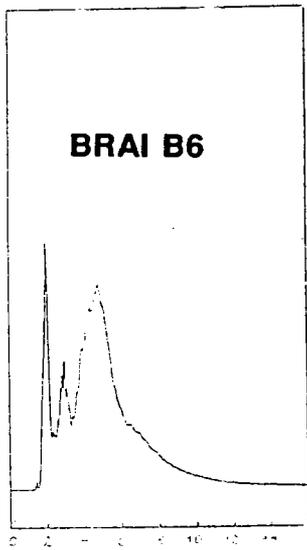
	Résidu B5	FI	FII	FIII	FIV
B/Z	0,545	0,3834	0,1831	0,0908	0,2082
G/Z	0,4223	0,1272	0,128	0,1038	0,0791
Har/H total	0,42	0,23	0,39	0,51	0,26

	Résidu B6	FI	FII	FIV
B/Z	0,0628	0,1984	0,0659	0,0806
G/Z	0,2989	0,3614	0,1047	0,0771
Har/H total	0,81	0,63	0,59	0,47

TABLEAU 39 : Facteurs d'aromaticité des résidus B3 à B6 et de leurs fractions d'extrographie calculés à partir des spectres Infra Rouge.



Temps en minutes



Temps en minutes

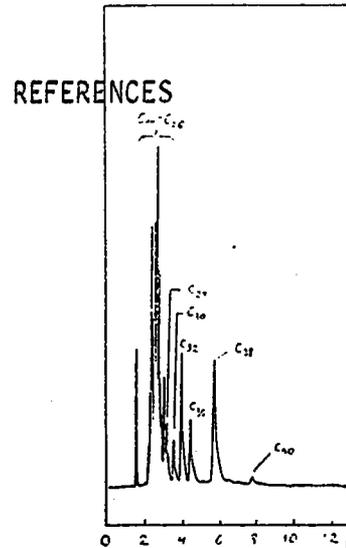
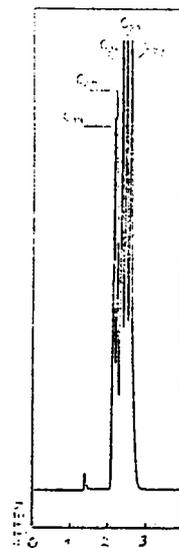
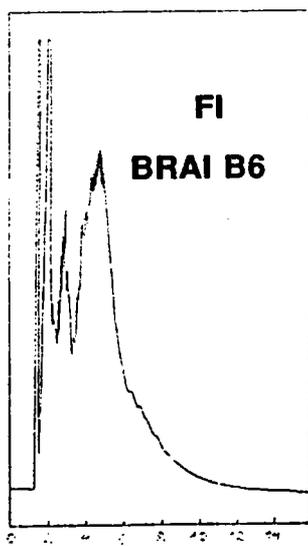
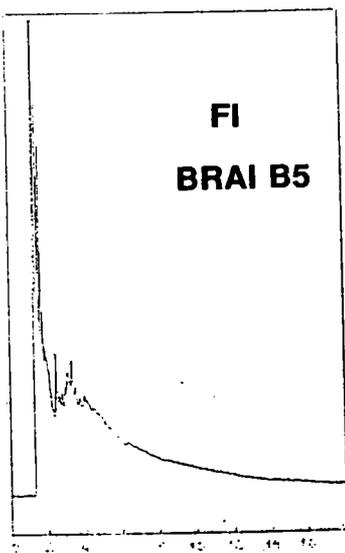


FIGURE 42 : Chromatographie supercritique des résidus B3, B4, B5, B6 et de leurs fractions FI d'extrographie.

On constate que les facteurs d'aromaticité du résidu B6 et de ses fractions d'extrographie sont supérieurs aux autres résidus. Le produit B6 est le plus aromatique et le produit B3 le moins aromatique (nous l'avons constaté par RMN ^1H).

- Chromatographie supercritique (annexe 5)

Nous avons étudié les quatre fractions FI d'extrographie des résidus B3 à B6 par cette méthode. Les chromatogrammes obtenus sont donnés dans la figure 42 ainsi que ceux des aromatiques et paraffines de références.

Une fois encore l'interprétation des résultats est complexe. L'hypothèse, la plus raisonnable semble être la présence d'aromatiques alkylés dans FI d'extrographie (cf spectres IRTF de ces fractions). Il serait nécessaire d'étudier ces fractions par des méthodes combinant chromatographie gazeuse sur colonne capillaire et spectrométrie de masse pour conclure définitivement.

Plus intéressante, l'extraction on-line et la chromatographie supercritique, utilisant CO_2 a montré que l'extrait au CO_2 était, qualitativement, très proche de la fraction FI d'extrographie correspondante (figure 42).

Ces résultats confirment des résultats précédents obtenus dans notre laboratoire⁽⁹⁾.

Notons cependant, que cette méthode très rapide permet d'obtenir, après plégage et récupération des résidus les mêmes informations que l'extrographie.

Les résultats de cette étude sont complémentaires à ceux de l'extraction supercritique séquentielle à l'hexane et au toluène.

3. 4. L'extraction supercritique

Les conditions de l'extraction supercritique et le mode opératoire sont donnés en annexe 6,

les résultats sont fournis dans le tableau 40. Les extractions ont été réalisées à l'institut de recherches industrielles de VARSOVIE (Dr. W. MAJEWSKI).

	Hexane soluble	Toluène soluble	Résidu solide	Pertes
Résidu B3	16%	31%	43%	10%
Résidu B4	22%	23%	44%	11%
Résidu B5	6%	33%	26%	35%
Résidu B6	36%	45%	9%	10%

TABLEAU 40 : Résultats pondéraux des extractions par les fluides supercritiques (pourcentage en poids).

Les pertes sont dues à des condensations de goudrons sur les parois en verre du réacteur et sont inhérentes à la technique. Des pertes de 10-12% semblent des valeurs tout à fait usuelles pour ce type de produits. Par contre les pertes de l'extraction du résidu B5 (35%) sont inhabituelles, confirmant ainsi les propriétés particulières de ce résidu.

Les trois autres résidus ont des résultats d'extraction très différents. Le résidu B6 a de fortes proportions en hexane soluble, en toluène soluble et un pourcentage de résidu faible. Les produits B3 et B4 ont des pourcentages de résidu similaires. Cependant le résidu B4 a autant d'hexane soluble que de toluène soluble alors que le résidu B3 a nettement plus de toluène soluble que d'hexane soluble.

Le résidu B6 est celui dont le résidu est le plus important en extrographie. Ceci montre qu'une partie des produits élués en extrographie se retrouve dans les résidus d'extraction supercritique.

3. 5. Analyses des extraits supercritiques

- Analyses élémentaires et masses moyennes en nombre

Les résultats des analyses élémentaires et des masses moyennes en nombre sont fournies dans le tableau 41.

En général, les extraits solubles dans l'hexane sont fortement hydrogénés alors que les résidus ont une faible teneur en hydrogène. Les résidus présentent les pourcentages de carbone les plus importants. On constate logiquement une augmentation de l'aromaticité lorsque l'on passe des hexane solubles, aux toluène solubles et aux résidus. **Les résidus concentrent les hétéroatomes.**

Remarque : le pourcentage de soufre du produit B5 est peu courant pour HS et TS.

RESIDU B3	%C	%H	%N	%S	Mn
HEXANE SOLUBLE	86,1	10,8	0,8	3,2	415
TOLUENE SOLUBLE	84,5	8,7	0,9	4,1	500
RESIDU	86,4	5,9	1,7	4,9	—

RESIDU B4	%C	%H	%N	%S	Mn
HEXANE SOLUBLE	83,9	10,6	0,9	3,3	—
TOLUENE SOLUBLE	83,3	7,6	0,8	4,1	430
RESIDU	88,4	4,1	1,8	5,0	—

RESIDU B5	%C	%H	%N	%S	Mn
HEXANE SOLUBLE	81,8	9,4	0,8	5,0	—
TOLUENE SOLUBLE	82,0	6,7	1,0	1,1	—
RESIDU	83,9	6,8	1,5	6,5	—

RESIDU B6	%C	%H	%N	%S	Mn
HEXANE SOLUBLE	85,7	6,2	0,0	3,1	310
TOLUENE SOLUBLE	90,1	6,7	0,6	3,1	350
RESIDU	93,3	6,1	0,0	2,6	460

TABLEAU 41 : Analyses élémentaires et masses moyennes en nombre des extraits supercritiques

- Analyses de la teneur en métaux (tableau 42)

Résidu B3	HS	V = 26 ppm	Ni = 10 ppm
	TS	V = 223 ppm	Ni = 63 ppm
Résidu B4	HS	V = 35 ppm	Ni = 19 ppm
	TS	V = 185 ppm	Ni = 63 ppm
Résidu B5	HS	V = 111 ppm	Ni = 30 ppm

TABLEAU 42 : Analyses des métaux lourds dans les extraits supercritiques.

La très faible teneur en métaux des extraits supercritiques *hexane solubles est intéressante.*

L'extraction à l'hexane supercritique permet d'obtenir des fractions débarrassées de vanadium et de nickel car ces métaux sont particulièrement gênants dans les procédés catalytiques de traitements des résidus lourds car ils empoisonnent les catalyseurs. *Ceci semble être un avantage déterminant de cette technique de fractionnement.*

- Chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire des extraits

HS et TS

Les chromatogrammes sont réalisés dans les mêmes conditions que pour l'analyse des fractions FI d'extrographie (annexe 2). Aucun dosage n'a été effectué sur ces chromatogrammes. On ne sait donc pas quelle proportion ces paraffines représentent par

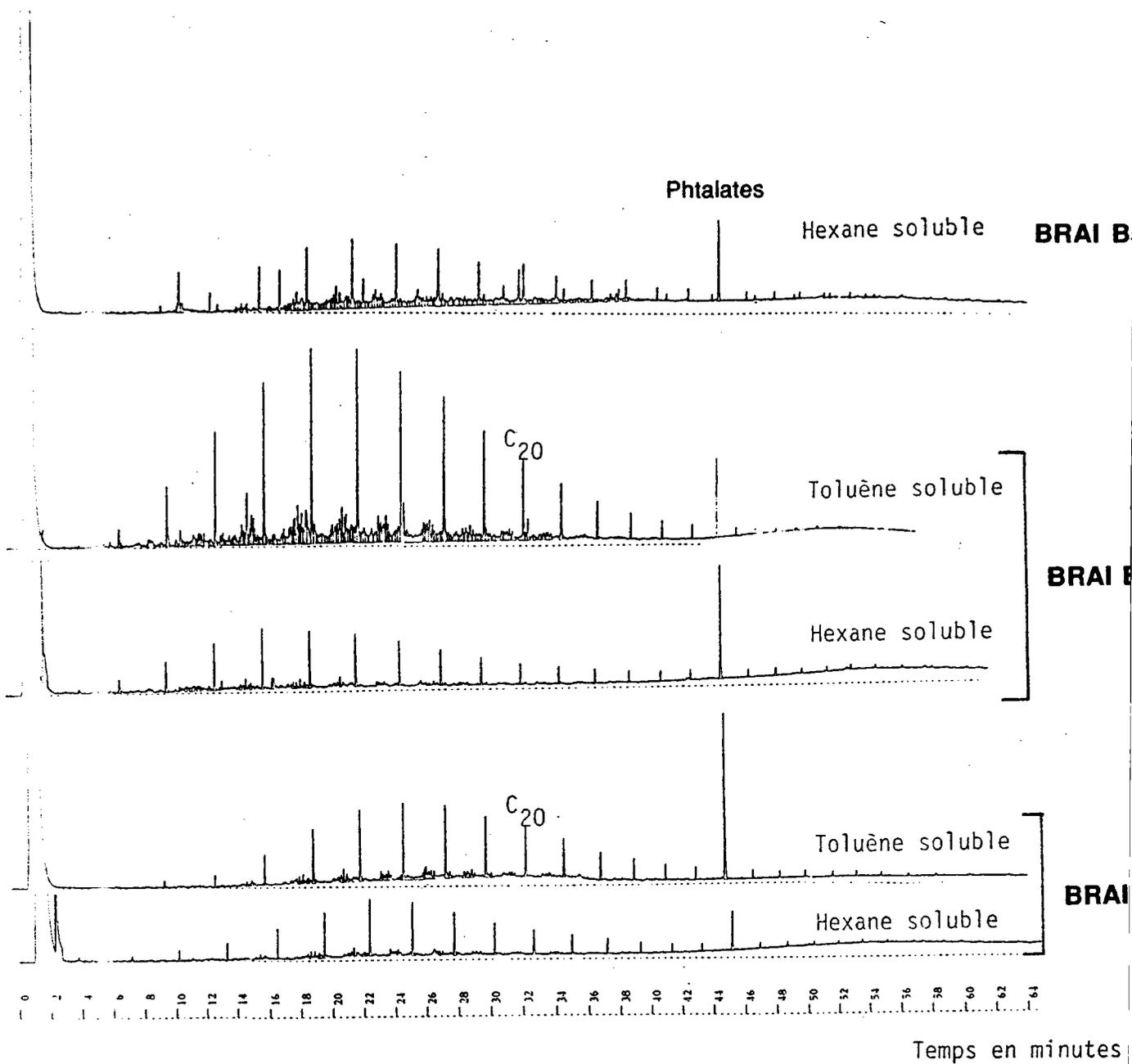


FIGURE 43 : Résultats de la chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire des extraits supercritique HS et TS des résidus B3, B4 et B5.

rapport à la totalité de l'extrait.

Les chromatogrammes des extraits supercritiques des résidus B3, B4 et B5 sont fournis figure 43. Le résidu B6 n'a pas pu être analysé.

Les chromatogrammes mettent clairement en évidence la présence de n paraffines de faibles poids moléculaires (n C₂₀ à un temps de rétention de 33 minutes) aussi bien pour HSqueTS.

La distribution est différente selon l'origine du produit. (Les maximums sont pour le résidu B3 (les paraffines en C₁₂), pour le résidu B4 (les paraffines en C₁₀) et pour le résidu B5 (les paraffines en C₁₂)). Nous constatons la présence logique d'aromatiques dans les fractions extraites au toluène.

La fraction toluène soluble du résidu B5, le plus lourd, n'a pu être analysée. Ceci confirme les propriétés particulières de ce produit.

Ces résultats suggèrent que les fractions extraites au CO₂ dans les conditions supercritiques sont majoritairement composées de paraffines (voir chapitre chromatographie supercritique) donc que les fractions FI d'extrographie aussi.

- Spectroscopie Infra rouge

L'exploitation des spectres infra rouge est faite selon la méthode décrite page 104. Les résultats des facteurs d'aromaticité calculés par infra rouge sont donnés dans le tableau 43.

Résidu B3	HS	TS	Résidu
B/Z	0,08	0,1152	0,0603
G/Z	0,1379	0,201	0,2521
Har/H total	0,61	0,62	0,79

Résidu B4	HS	TS	Résidu
B/Z	0,1605	0,097	0,0798
G/Z	0,2603	0,2113	0,2776
Har/H total	0,6	0,67	0,76

Résidu B5	HS	TS	Résidu
B/Z	0,0455	0,1237	0,207
G/Z	0,1922	0,1216	0,1427
Har/H total	0,79	0,47	0,39

Résidu B6	HS	TS	Résidu
B/Z	0,1728	0,1098	0,059
G/Z	0,3065	0,3088	0,3159
Har/H total	0,62	0,72	0,83

TABLEAU 43: Facteurs d'aromaticité des extraits supercritiques des brais B3, B4, B5 et B6 calculés par spectroscopie Infra Rouge.

On remarque une augmentation des facteurs d'aromaticité des fractions HS aux résidus pour B3, B4, B6 et une diminution des facteurs d'aromaticité pour B5. Un avantage de la méthode : la possibilité d'analyser le résidu d'extraction supercritique.

- RMN ¹H

Le découpage des spectres se fait comme précédemment. Les résultats sont reportés dans le tableau 44.

		H α	H β	H γ	Har	Fa (ir)
Résidu B3	HS	15,8	66,3	4,9	13	0,61
	TS	19,5	59,8	4	16,7	0,62
Résidu B4	HS	13	70,2	6,9	9,9	0,6
	TS	17,8	60,5	5,2	16,4	0,67
Résidu B5	HS	19	69,3	4,3	7,4	0,79
	TS	15,6	60,6	7,6	16,2	0,47
Résidu B6	HS	35,6	14,4	6,1	43,9	0,62
	TS	39,8	9,4	0	51,8	0,72

TABLEAU 44 : Répartition en familles de protons des extraits supercritiques des brais B3, B4, B5 et B6 par RMN ^1H .

Les résidus des extractions supercritiques totalement insolubles dans CDCl_3 n'ont pas pu être analysés.

Les fractions HS et TS supercritiques des résidus B3, B4 et B5 ont une forte teneur en H β et une faible teneur en Har. Ces observations sont en parfait accord avec les chromatogrammes en phase vapeur sur colonne capillaire. Ces fractions sont constituées essentiellement de paraffines.

On remarquera une augmentation de l'aromaticité de la fraction HS à la fraction TS pour ces 3 résidus.

Le résidu B6 a une répartition différente en familles de protons, il se caractérise par un taux élevé en H α et Har. Ces observations sont identiques avec celles faites pour la RMN ^1H des fractions d'extrographie et des brais initiaux. Des traces de solvant résiduel ne sont pas

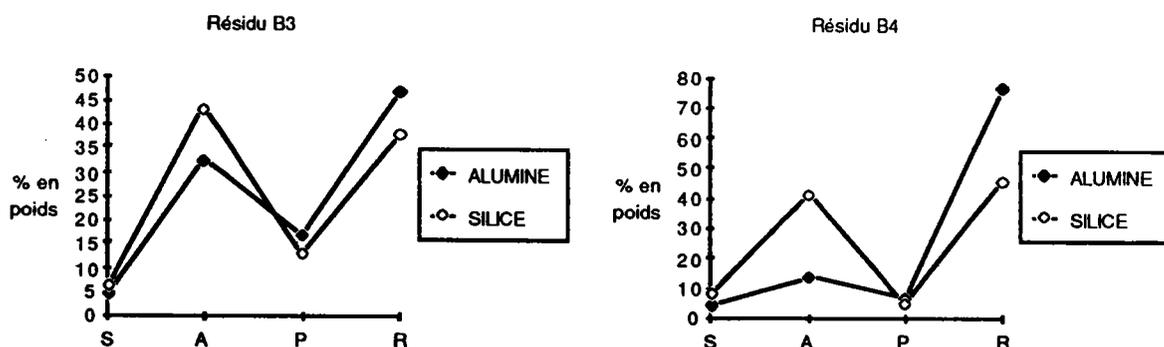
détectées dans les spectres, c'est un des avantages de la méthode.

4) Discussion générale

Les 4 résidus pétroliers étudiés présentent des caractéristiques chimiques et physico chimiques sensiblement différentes liées à leurs origines et aux traitements subis.

Les résidus B3, B4, et B5 diffèrent des brais charbonniers principalement par leurs teneurs en soufre et leurs rapports H/C très supérieurs. Leurs degrés de substitutions alkyles entraînent des répartitions différentes pour les protons (H_γ élevé ; H_{ar} et H_α faibles). De plus hormis son taux de soufre particulièrement élevé, le résidu B6 a des caractéristiques physicochimiques proches de celles des brais charbonniers (rapport H/C, RMN 1H). Ces résidus pétroliers se traduisent par un faible résidu abandonné sur colonne et une faible fraction FIII (polaires et hétérocycles).

La comparaison des deux supports employés (SiO_2 , Al_2O_3) pour la chromatographie SARA permet de constater une rétention plus importante sur alumine, mais l'évolution de la répartition pondérale des fractions est la même (voir figure 44).



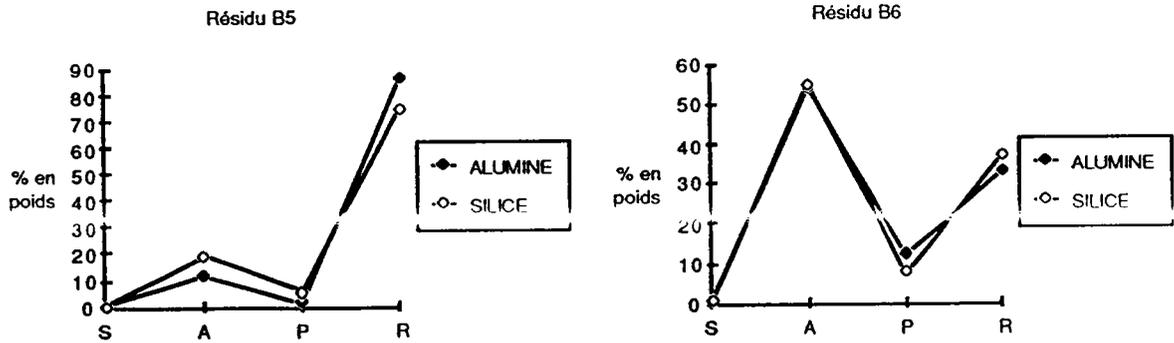


FIGURE 44 : Evolutions des répartitions pondérales des fractions par SARA sur silice et alumine.

		% C	% H	% N	% S	H α	H β	H γ	Har
B3	FI	88,7	9,6	0,8	3,3	16	60	16	8
	HS	86,1	10,8	0,8	3,2	16	66	5	13
B4	FI	83,1	11,3	0	2,7	15	60	16	9
	HS	83,9	10,6	0,9	3,3	13	70	7	10
B5	FI	86,2	9,3	1,1	6,7	23	59	6	12
	HS	81,8	9,4	0,8	5	19	70	4	7
B6	FI	88,5	5,9	0,7	4,5	42	13	2	43
	HS	85,7	6,2	0	3,1	37	14	6	44

TABLEAU 45: Comparaison de la composition chimique des fractions FI d'extrographie et HS supercritique des 4 résidus.

Une grande similitude est observée entre les fractions FI d'extrographie et HS de l'extraction supercritique (analyse élémentaire, RMN¹H voir tableau 45). Ces fractions semblent être constitués de structures chimiques voisines.

5) CONCLUSIONS

Les résidus B3 et B4 ont des structures chimiques très voisines (les caractéristiques obtenues par extrographie, analyse élémentaire, RMN ¹H, extraction supercritique, chromatographie en phase gazeuse sont proches). L'influence du soufflage sur résidu B4 se traduit par des augmentations de la masse moyenne en nombre, du résidu sur chromatographie SARA, de la masse volumique, de la température de ramollissement (R&B) et du pourcentage d'Insolubles dans le toluène (effet logique dû à la réticulation par O₂).

Le résidu B5 le plus lourd (Mn = 2000 amu), contient peu de saturés (faible fraction FI par extrographie et faible fraction S par SARA) et possède des caractéristiques particulières (importante pertes par extraction supercritique, teneur en soufre, en métaux et résidu sur SARA très importante. Ces constatations sont cohérentes avec l'origine et les traitements subis par ce résidu pétrolier.

Le produit B6 contient peu de saturés (SARA) et beaucoup d'aromatiques (importante fraction (A) par SARA et importante fraction FI par extrographie). L'analyse de cette fraction par chromatographie en phase gazeuse montre qu'elle est constituée essentiellement d'aromatiques ayant des chaînes alkylées très courtes (c'est une des conséquence du craquage catalytique). Une extrographie réalisée par R. MENENDEZ dans les conditions du tableau 46 a permis de confirmer ces observations (0,2% d'aliphatiques, 63,1% d'aromatiques).

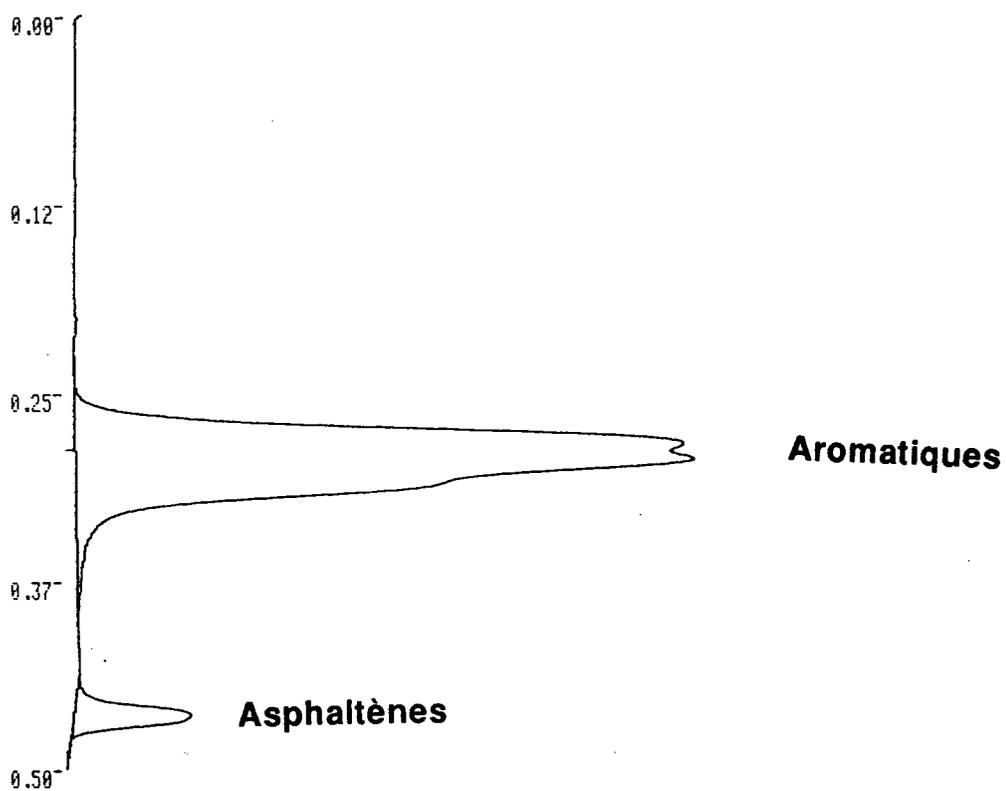


FIGURE 45 : Résultats de l'étude par chromatographie sur couche mince du résidu pétrolier B6.

support : gel de silice désactivé avec 4% d'eau

prise d'essai : 4 grammes de résidus B6

rapport échantillon/support : 1/10

séquence et volume de solvants :

FI : 150ml hexane

FII : 220ml hexane/benzène (64%/36% en volume)

FIII : 225ml chlorophorme

FIV : 300ml chlorophorme/éther (95%/5%)

FV : 325ml chlorophorme/éther (93%/7%)

FVI : 325ml pyrridine

paraffines : 0,2%

aromatiques : 63,1%

hétéroaromatiques : 15,5%

azotés basiques, phénols : 18,6%

azotés basiques, amides : 1,6%

composés très polaires : 1%

TABLEAU 46 : Conditions opératoires et résultats de l'étude par extrographie selon R. MENENDEZ⁽¹³⁾.

De même qu'une étude par chromatographie sur couche mince (figure 45) a donnée les résultats suivants :

Aromatiques : 93,4%

Asphaltènes : 6,60%.

Le composés B6 est donc celui dont la composition se rapproche le plus des produits charbonniers. Nous verrons par la suite (chapitre III) les conséquences de ceci sur le comportement thermique.

D) ETUDE D'UNE HUILE ANTHRACENIQUE : B7

Cette étude a été menée dans le cadre d'une collaboration avec les laboratoires espagnols de l'Institut de Carbochimie de SARAGOSSE et de l'Institut National du Carbone d'OVIEDO. L'huile anthracénique étudiée est une coupe de distillation d'un goudron de houille préalablement déshydratée (voir chapitre I, figure 4) utilisée comme solvant d'hydroliquéfaction de charbons. Cette huile, abandonnée présente un dépôt sédimenté au fond du flacon et un surageant plus fluide. Il convient donc de prendre garde aux problèmes d'homogénéisation des échantillons prélevés. La caractérisation de cette huile a été faite par :

- RMN ^{13}C et ^1H (résultats fournis dans le tableau 47) ;
- Analyses élémentaires (résultats : tableau 47 ; mode opératoire: annexe 3) ;
- Masse moyenne en nombre (résultats tableau 47 ; mode opératoire : annexe 4) ;
- CC/MS ;
- Fractionnement par extrographie et étude des fractions par les mêmes méthodes analytiques que l'huile de départ ;

%C	%H	%N	%O	%S	Mn	RMN ^1H				RMN ^{13}C
						H $_{\alpha}$	H $_{\beta}$	H $_{\gamma}$	Har	Fa
91,2	5,9	1,3	1,5	0,6	190	19,4	3,0	0	77,6	0,86

TABLEAU 47 : Caractéristiques de l'huile anthracénique.

L'huile B7 contient peu de soufre et se caractérise par une faible masse moyenne en nombre, un pourcentage de carbone, un facteur d'aromaticité et un taux de Har élevés.

1) CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE SUR COLONNE CAPILLAIRE DE L'HUILE B7

Les conditions opératoires sont rappelées dans l'annexe 2. Les résultats sont fournis dans le tableau 50.

2) FRACTIONNEMENT PAR EXTROGRAPHIE

L'extrographie a été réalisée dans les conditions opératoires décrites dans le tableau 35. Les résultats sont donnés dans le tableau 48 et illustrés par l'histogramme de la figure 46.

FI	FII	FIII	FIV	Résidu
87,0 %	11,0 %	0,33 %	0,21 %	1,45 %

TABLEAU 48 : Résultats de l'extrographie de l'huile anthracénique.

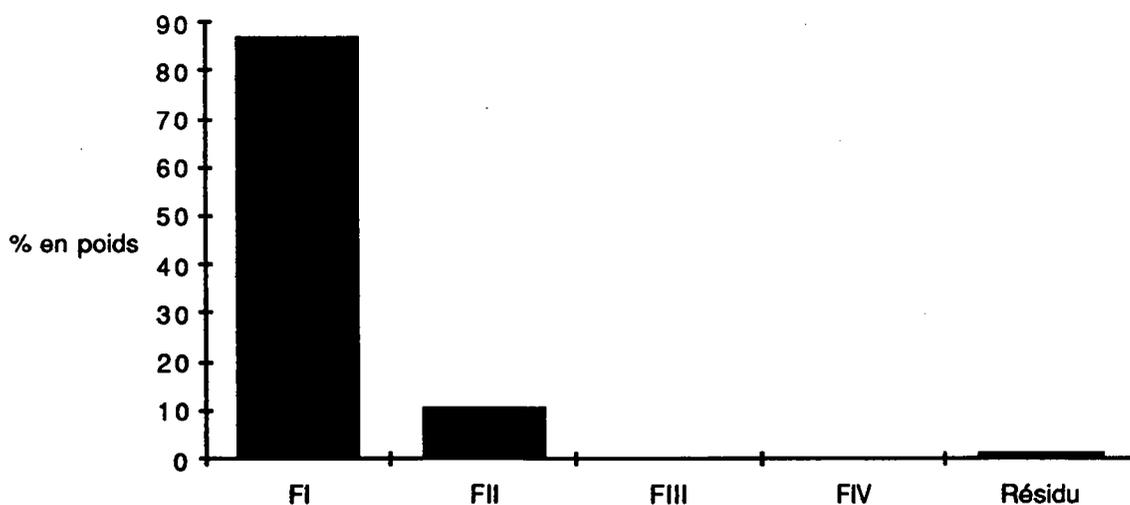


FIGURE 46 : Histogramme de la répartition pondérale des fractions d'extrographie de l'huile anthracénique.

Constatons que 90 % des composés de l'huile B7 se retrouve dans la fraction FI d'extrographie, que les fractions FIII, FIV et le résidu sur colonne sont réduits.

Le fractionnement par extrographie (dans les conditions opératoires employées) ne semble pas adapté.

La caractérisation physicochimique de la fraction FIV n'a pas toujours pu être réalisée en raison de sa trop faible quantité.

3) CARACTERISATION DES FRACTIONS D'EXTROGRAPHIE

3. 1. Analyses élémentaires et masses moyennes en nombre (tableau 49)

	%C	%H	%N	%O	%S	Mn
FI	91,9	6,0	0,4	1,2	1,0	190
FII	84,0	5,4	6,6	3,3	0,7	220
FIII	78,6	5,4	2,1	10,9	0,8	260

TABLEAU 49 : Analyses élémentaires et masses moyennes en nombre des fractions d'extrographie (produit B7).

Les analyses élémentaires et la masse moyenne en nombre de FI sont proches de celles de l'huile B7. La seule différence remarquable est la sensible diminution du pourcentage d'azote. Les fonctions azotées se retrouvent majoritairement dans FII et FIII. Il y a une diminution du pourcentage de carbone de FI à FIII ainsi qu'une augmentation de la masse moyenne en nombre et de la teneur en oxygène de FI à FIII (ce qui est différent des brais charbonniers HT). La fraction FII se caractérise par un taux d'azote important.

3. 2. Chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire de la fraction F1

Les résultats sont donnés dans le tableau 50, un chromatogramme est fourni sur la figure 47.

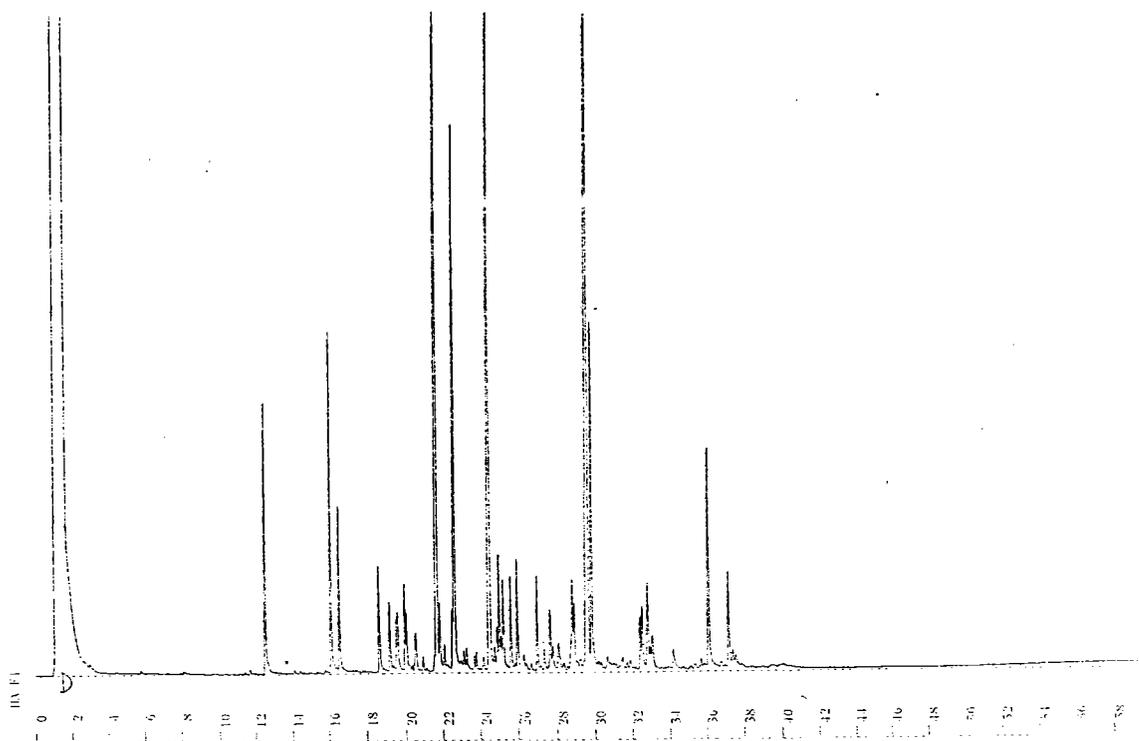


FIGURE 47 : Chromatogramme en phase vapeur de la fraction F1 de l'huile B7.

L'étude du tableau 50 montre que plus de 90 % des composés détectés ont été identifiés.

A la différence de la fraction F1 d'un brai carbonnier, des produits à deux noyaux aromatiques sont présents (les 10 premiers pics). Des composés soufrés (Dibenzothiophène, Méthyl dibenzothiophène, Benzo naphto thiophène et 2,8-bis Formyl dibenzothiophène), azotés (Benzo isoquinoleine, 9H Carbazole et Méthylcarbazole) et oxygénés (Anthracènedione) ont été identifiés (en faibles concentrations).

Les composés ayant 5-6 noyaux aromatiques sont présents en très faible quantité dans la F1 et non identifiés avec certitude dans l'huile B7 de départ (par chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire uniquement).

COMPOSES	HUILE ANTHRACENIQUE	HA F1
NAPHTALENE, 2-METHYL-	6,19	0,18
1,1'-BIPHENYL	1,63	0,21
NAPHTALENE, 2-ETHYL-	0,94	0,16
NAPHTALENE, -DIMETHYL-	0	0,63
ACENAPHTYLENE, 1,2-DIHYDRO-	15,26	3
1,1'-BIPHENYL, 3-METHYL-	0,94	0,18
DIBENZOFURANNE	9,57	2,85
NAPHTALENE, 1,4,6-TRIMETHYL-	0	0,17
9 H-FLUORENE	12,91	7,94
1,1'-BIPHENYL, -2 METHYL-	1,99	0,9
NAPHTALENE, 1-(2-PROPENYL)-	1,31	0,8
DIBENZOFURANNE, 4-METHYL-	2,91	1,09
9,10-DIHYDROANTHRACENE	1,25	0,97
BENZENE, 1,1'-(1,2-ETHENEDIYL) BIS-	0,98	0,28
METHYL-FLUORENE	1,75	1,15
9 H-FLUORENE, 2-METHYL-	0	0,51
1,1'-BIPHENYL, 4,4'-DIMETHYL-	0	0,19
DIBENZOTHIOPHENE	1,07	0,75
ANTHRACENE	19,57	28,83
PHENANTHRENE	5,76	7,3
BENZO (f) ISOQUINOLEINE	0	0,33
9H-CARBAZOLE	0	1,87
DIBENZOTHIOPHENE, 3-METHYL-	0	0,3
1H-INDENE, 1-(PHENYLMETHYLENE)-	0	0,24
METHYL PHENANTHRENE	0,82	1,15
METHYL ANTHRACENE	1,01	2,82
4 H-CYCLOPENTA(def)PHENANTHRENE	1,44	2,32
4-METHYLCARBAZOLE	0	0,19
9H-CARBAZOLE, 2-METHYL-	0	0,19
9,10-ANTHRACENEDIONE	0	0,3
NAPHTALENE, 2-PHENHYL-	0	0,95
PHENANTHRENE, 9-ETHYL-	0	0,19
PHENANTHRENE, 4,5-DIMETHYL-	0	0,45
FLUORANTHENE	3,97	8,61
ANTHRACENE, 9-ETHENYL-	0	0,85
PYRENE	1,62	4,87
BENZO (b) NAPHTO (2,3,d) FURANNE	0	1,7
PYRENE, -METHYL-	0	4,08
NAPHTACENE, 5,12-DIHYDRO-	0	0,19
PYRENE, 1,3-DIMETHYL-	0	0,3
BENZO (b) NAPHTO (2,1-d) THIOPHENE	0	0,53
BENZO (C) ACRIDINE	0	0,22
TRIPHENYLENE	0	1,17
CHRYSENE	0	1,13
BENZO (c) PHENANTRENE	0	0,25
CHRYSENE -METHYL-	0	0,17
2,8-BIS (FORMYL) DIBENZOTHIOPHENE	0	0,2
PERYLENE	0	0,17
BENZO FLUORANTHENE	0	0,57
BENZO PYRENE	0	0,19
TOTAL DES PICS IDENTIFIES	92,86	94,59

TABLEAU 50 : Résultats de la chromatographie en phase vapeur de l'huile anthracénique et de la CC/MS de la fraction F1 d'extrographie.

3.3. RMN ^1H des fractions d'extrographie

Les résultats de la RMN ^1H sont reportés dans le tableau 51.

	H_α	H_β	H_γ	Har
FI	16,9	3,6	1,2	78,3
FII	25,0	0	0	75,0
FIII	28,6	14,3	0	57,2

TABLEAU 51 : Résultats de la RMN ^1H des fractions d'extrographies.

La RMN ^1H a été réalisée sur un appareil BRUCKER WP 80 à onde continue dans CDCl_3 . Le découpage des spectres en familles de protons est fait selon W. R. LADNER et J. K. BROWN (1). Aucune trace de solvant résiduel n'a été détectée dans les spectres des fractions. La FIV, peu soluble dans CDCl_3 , n'a pas été analysée. On constate que la répartition en famille de protons de la fraction FI d'extrographie est identique à celle de l'huile B7. Il y a une augmentation de H_α et une diminution de Har de FI à FIII.

4) CONCLUSIONS

Les conditions opératoires du fractionnement par extrographie ne semblent pas adaptées à l'étude de cette huile anthracénique. La majorité des composés sont élués dans la fraction FI, par conséquent la caractérisation chimique de cette fraction est très voisine de la composition

de l'huile brute de départ. Les fractions FIII et FIV, qui réunissent traditionnellement les composés polyfonctionnels lourds, sont négligeables du point de vue de la répartition pondérale, c'est pourquoi il n'a pas été possible d'effectuer la caractérisation complète de ces fractions. Le seul intérêt, dans ce cas, peut être la concentration dans les fractions FII et FIII des fonctions azotées.

E) MISE AU POINT DE NOUVELLES CONDITIONS OPERATOIRES POUR L'EXTROGRAPHIE

Les problèmes rencontrés avec l'extrographie dans les conditions du tableau 35 (la précipitation des composés de la FIII de 2 produits pétroliers sur les 4 étudiés a entraîné le bouchage de la colonne; la mauvaise répartition pondérale lors de l'extrographie de l'huile anthracénique (90% des composés se retrouvent dans la FI, les 3 autres fractions sont très pauvres)) nous ont conduit à penser que la série de solvants n'était pas la mieux adaptée aux fractionnements des échantillons "légers" et pétroliers.

La nécessité de standardiser les conditions opératoires de l'extrographie et notamment les paramètres influençant la qualité du fractionnement (support, colonne, débit, préparation de la charge, volume de solvant, série de solvants), nous a conduit en collaboration avec Rosa MENENDEZ (OVIEDO), Vicente CEBOLLA (SARAGOSSE) et Andrei KZTON (GLIWICE) à mettre au point et à fixer des conditions opératoires qui permettent :

- * d'étudier la reproductibilité et la répétabilité de la méthode
- * la comparaison de résultats d'extrographie sur des résidus d'origines variées (brai d'imprégnation, résidu pétrolier, résidu d'hydrogénation du charbon). Ce programme, en cours de réalisation, a fait l'objet d'une demande d'action intégrée Franco Espagnole en 1992. Dans ce travail nous ne comparerons que les résultats obtenus par nous et V. CEBOLLA (CSIC SARAGOSSE).

Les conditions opératoires (fournies dans le tableau 52) ont été fixées en tenant compte à la fois de conclusions tirées de la littérature (détermination du rapport échantillon/support, activation du support, débit des solvants, familles chimiques attendues dans chaque fractions), et de contraintes de temps et d'argent (ceci implique l'optimisation des volumes de solvants utilisés, le fractionnement de l'échantillon en un nombre relativement restreint de fractions).

1) OPTIMISATION DES VOLUMES DE SOLVANTS

Une première extrographie sur le brai B1 a été effectuée en recueillant des sous fractions de 40 ml pour FI et 100 ml pour les fractions suivantes. Une extraction au Soxhlet pendant 24 heures en fin d'analyse du résidu resté sur la colonne a été réalisée (fraction FVI) sans qu'il ait été possible de faire un bilan pondéral précis de cette dernière fraction. Cette étape a pour

objectif de

- suivre la répartition pondérale au cours de l'élution d'une fraction ;
- de fixer la quantité de solvant nécessaire au fractionnement sélectif de l'échantillon.

Colonne utilisée : Hauteur = 1000 mm

Diamètre intérieur : 25mm

Support : alumine (MERCK activité neutre I) déshydraté pendant 1 heure à 110°C

Prise d'essai de brai : 10 grammes

Rapport échantillon/support : 1/ 10

Pureté minimale des solvants : 99,7%

Débit : environ 10ml/min.

Propulsion : pompe DURAMAT

Brai broyé à 200µm et conservé sous N2.

Séquence de solvants utilisée

Hexane-Toluène (96%/4% en volume)

Chloroforme

Chloroforme-Ethanol(97%/3% en volume)

Méthanol

Tétrahydrofuranne

TABLEAU 52 : Conditions opératoires de l'extrographie (exercice interlaboratoires).

2) RESULTATS

Le premier éluant (hexane/toluène ((96%/4%) en volume) a été collecté en 77 sous fractions de 40 ml soit un volume total de 3,08 litres (en large excès).

La figure 48 donne l'histogramme de la répartition pondérale des 77 sous fractions (notée FI₁ à FI₇₇). Le poids total de FI est de 3,22 grammes soit 32% du poids de brai initial.

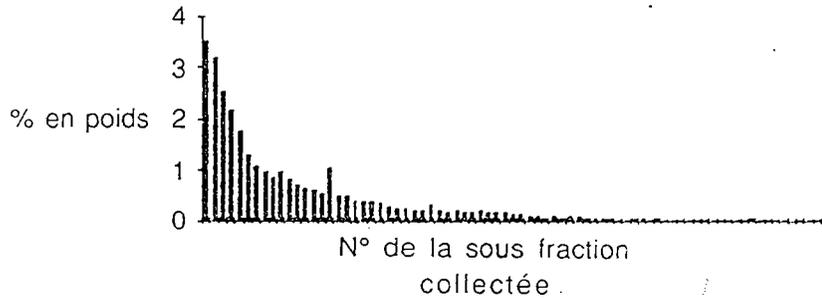


FIGURE 48 : Répartition pondérale des 77 sous fractions de 40ml de la fraction FI.

L'allure de la distribution des masses de produit dans les sous fractions FI_i (exponentielle décroissante) suggère un mécanisme d'extraction classique plutôt qu'un phénomène chromatographique.

La fraction FII a été collectée en 39 sous fractions de 100 ml de chloroforme soit au total 3,9 litres. La masse de cette fraction est de 3,85 grammes soit 38,5% du poids initial du brai. La figure 49 donne la répartition pondérale des 39 sous fractions de la FII.

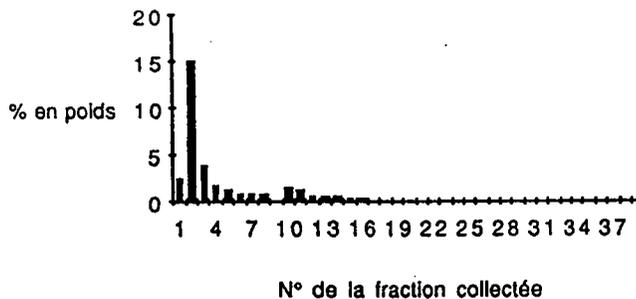


FIGURE 49 : Répartition pondérale des 39 sous fractions de 100ml de la fraction FII.

L'allure de la répartition pondérale des sous fractions de la FII fait apparaitre deux maximum ce qui indique *qu'au moins* deux familles chimiques sont présentes dans cette fraction.

La fraction FIII, éluee au mélange chloroforme/éthanol ((97%/3%) en volume), a donné 39 sous fractions de 100 ml soit au total 3,9 litres. Le poids total élué est de 1,3 grammes soit 13% du poids du brai. La figure 50 donne l'histogramme de la répartition pondérale.

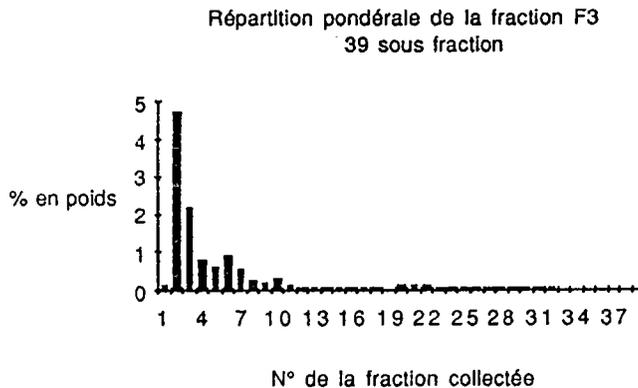


FIGURE 50 : Répartition pondérale des 39 sous fractions de 100ml de la fraction FIII.

La répartition pondérale des sous fractions montre à nouveau que plusieurs familles chimiques sont regroupées dans la fraction FIII.

La fraction FIV a été collectée en 21 sous fractions de 100 ml de méthanol soit 2,1 litres. Le poids total élué est de 0,21 g soit 2,1% du poids de brai. La figure 51 donne la répartition pondérale des 21 sous fractions de 100ml de la fraction FIV.

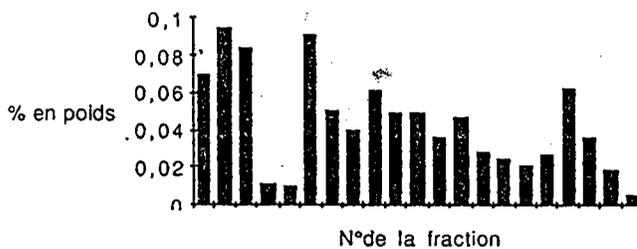


FIGURE 51 : Répartition pondérale des 21 sous fractions de 100ml de la fraction FIV.

Les trop faibles quantités de produit collectées dans chaque sous fractions ne permet pas de dire si cette fraction est composée de plusieurs familles chimiques.

La fraction FV a été recueillis en 33 sous fractions de 100 ml de THF soit 3,3 litres. Le poids total élué est 0,19 g soit 1,9%. La figure 52 donne l'histogramme de la répartition pondérale.

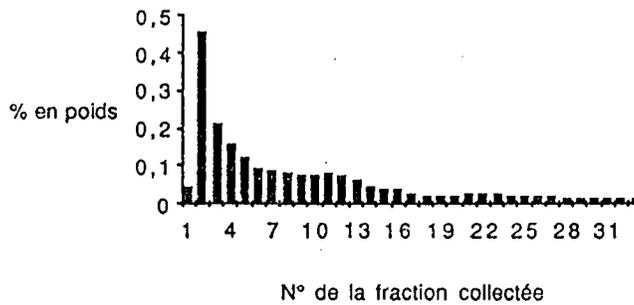


FIGURE 52: Répartition pondérale des 33 sous fractions de 100ml de la fraction FV.

Le résidu sur colonne représentant 13% du poids de brai a subi une extraction au soxhlet durant 24 heures au THF (environ 0,7% du poids total de brai ont été recueillis).

Le tableau 53 résume la série et les volumes de solvants utilisés ainsi que les résultats pondéraux des différentes fractions.

VOLUMES DE SOLVANTS UTILISES	% EN POIDS DES FRACTIONS
FI : 3,08 litres d'hexane-toluène (96%/4% en volume)	32,2
FII : 3,9 litres de chloroforme	38,3
FIII : 3,9 litres de chloroforme-éthanol (97%/3% en volume)	13
FIV : 2,1 litres de méthanol	2,1
FV : 3,3 litres de THF	1,9
RESIDU	13

TABLEAU 53 : Série et volumes de solvants utilisés et résultats pondéraux des différentes fractions.

3) ANALYSE ET CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUES DES SOUS FRACTIONS

L'objectif de cette étude est de suivre la progression de propriétés chimiques et physicochimiques dans une fraction. Nous avons donc étudié les sous fractions obtenues avec les soucis suivants :

- i) étudier complètement les sous fractions choisies.
- ii) étudier les évolutions de propriétés physico-chimiques dans une fraction.

Nous avons été limités par la masse de sous fractions nécessaires pour toutes les analyses. Le tableau 54 regroupe les sous fractions caractérisées et les techniques analytiques employées.

Chromatographie en phase vapeur	Infra Rouge	RMN 1H	Chromatographie sur couche mince	Analyses élémentaires
FI 1	FI 1	FI 30	FI 2	FI 30
FI 10	FI 34	FII 2	FI 6	FII 2
FI 20	FII 2	FII 12	FI 33	FII 12
FI 30	FII 12	FIII 2	FI 49	FIII 2
	FIII 2	FIII 6	FII 4	FIII 6
	FIII 6		FII 11	
	FIV 1		FIII 4	
	FIV 2		FIII 7	
	FIV 3		FIII 24	
	FIV 6		FV 5	
	FIV 9		FV 12	
	FV 2		FV 24	
	FV 6			
	FV 11			
	FV 16			

TABLEAU 54 : Analyses réalisées sur les sous fractions d'extrographie.

3. 1. La chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire couplée à la spectrométrie de masse des sous fractions FI_1 , FI_{10} , FI_{20} et FI_{30} .

Les conditions opératoires sont données en Annexe 3. Un chromatogramme est fourni à titre d'exemple dans la figure 53.

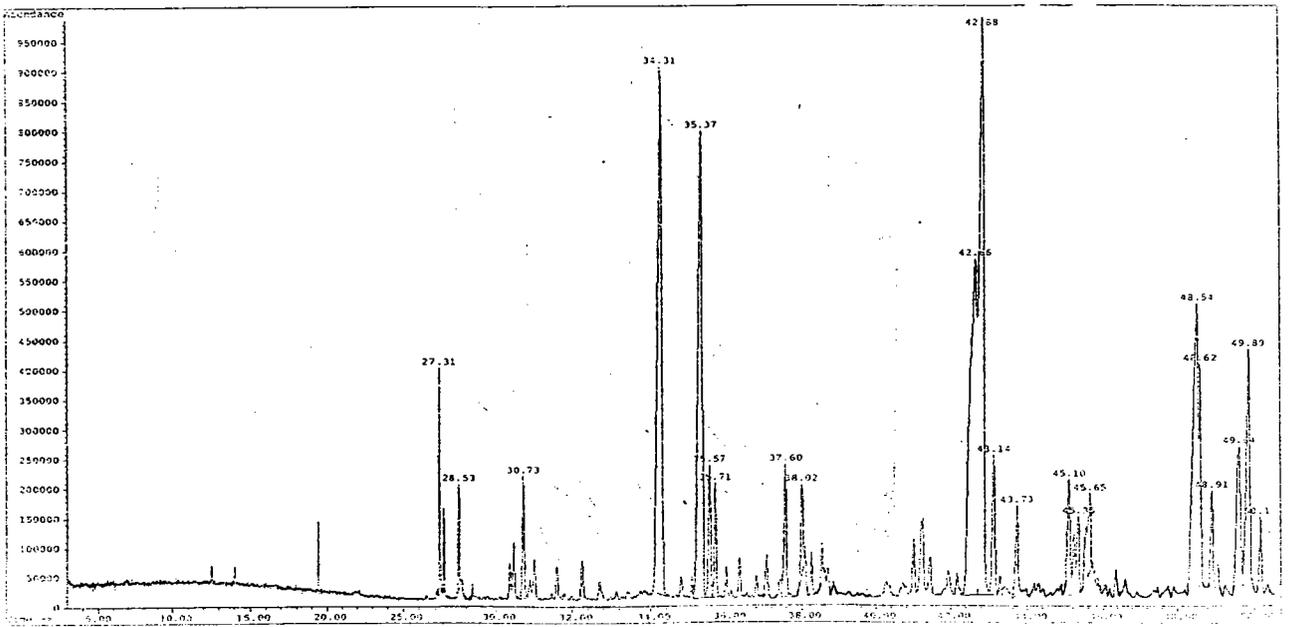


FIGURE 53: Chromatogramme en phase gazeuse de la sous fraction FI₁₀.

Les composés séparés par chromatographie sont analysés en ligne par spectrométrie de masse. Les spectres obtenus sont comparés à une bibliothèque de 140000 spectres mémorisés dans le logiciel de traitement des données, un indice de similitude est donné pour chaque spectre. L'intégration de l'aire de chaque pic du chromatogramme nous permet d'avoir une concentration relative pour chaque composés. Les résultats des produits identifiés, avec leur concentration relative dans chaque sous fraction sont donnés dans le tableau 55.

n° du pics	sous-fraction	Surface relative des pics (en %)			
		1	10	20	30
1	ANTHRACENE	15,56			
2	PHENANTHRENE	3,77	3,08		
3	METHYL PHENANTHRENE	3,28			
4	METHYL ANTHRACENE	1,71			
5	4 H-CYCLOPENTA(def)PHENANTHRENE	4,37	1,49		
6	FLUORANTHENE	22,07	24,9	8,22	2,17
7	9 ETHENYL ANTHRACENE		1,63		
8	1-4 ETHENO ANTHRACENE 1-4 DI HYDRO			0,55	
9	PYRENE	18,99			2,45
10	PHENYL NAPHTALENE	3,99			
11	BENZO (b) NAPHTO (2,3,d) FURANNE	2,35	1,39	1,03	
12	11 H BENZO (b) FLUORENE	1,2		0,67	
13	NAPHTALENE 1 PHENYL METHYL			0,17	
14	PYRENE, -METHYL-	5,63	3,12	1,29	
15	7 H BENZ (d,e) ANTHRACEN-7-ONE				0,75
16	BENZO (b) NAPHTO (2,1-d) THIOPHENE			0,31	
17	BENZO (C) ACRIDINE			1,26	3,77
18	TRIPHENYLENE	3,84	2,14	0,75	
19	CHRYSENE	3,85	31,1	4,94	7,31
20	BENZO (c) PHENANTRENE	2,34			
21	2 ET 7 METHYL TRIPHENYLENE		3,42	0,41	
22	CHRYSENE -METHYL-			0,18	
23	BENZ (A) ANTHRACENE 7 METHYL		1,28		
24	2,8-BIS (FORMYL) DIBENZOTHIOPHENE		1,15	0,11	
25	BENZO (a) PYRENE		18,51	26,75	15,56
26	PERYLENE	1,52	3,96		4,93
27	BENZO FLUORANTHENE		1,04	9,17	19,67
28	BENZO PYRENE			2,73	
29	BENZ (j) ACEANTHYLENE 3 METHYL			2,08	
30	BENZO DITHIOPHENE			0,33	
31	BENZO CHRYSENE				1,31
32	INDENO (1,2,3; c,d) PYRENE			6,46	
33	DI BENZ (a,h) ANTHRACENE			0,33	1,7
34	DI BENZ (1,2 ; 3,4) ANTHRACENE			1,29	4,14
35	DI BENZO (d,e,f ; m,n,o) CHRYSENE				11,9
36	BENZO (g, h, i) PERYLENE			3,55	11,76
37	DIBENZO (a,k) PYRENE			2,49	6,33
38	CORONENE			0,21	
	AIRE TOTALE DES PICS IDENTIFIES	94,47	98,21	75,28	93,75

TABLEAU 55 : Résultats de la CC/MS des sous fractions Fl_1 , Fl_{10} , Fl_{20} et Fl_{30} .

L'examen des chromatogrammes des 4 sous fractions de la Fl montre que l'on rencontre des structures chimiques de plus en plus lourdes au fur et à mesure que les volumes de solvant augmente.

Cette tendance est mise en évidence en suivant l'évolution des composés à 3, 4, 5 et 6 noyaux

aromatiques dans les sous fractions Fl₁, Fl₁₀, Fl₂₀ et Fl₃₀. Le tableau 56 et la figure 54 donnent les résultats de la concentration des composés à 3, 4, 5 et 6 cycles aromatiques.

- Aucun dosage n'a été effectué en utilisant un étalon interne. Il n'est donc pas possible de savoir quel est le pourcentage de produits non dosés ;

- Le pourcentage total de composés identifiés est supérieur à 90% sauf pour Fl₂₀ ;

- La présence d'une proportion non négligeable de structures soufrées dans la sous fraction Fl₂₀ (structures thiophéniques : pics n° 16, 24 et 30) et oxygénées dans la sous fraction Fl₃₀ (pics n°15) est constatée.

AROMATIQUES	Surface relative des pics (en%)			
	n° DE LA SOUS FRACTION			
	1	10	20	30
à 3 noyaux	32,68	6,2	0,55	0
à 4 noyaux	60,27	67,35	17,67	11,93
à 5 noyaux	1,52	23,51	42,33	47,31
à 6 noyaux	0	0	12,71	29,99
Hétéroatomiques	0	1,15	2,01	4,52
AIRE TOTALE	94,47	98,21	75,27	93,75

TABLEAU 56 : Concentrations relatives des composés à 3, 4, 5 et 6 noyaux aromatiques dans les sous fractions.

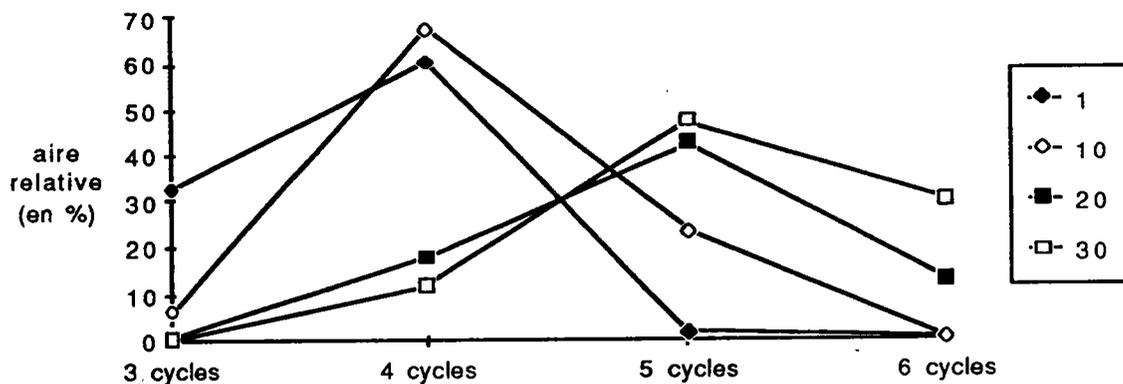


FIGURE 54 : Evolutions des proportions de composés aromatiques à 3, 4, 5 et 6 cycles présents dans les différentes sous fractions.

Rappelons que les phénomènes de solubilité pouvant intervenir au cours de l'éluion de cette fraction d'extrographie sont de trois types :

1- la cinétique de solubilisation. Il est raisonnable de penser que certaines structures chimiques se solubilisent plus rapidement que d'autres (les plus légères plus rapidement que les plus lourdes) ;

2 - la cosolubilisation. Certains composés insolubles dans un solvant pur, se solubilisent dans le solvant considéré uniquement en présence de certaines autres molécules qui jouent un rôle de cosolvant ;

3 - la limite de solubilité. Les premiers millilitres de solvant sont très concentrés en composés solubilisés rapidement (3-4 cycles aromatiques), ce qui produit une saturation du solvant et qui empêche la solubilisation de molécules à structures chimiques plus complexes (5-6 cycles aromatiques à chaînes alkylées ramifiées par exemple).

Il semble que les phénomènes chromatographiques n'interviennent pas au cours de l'éluion de la première fraction d'extrographie mais plus tard au cours de l'extrographie (éluion des fractions FII et FIII ...).

Ceci est confirmé par l'allure de la distribution pondérale des sous fractions de la FI.

La décroissance régulière de la masse éluee au cours de la fraction FI montre qu'aucun groupe

de structures chimiques n'est retenu par l'alumine. Par contre pour les fractions FII, FIII et FIV, on observe plusieurs maximum du bilan pondéral des sous fractions. Ces considérations sont en parfait accord avec les hypothèses que nous avons proposés pour expliquer les mécanismes de fractionnement par extrographie (page 74, figure 3).

3. 2. Analyses élémentaires des sous fractions

Les analyses élémentaires des sous fractions ont été réalisées au Service Central d'Analyse du CNRS de Vernaison. Le tableau 57 regroupe les résultats de ces analyses.

sous fraction	% C	% H	% N	% O	% S	H/C	O/C
FI 30	88,4	4,30	0,31	3,45	3,40	0,58	0,029
FII 2	92,1	4,62	1,02	1,38	1,71	0,60	0,011
FII 12	90,1	4,21	1,83	2,46	0,83	0,56	0,020
FIII 2	84,6	4,67	1,76	7,94	0,65	0,66	0,070
FIII 6	87,7	4,18	0,10	4,83	0,96	0,57	0,041

TABLEAU 57 : Analyses élémentaires des sous fractions FI₃₀, FII₂, FII₁₂, FIII₂ et FIII₆.

- Le rapport O/C des sous fractions FIII₂ et FIII₆ est relativement élevé ce qui est cohérent avec la sélectivité de l'extrographie.
- Un résultat est surprenant : le taux de soufre particulièrement élevé dans la sous fraction FI₃₀, d'autant que la CC/MS ne décèle pas de structures thiophéniques dans cette sous fraction (pics n°16, 24 et 30). L'hypothèse la plus probable est que les structures soufrées (pas

forcément sous forme thiophéniques) n'ont pas été détectées.

3. 3. RMN ^1H des sous fractions FI_1 , FI_{10} , FII_2 , FIII_2

Les spectres de RMN ^1H ont été réalisés au laboratoire de Chimie Physique de l'Université de Nancy I, sur un appareil BRUCKER (AM 400) à transformée de Fourier. Le découpage des spectres de RMN ^1H et l'attribution des familles de protons est fait suivant BARTLE et al.⁽⁵⁾ (voir tableau 7). Le tableau 58 donne les résultats de RMN ^1H des sous fractions en pourcentage d'hydrogène total, les spectres de RMN ^1H sont fournis dans la figure 55.

Pour faire le spectre RMN ^1H d'une sous fraction dans un temps relativement court (nombre d'accumulations relativement restreints) 50 mg de produit sont nécessaires et par conséquent seuls ont été fait les spectres de sous fractions ayant des masses suffisamment élevées.

Aucune trace de solvant résiduel n'est remarquée dans les spectres ce qui signifie que les sous fractions ont été en général correctement séchées. L'intégration du pic à 7,1 - 7,2 ppm (dû au chloroforme deutéré) a été soustrait dans tous les spectres. Les spectres de FI_1 et FI_{10} montre très peu de protons aliphatiques (ce qui est conforme aux résultats de la CC/MS) et une bonne résolution notamment des protons aromatiques. Par contre pour les spectres de FII_2 et FIII_2 les protons aromatiques et aliphatiques apparaissent sous forme de massifs mal résolus ce qui montre la présence des structures chimiques variées et complexes.

L'examen du tableau 58 des résultats du découpage des spectres fait apparaître une évolution des structures chimiques au cours du fractionnement :

- similitude entre les spectres de FI_1 et FI_{10} ;
- pas de protons phénoliques dans les deux sous fractions de la FI ;
- peu de protons γ dans les 4 sous fractions (faible substitution alkyle) ;
- la sous fraction FIII_2 a un spectre très différent de celui des autres sous fractions

caractérisé par des ponts méthylènes, beaucoup de protons naphthéniques ($H'_F = 10,6\%$), et une forte teneur en H_{α} , et H_{β} .

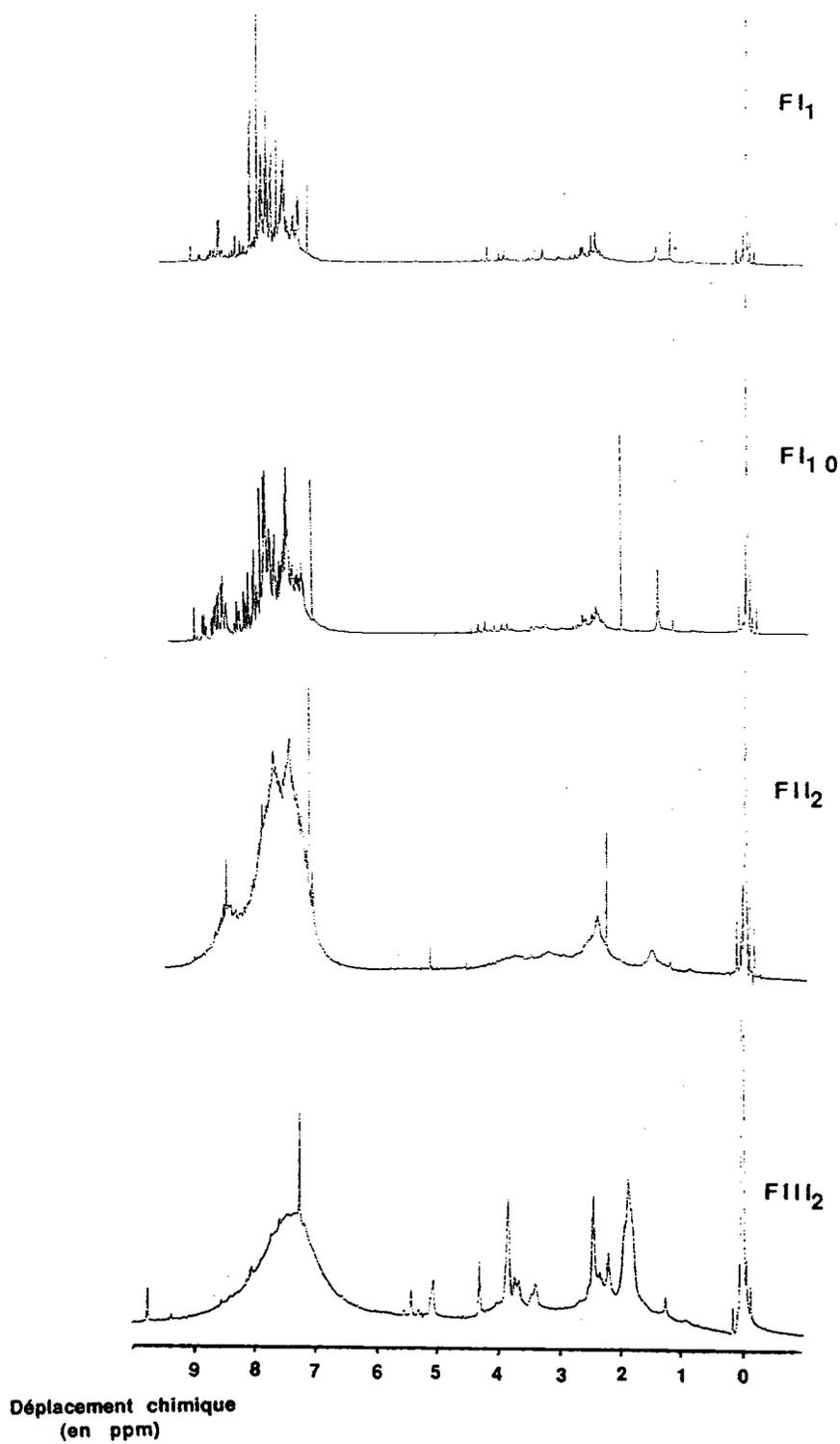


FIGURE 55 : Spectres RMN 1H des sous fractions FI_1 , FI_{10} , FI_{12} et FII_2 .

sous fraction	H _{Ar}	H _{OH}	H _F	H _α	H _n	H _β	H _γ
FI 1	80,4	0	3,1	11,5	0,7	4,7	0,3
FI 10	82,9	0	2,0	11,0	0,5	3,9	0,2
FII 2	80,9	1,3	3,6	10,8	1,3	3,2	0,2
FIII 2	54,1	3,4	10,6	19,5	12,0	11,6	0,7

TABLEAU 58: Résultats des RMN ¹H des sous fractions.

3. 4. Spectroscopie infra rouge de quelques sous fractions

La figure 56 donne les spectres infra rouge de quelques sous fractions étudiées. L'exploitation semi quantitative des spectres infra rouge est faite suivant la méthode détaillée page 94. Les résultats de cette exploitation, qui permettent le calcul du facteur d'aromaticité, sont donnés dans le tableau 59.

Sous fraction	B/Z	G/Z	Har/Htotal
FI 1	0,07	0,43	0,85
FI 34	0,043	0,149	0,76
FII 2	0,063	0,251	0,79
FII 12	0,067	0,235	0,76
FIII 2	0,078	0,124	0,59
FIII 6	0,033	0,186	0,84
FIV 1	0,041	0,18	0,8
FIV 2	0,012	0,21	0,94
FIV 3	0,014	0,159	0,91
FIV 6	0,012	0,199	0,93
FIV 9	0,009	0,222	0,96
FV 2	0,059	0,198	0,75
FV 6	0,03	0,258	0,89
FV 11	0,022	0,245	0,91
FV 16	0,025	0,239	0,9

TABLEAU 59 : Facteur d'aromaticité de quelques sous fractions calculé à partir des spectres FTIR.

Les facteurs d'aromaticités calculés par IRTF sont cette fois en bon accord avec ceux calculés par RMN ^1H .

FI ₁	IR = 0,85	RMN ^1H = 0,80
FI ₂	IR = 0,79	RMN ^1H = 0,81
FIII ₂	IR = 0,59	RMN ^1H = 0,54.

On constate d'une manière générale des facteurs d'aromaticité plus importants pour les sous

fractions FIV et FV (proches de 0,90) que pour FII (environ 0,76).

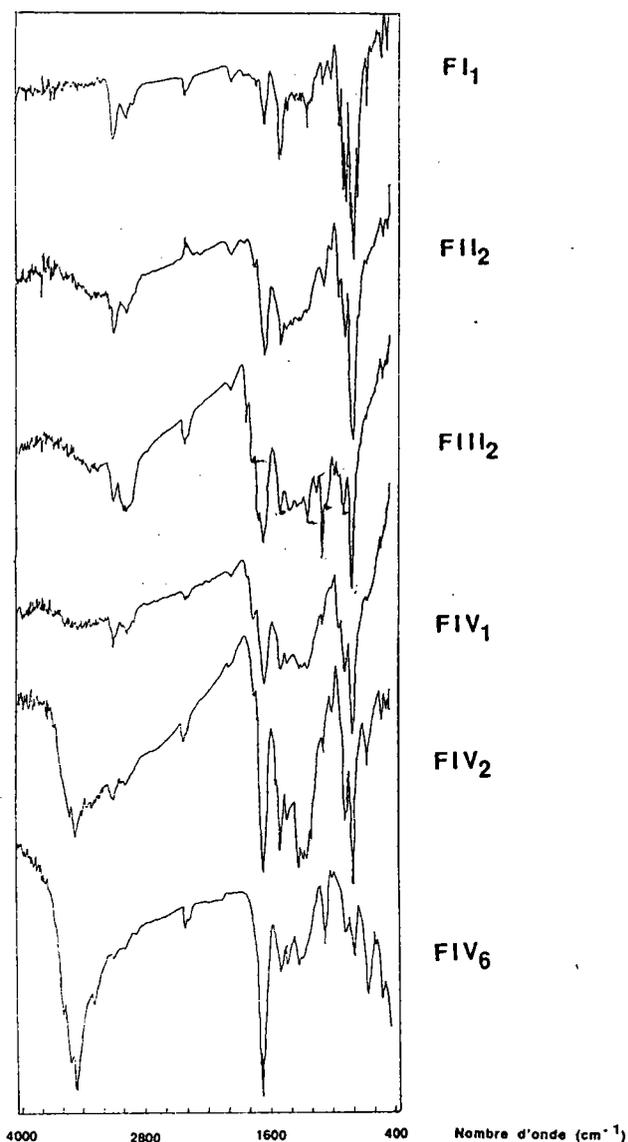


FIGURE 56 : Spectres infra rouge de quelques sous fractions étudiées.

3. 5. Chromatographie sur couche mince des sous fractions FI₂, FI₆, FI₃₃, FI₄₉, FII₄, FII₁₁, FIII₄, FIII₇, FIII₂₄, FV₇, FV₁₂ et FV₂₄ (annexe 11).

Les résultats du tableau 60 sont la moyenne de deux mesures. Des problèmes de quantitatité se posent pour les sous fractions de la fraction FIII et FV non totalement solubles dans le chloroforme. Les chromatogrammes obtenus sont fournis sur la figure 57. On constate une

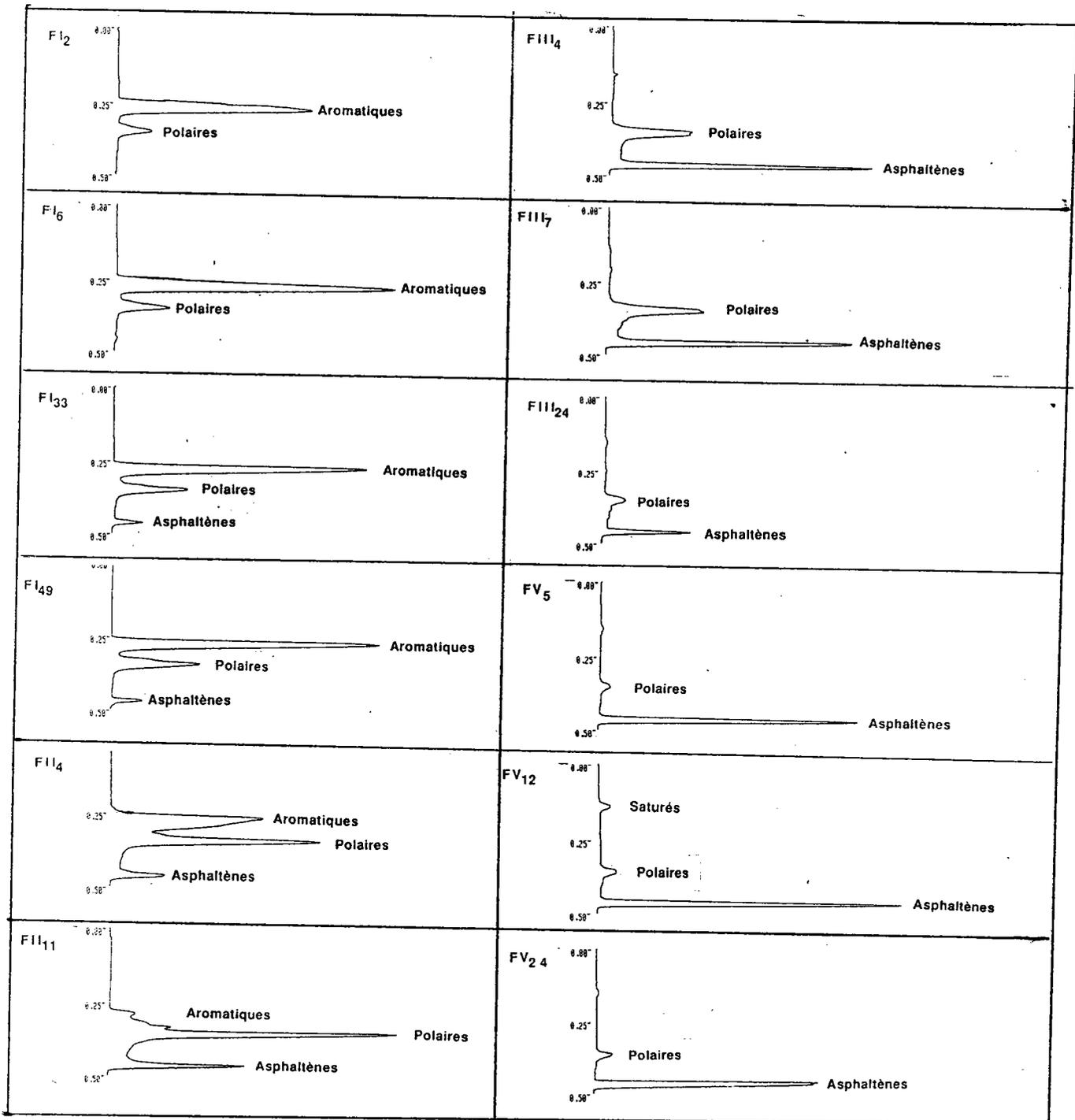


FIGURE 57 : Résultats de l'étude par chromatographie sur couche mince des sous fractions du brai B1.

diminution des aromatiques, une augmentation des polaires et des asphaltènes au fur et à mesure de l'élution des fractions d'extrographie. Ce qui correspond à une augmentation de l'aromaticité des sous fractions (mêmes observations que pour la chromatographie en phase gazeuse des fractions FI).

Sous fraction	Saturés	Aromatiques	Polaires	Asphaltènes
FI 2	0	87,7	12,31	0
FI 6	0	84,74	14,44	0,82
FI 33	0	69,17	26,29	4,5
FI 49	0	69,34	25,57	5,1
FII 4	0	51,09	41,6	7,31
FII 11	0	4,62	73,86	22,22
FIII 4	0	15,93	20,64	63,42
FIII 7	0	0	45,03	54,97
FIII 24	0	0	32,81	67,18
FV 5	0	0	9,1	90,89
FV 12	4,41	0	8,14	87,45
FV 24	0	0	13,12	86,88

TABLEAU 60 : Résultats de l'étude par chromatographie sur couche mince (% en poids).

4) CONCLUSIONS

Au vu des résultats de caractérisations de quelques sous fractions choisies en fonction de la distribution pondérale, les conditions opératoires du fractionnement semblent être adaptées.

L'évolution des structures chimiques dans la fraction FI montre que le mécanisme d'extraction est le plus plausible pour cette fraction. Ceci se remarque par :

- l'allure de la répartition pondérale des sous fractions ;
- par les résultats de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse ou l'on constate un alourdissement progressif des sous fractions. Ceci est confirmé par chromatographie sur couche mince (voir figure 58 : diminution des aromatiques et augmentation des polaires et des asphaltènes).

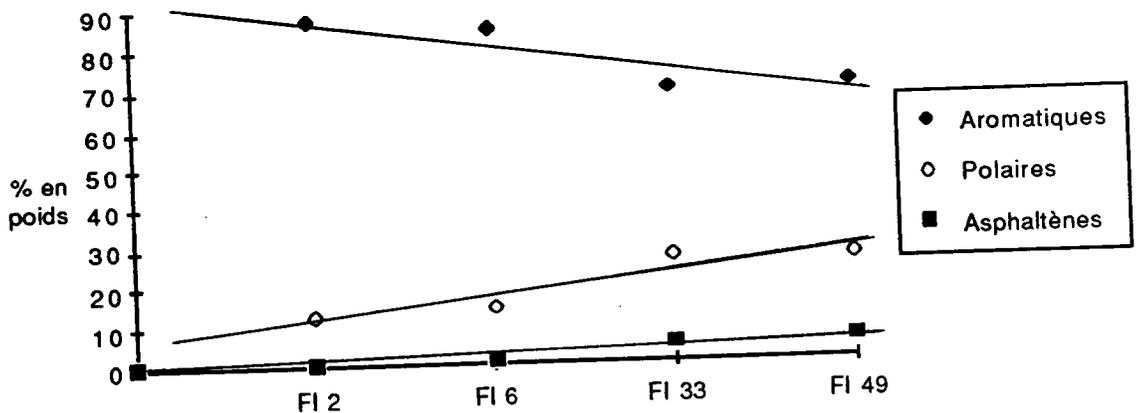


FIGURE 58 : Evolutions des structures par chromatographie sur couche mince dans les sous fractions de la FI.

Cependant cette fraction rassemble majoritairement des aromatiques (voir RMN ^1H et chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse) avec un faible

pourcentage d'hétéroatomes.

Les fractions supérieures sont fort probablement obtenus par des phénomènes chromatographiques induisant :

- la séparation dans une fraction de plusieurs familles chimiques ;
- la sélectivité de la séparation entraînant par exemple une concentration des composés hétéroatomiques dans la fraction FIII ;
- une augmentation progressive de l'aromaticité en fonction de la sous fraction (dans une fraction donnée).

5) EXERCICE INTERLABORATOIRE

Une deuxième extrographie a été réalisée dans les mêmes conditions afin d'étudier la reproductibilité de la méthode, toutefois il nous a paru utile d'optimiser les volumes de solvant en tenant compte de la distribution pondérale des sous fractions de la première extrographie. Le critère d'arrêt retenu pour changer de solvant est une masse inférieure à 10 mg dans une sous fraction. Les volumes de solvants retenus et les résultats pondéraux de cette seconde extrographie sont donnés dans le tableau 61. Les sous fractions éluées avec le même solvant sont rassemblées en une seule fraction. Les analyses des fractions par RMN 1H, ATG, analyse élémentaire, FTIR, ont été faites cette fois de manière globale.

Dans le cadre de la coopération avec l'Institut de Carbochimie de Saragosse, V. CEBOLLA a réalisé l'extrographie du brai B1. Les conditions opératoires qu'il a employées et les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 61. La caractérisation des fractions a été faite par analyse élémentaire, RMN 1H, microscopie optique, ATG, chromatographie gazeuse sur colonne capillaire (les ATG des fractions seront étudiés dans le chapitre III).

	1ere extrographie (METZ)		2eme extrographie (METZ)		extrographie (SARAGOSSE)	
	Volumes de solvants	résultats ponderaux	Volumes de solvants	résultats ponderaux	Volumes de solvants	résultats ponderaux
FI	3,1 litres	32 %	1,9 litres	25 %	3,1 litres	29 %
FII	3,9 litres	38 %	2,9 litres	32 %	2,3 litres	25 %
FIII	3,9 litres	13 %	3,1 litres	18 %	1,7 litres	28 %
FIV	2,1 litres	1 %	1,1 litres	2 %	0,9 litres	1 %
FV	3,3 litres	2 %	1,0 litres	2 %	0,8 litres	2 %
RESIDU		14 %		21 %		15 %

TABLEAU 61 : Résultats des extrographies.

5. 1. Comparaison des deux extrographies faites à METZ

Les résultats pondéraux de la FI, de la FII et du Résidu sont logiques. Les volumes de solvants utilisés sont moins importants dans la deuxième extrographie ce qui entraîne une diminution du pourcentage en poids de ces deux fractions et une augmentation du résidu abandonné sur la colonne. Par contre, on constate que le bilan pondéral des fractions FIII, FIV et FV est plus important au deuxième essai malgré des volumes de solvants plus faibles. Ceci peut être attribué à l'élution partielle des fractions FI et FII. Au cours de la 1^{ère} extrographie, l'utilisation d'un volume largement excédentaire du premier éluant peut provoquer un entrainement physique de certains composés en bas de colonne (par solubilisation partielle). Le passage du deuxième solvant en excès provoque une élution de ces composés et un "nettoyage" de la colonne. Ceci entraîne pour les 3, 4 et 5^{ème} éluants des fractions

correspondantes peu importantes. Si les volumes des deux premiers solvants sont plus réduits, ce phénomène est annulé, par conséquent les fractions FIII, FIV et FV ont des bilans pondéraux plus importants. Ceci montre l'importance capitale des volumes de solvants utilisés au cours du fractionnement par extrographie et la nécessité d'ajuster ces volumes en fonction des objectifs recherchés.

5. 2. Comparaison avec l'extrographie faite à SARAGOSSE

Des volumes identiques de mélange Hexane/toluène (FI) ont été utilisés entre la 1^{ère} extrographie faite à METZ et celle de V. CEBOLLA. On note une différence acceptable de 3 % dans le bilan pondéral. Des problèmes de séchage des fractions, ou un chauffage prolongé entraînant une disparition de certains composés à bas point d'ébullition peuvent être invoqués. En ce qui concerne la FII, V. CEBOLLA utilise 2,3 litres de CHCl_3 et 41ue 25 % de brai. Si nous nous étions arrêté à la sous fraction n°23 (qui correspond à 2,3 litres de solvant versé) nous aurions obtenu un bilan pondéral de 34,5 %. A priori rien ne peut expliquer une telle différence. Toutefois, on constate que les bilans pondéraux des fractions FI, (FII + FIII), FIV et FV sont comparables, en fait seules les distributions massiques entre les fractions FII et FIII différent. Ce phénomène est en cours d'étude.

5. 3. Caractérisations des fractions

- analyses élémentaires

L'analyse élémentaire des fractions d'extrographie de METZ ont été au Service Central d'Analyse du CNRS de Vernaison. Les résultats sont donnés dans le tableau 62.

	% C	% H	% N	% O	% S	H/C	O/C	N/C
brai B1	87,9	3,5	0,96	0,91	0,7	0,48	0,0589	0,00936
FI	92,5	5,05	0,21	1,44	1,36	0,65	0,012	0,00194
FII	91	4,13	1,04	2,44	1,87	0,54	0,02	0,0979
FIII	86,2	4	1,45	6,54	1,22	0,56	0,057	0,01441
FIV	45,4	3,97	0,95	18,2	0,78	1,05	0,3	0,01793
FV	85,7	4,01	1,03	7,36	1,04	0,56	0,064	0,0103
FVI	80,8	5,4	0,84	11,9	0,2	0,8	0,11	0,00891

TABLEAU 62 : Résultats des analyses élémentaires des fractions d'extrographie de Metz.

On constate une diminution du pourcentage de carbone et d'hydrogène de FI à FIV et une augmentation du rapport O/C.

La fraction FI présente un fort pourcentage de soufre. Les analyses élémentaires de la fraction FIII sont proches de celles du brai B1. Les fractions FIII, FIV, FV et FVI se caractérisent par un fort pourcentage en oxygène.

- RMN ¹H des fractions d'extrographie

Le tableau 63 rassemble les résultats des RMN 1H des deux extrographies.

	EXTROGRAPHIE DE METZ							EXTROGRAPHIE DE SARAGOSSE						
	Har	H _{OH}	HF	H _α	H _n	H _β	H _γ	Har	H _{OH}	HF	H _α	H _n	H _β	H _γ
FI	87,8	0	2,1	7,8	1	2,1	0,3	77,7	0	3,2	11,2	1	4,5	2,4
FII	84,9	1,9	1,9	9,4	1,9	1,9	0,9	72,5	0	4,8	10,7	1,9	7,5	2,6
FIII	60	0	6	13,3	12,7	14	2	71,4	0	4,8	14,9	2,2	4,3	2,4
FIV	57,1	0	3	10,5	6,8	26,3	2,2	22,8	0	5	17,3	28,7	17,8	8,4
FV	44,9	0	4,6	8,1	11,2	36,7	4,1	40,4	0	4,6	15,9	6,6	24,5	7,9
FVI	24,3	2,7	16,2	23,4	15,3	33,3	0,9							

TABLEAU 63 : Résultats de la RMN 1H des fractions d'extrographie.

On constate une diminution des protons aromatiques de FI à FVI, une augmentation des H_α et H_β. Ce brai B1 se caractérise par l'absence de protons phénoliques (ce qui est conforme avec son origine). Ces constatations sont conforme à celles faites pour l'étude par RMN ¹H des sous fractions FI₁ FI₁₀ FII₂ FIII₂ (page 146).

Les résultats obtenus par V. Cebolla et nous ne sont pas comparables.

Exemples : le taux de protons engagés dans des ponts méthylènes est très élevé dans notre FIII (H_n = 12,7%), alors que V. CEBOLLA ne trouve que 2,2 % ; ou Har = 57,1% dans notre FIV contre 22,8% pour V. CEBOLLA. Ceci suggère une séparation différente et confirme l'importance des volumes de solvants versés pour le fractionnement par extrographie.

- IRTF des fractions d'extrographie

Les résultats des facteurs d'aromaticité sont reportés dans le tableau 64.

	FI	FII	FIII	FIV	FV	FVI
B/Z	0,012	0,02	0,02	0,009	0,017	0,045
G/Z	0,381	0,353	0,209	0,049	0,198	0,124
Har/Ht	0,97	0,94	0,91	0,83	0,91	0,72

TABLEAU 64 : Résultats des facteurs d'aromaticité calculés par infra rouge.

Comme précédemment les facteurs d'aromaticité obtenus par infra rouge ne sont pas comparables à ceux obtenus par RMN ¹H. On constate une diminution des facteurs d'aromaticité de FI à FIV.

- chromatographie en phase gazeuse

V. CEBOLLA a fait cette étude . La répartition par zones d'index est la suivante :

< 300	1,5 %
300 - 400	23,5 %
> 400	75,0%

On remarque que la majorité des composés ont 4 noyaux aromatiques et plus.

6) CONCLUSIONS

La comparaison de nos résultats avec ceux de V. CEBOLLA a attiré notre attention sur l'importance capitale des volumes de solvants utilisés notamment au cours de l'élution de la fraction F1. Toutefois il est nécessaire de confirmer la bonne sélectivité de la méthode (constatée par l'analyse des fractions) par l'expérimentation de ces conditions opératoires sur d'autres résidus lourds.

F) EVALUATION DES NOUVELLES CONDITIONS OPERATOIRES DE L'EXTROGRAPHIE

Afin d'évaluer la qualité du fractionnement des nouvelles conditions opératoires de l'extrographie, nous avons étudié les résidus lourds B8 et B9 et comparer ces résultats à d'autres méthodes de fractionnement : l'extraction séquentielle au soxhlet et les méthodes d'extrographie précédentes.

1) ORIGINES DES PRODUITS ETUDIES

- Le brai B8 est le résidu de la distillation sous 60 - 80 h. Pa de fractions liquides obtenues par hydrogénation d'un mélange charbon - huile à 420°C sous 20 M. Pa préalablement centrifugé à 200°C à 4000 tours/minutes (12).

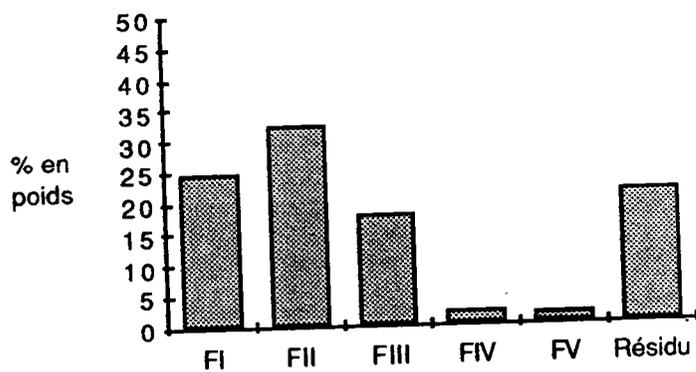
- Le brai B9 provient du craquage catalytique d'une coupe lourde pétrolière (slurry oil) avec maturation thermique sous pression atmosphérique sans oxydation (temps de séjour environ 3 heures à 350°C). Le produit passe sur un flash sous vide partiel (350°C et 450 mm de mercure) et donne 80% de brai. Le réglage de la sévérité du flash (température et pression) permet d'ajuster la température de ramollissement (KS final).

2) FRACTIONNEMENT PAR EXTROGRAPHIE

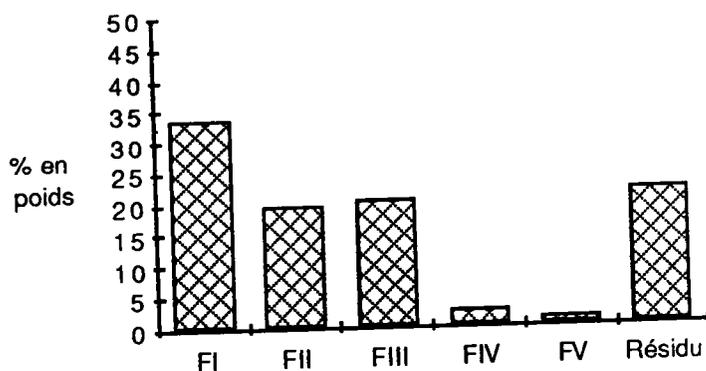
Les conditions opératoires sont celles données dans le tableau 52. Les volumes de solvants sont ceux utilisés dans le tableau 61 (2^{ème} extrographie).

Les résultats pondéraux des fractions sont donnés dans le tableau 65 et illustrés par l'histogramme de la figure 59. Nous rappelons aussi dans ce tableau les résultats obtenus pour le brai B1.

B1



B8



B9

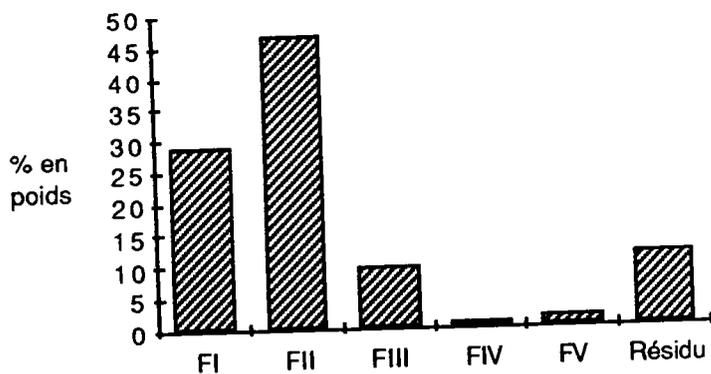


FIGURE 59 : Histogramme de la répartition pondérale des fractions d'extrographies trois résidus B1, B8 et B9.

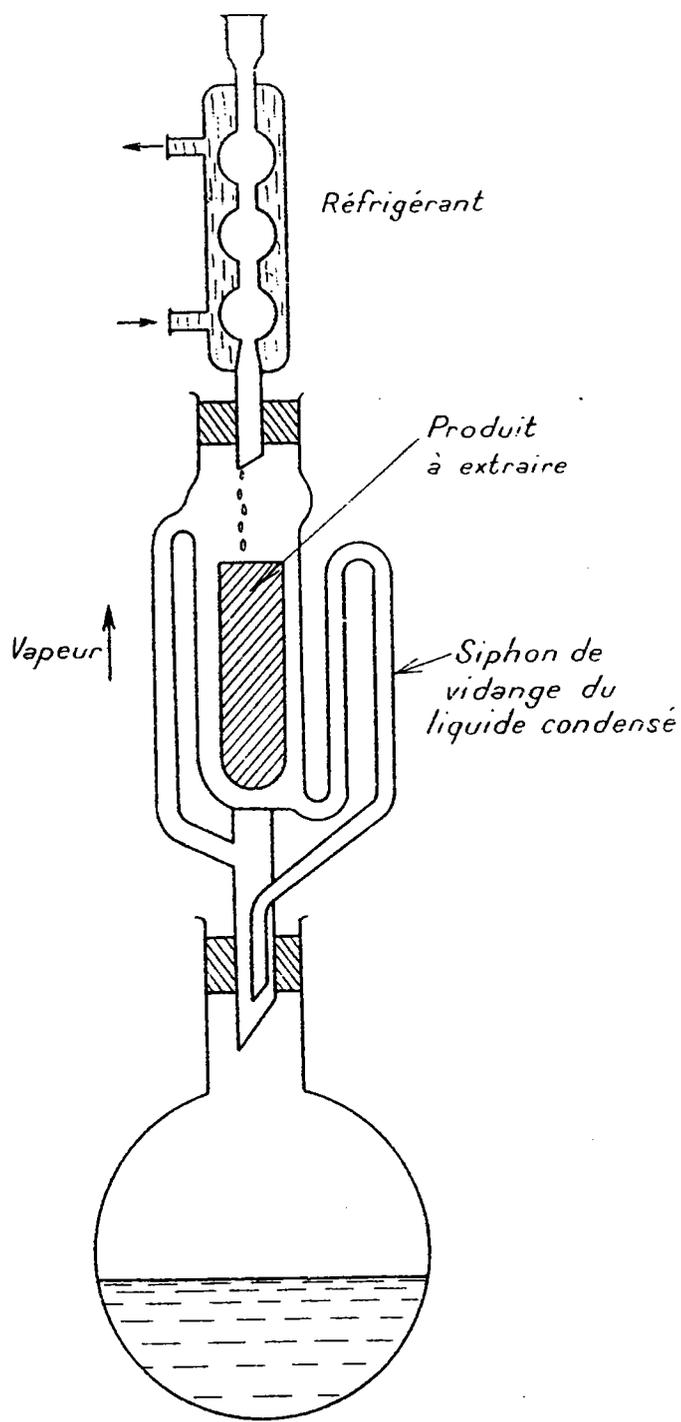
	FI	FII	FIII	FIV	FV	Résidu
B1	24,5	32,4	17,8	2,2	1,7	21,3
B8	33,8	19,7	20,6	2,8	1,3	21,8
B9	29,1	46,8	9,7	1,1	1,7	11,6

TABLEAU 65 : Résultats pondéraux des extrographies des résidus B1, B8 et B9.

On remarque une analogie au niveau de la répartition pondérale des fractions FIII, FIV, FV et Résidu sur colonne entre les deux brais charbonniers B1 et B8.

3) FRACTIONNEMENT DES BRAIS PAR EXTRACTION SEQUENTIELLE AU SOXHLET

Le soxhlet est un appareil classique qui permet une séparation à froid et en continu des résidus lourds. Le schéma de l'appareil est donné sur la figure 60. Nous avons essayé de comparer la qualité des fractionnements obtenus par extrographie et par extraction séquentielle au soxhlet. Dans cette optique, la préparation de la charge versée dans la cartouche de l'extracteur est identique à celle de l'extrographie (mélange homogène de 6 grammes de brai avec 60 grammes d'alumine activé pendant 1 heure à l'étuve à 110°C) ainsi que la séquence de solvant utilisée (les extraits collectés sont appelés SI, SII, SIII, SIV, SV), les volumes sont de 600 ml pour chaque solvant. La durée d'extraction pour chaque solvant est de 24 heures. Les résultats obtenus sur les brais sont reportés dans le tableau 66 et illustrés par l'histogramme de la figure 61.



Appareil de Soxhlet

FIGURE 60 : Schéma du soxhlet.

	SI	SII	SIII	SIV	SV	Résidu
B1	28,5	24,8	11,7	0,8	9,2	25
B8	38	8,8	17	1,4	2	32,8
B9	34,3	36,1	8,1	1	8,2	12,3

TABLEAU 66 : Résultats pondéraux des extractions séquentielles au soxhlet des résidus B1, B8 et B9.

Le brai B8 se caractérise par une importante première fraction (SI et FI). Le brai pétrolier B9 est celui qui a le résidu le plus faible ainsi qu'une importante deuxième fraction (SII et FII). Contrairement à l'extrographie, il n'y a pas d'analogie entre les résultats pondéraux des fractions au soxhlet des brais B1 et B8.

La comparaison des bilans pondéraux obtenus par extraction au soxhlet et par extrographie permet de faire les constatations suivantes :

- la fraction SI est plus importante que la fraction FI. Ceci est dû sans doute à la durée de l'extraction au soxhlet (24h) qui entraîne l'utilisation d'un volume réel de solvant supérieur à celui de l'extrographie. Nous avons déjà souligné l'importance des volumes de solvant utilisés sur les résultats pondéraux de la première fraction et le phénomène d'extraction caractéristique de la séparation.

- les composés liés de manière irréversible à l'alumine et qui n'ont pas pu être extraits sont plus importants dans l'extraction au soxhlet.

Par extrographie, l'utilisation des solvants sous pression permet sans doute d'éluer une proportion plus importante de composés, ce qui minimise le résidu sur colonne.

Remarque : Il est techniquement impossible de mesurer la température des solvants au cours de l'extraction au soxhlet. Nous pensons qu'elle est proche de la température ambiante et donc

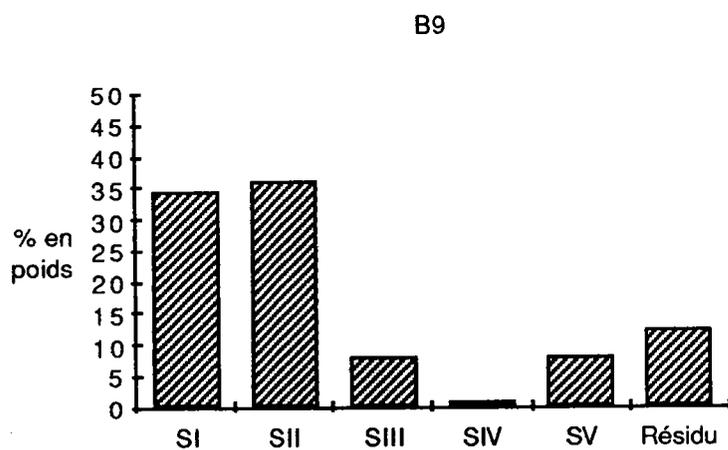
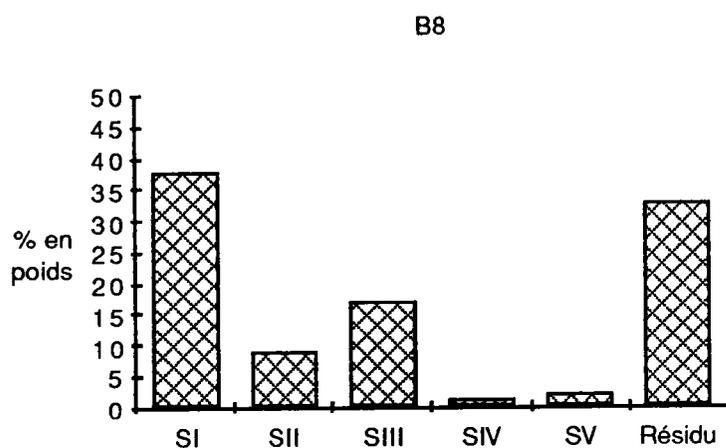
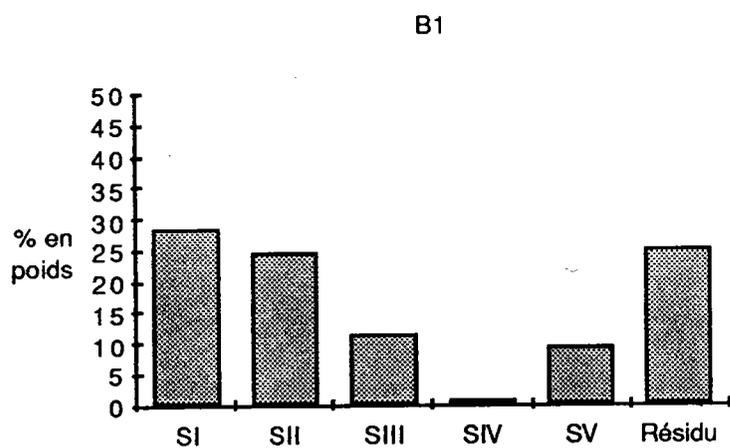


FIGURE 61 : Histogramme de la répartition pondérale des extraits au soxhlet des trois résidus B1, B8 et B9.

qu'elle influe peu sur les conditions comparées du fractionnement.

4) CARACTERISATIONS DES FRACTIONS

Les analyses, des fractions des trois brais quelles soient obtenues par extrographie ou extraction séquentielle au soxhlet ont été réalisées de manière similaire :

- RMN ^1H ;
- analyses élémentaires ;
- infra rouge à transformée de Fourier (IRTF) ;
- le comportement thermique des fractions a été étudié par

analyse thermogravimétrique et sera abordé dans le chapitre III.

Ceci nous permet de comparer les paramètres structuraux de ces fractions et d'apprécier la qualité de fractionnement de l'extrographie vis à vis de l'extraction séquentielle au soxhlet.

4. 1. RMN ^1H

Les spectres ont été réalisés sur BRUCKER 400 AM. Les résultats sont reportés dans les tableaux 67, 68 et 69.

	Har	H _{OH}	H _F	H _α	H _n	H _β	H _γ
B1	85	0	2	13	1	1	0
FI	87,8	0	2,1	7,8	1	2,1	0,3
FII	84,9	1,9	1,9	9,4	1,9	1,9	0,9
FIII	60	0	6	13,3	12,7	14	2
FIV	57,1	0	3	10,5	6,8	26,3	2,2
FV	44,9	0	4,6	8,1	11,2	36,7	4,1
FVI	24,3	2,7	16,2	23,4	15,3	33,3	0,9
SI	86,2	0	2,1	9	0,9	2,3	0,3
SII	79,9	0	2,2	14,7	2,2	3,6	0,5
SIII	57,7	0	3,3	25	6,3	12,5	1,5
SIV	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
SV	12,3	2,5	28,4	27,2	24,1	29	0,6

TABLEAU 67 : Résultats des RMN ¹H du résidu B1, des fractions de soxhlet et des fractions d'extrographie.

Les points communs de l'analyse RMN ¹H des fractions obtenues au soxhlet et par extrographie sont :

- une diminution des protons aromatiques de FI à FVI, ainsi que de SI à SV, ainsi qu'une augmentation de H_β ;
- les protons phénoliques sont rares (en général) ;
- les H_γ sont en très faibles quantités (pas de longues chaînes alkylées) sauf pour FV ;
- les deux premières fractions ont une répartition en hydrogène comparable puis nous constatons une nette évolution à partir des troisièmes fractions caractérisées par des structures chimiques hétéroatomiques (cf analyses élémentaires, ces fractions ont un pourcentage d'oxygène très important).

Les différences portent essentiellement sur :

- la répartition des protons des fractions SV et FV. On constate une très forte proportion

d'hydrogènes engagés dans des ponts méthylènes pour SV ($H_F = 28,4\%$ contre $4,6\%$ pour FV);

- on remarque des augmentations de H_α , H_n et H_F de SI à SV alors que ces évolutions n'existent pas pour les fractions d'extrographie

	Har	H _{OH}	H _f	H _α	H _n	H _β	H _γ
Résidu B8	59,6	0	4,3	19,5	5,6	15,2	1,7
FI	72,8	0	2,7	11,8	3,4	10,2	1,5
FII	62,7	0	2,4	19,8	5,5	13,9	0,8
FIII	51,4	0	3,1	23,3	5,9	18,8	2,1
FIV	42,6	2,1	7,1	25,5	15,6	30,5	4,3
FV	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
FVI	25,3	1,9	15,5	20,3	15,5	31,1	2,9
SI	63	0	2,1	21	5	14	1,7
SII	59,3	0	1,3	21,1	5,9	15,2	1,5
SIII	48,4	0	2,3	23,2	9,1	20,8	2
SIV	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
SV	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

TABLEAU 68 : Résultats des RMN ¹H du résidu B8, des fractions de soxhlet et des fractions d'extrographie.

Comme pour le brai B1, on constate une diminution du pourcentage d'hydrogènes aromatiques et une augmentation des H_β avec les fractions, peu ou pas de protons phénoliques et des H_γ en faible quantité (sauf pour FIV). On remarque une augmentation de H_α et de H_n pour les fractions de soxhlet mais aussi pour les fractions d'extrographie (à la différence de B1).

Les évolutions des familles de protons sont identiques dans le cas du soxhlet et de l'extrographie.

	Har	H _{OH}	H _f	H _α	H _n	H _β	H _γ
Résidu B9	61,4	0	1,7	29,4	1,7	5,9	1,7
FI	58,9	0	5,6	30,8	0	3,7	0,9
FII	65,5	0	2,8	27,5	1,4	4,9	0
FIII	59,6	0	1,4	21,3	6,6	16,9	0,7
FIV	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
FV	29,1	0	3,8	11,4	11,4	49,9	0
SI	57	0	1,9	33,6	1,9	6,5	0,9
SII	56,6	0	7,8	28	7	7,7	0
SIII	60,7	0	3,6	23,6	11,4	15	0
SIV	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
SV	32,1	0	21,1	27,5	12,8	29,4	4,6

TABLEAU 69 : Résultats des RMN ¹H du résidu B9, des fractions de soxhlet et des fractions d'extrographie.

On remarque comme pour B1 et B8 :

- l'absence de protons phénoliques (H_{OH}) aussi bien dans le brai B9 que dans les fractions d'extrographie et de soxhlet;
- une augmentation du pourcentage de H_β avec les fractions (extrographie et soxhlet) ;
- une répartition des protons particulière pour les fractions FV et SV (peu de H_{αr} et beaucoup de H_α).

On constate la présence de nombreux ponts méthylènes dans la fraction FI d'extrographie (H_F = 5,6) alors que pour le soxhlet H_F = 7,8 pour SII.

Les évolutions du pourcentage de protons aromatiques et de H_α avec les fractions sont différentes de celles de B1 et B8 :

- H_{α} augmente avec les fractions, avec B9 (alors qu'il diminue pour B1 et B8) ;
- H_{ar} évolue peu, contrairement aux produits B1 et B8.

4. 2. Analyses élémentaires

Les résultats des analyses élémentaires des 3 résidus et de leurs fractions d'extrographie et de soxhlet sont reportés dans les tableaux 70, 71 et 72.

	% C	% H	% N	% O	% S	H/C
Résidu B1	87,95	3,5	0,96	0,91	0,7	0,48
FI	92,5	5,05	0,21	1,44	1,36	0,65
FII	91,01	4,13	1,04	2,44	1,87	0,54
FIII	86,2	4	1,45	16,54	1,22	0,56
FIV	45,4	3,97	0,95	18,2	0,78	1,05
FV	85,7	4,01	1,03	7,36	1,04	0,56
FVI	80,8	5,4	0,84	11,9	0,2	0,8
SI	93	5,02	0,43	1,7	0,59	0,65
SII	90,1	4,71	1,25	2,11	0,52	0,63
SIII	88	4,38	1,7	4,38	1,08	0,6
SIV	43,7	2,75	1,4	7,29	1,83	0,75
SV	68,1	6	0,47	22,9	0,33	1,05

TABLEAU 70 : Résultats des analyses élémentaires du résidu B1, des fractions de soxhlet et des fractions d'extrographie.

On constate à la fois pour les fractions d'extrographie et de soxhlet une diminution du pourcentage de carbone et d'hydrogène de FI à FIV et de SI à SIV ainsi que de faibles pourcentages d'azote et de soufre dans les fractions ainsi que des analyses élémentaires très différentes à partir des troisièmes fractions (cf RMN 1H) caractérisées par un fort

pourcentage d'oxygène.

	% C	% H	% N	% O	% S	H/C
Résidu B8	90.1	5.14	1.66	2.59	1.15	0.68
FI	93,7	6,19	0,1	0,9	0,1	0,79
FII	87,6	5,13	1,93	2,59	0,31	0,7
FIII	87,1	5,42	2,05	5,68	0,2	0,74
FIV	61,3	4,37	1,29	8,14	0,2	0,85
FV	82,4	4,83	1,79	6,65	0,19	0,7
FVI	65	5,98	0,92	10,3	0,76	1,1
SI	91,6	5,71	0,62	2,6	0,95	0,75
SII	88,8	6,08	1,89	2,83	0,54	0,82
SIII	86	5,11	1,98	6,02	0,93	0,71
SIV	59,3	4,26	1,39	9,32	0,51	0,86
SV	70,9	4,31	1,55	6,6	0,2	0,73

TABLEAU 71 : Résultats des analyses élémentaires du résidu B8, des fractions de soxhlet et des fractions d'extrographie.

On remarque la même évolution du pourcentage de carbone et d'hydrogène au cours des fractions d'extrographie et de soxhlet. A savoir une diminution de pourcentage de carbone et d'hydrogène de FI à FIV et de SI à SIV.

Comme pour B1, toutes les fractions ont de faibles pourcentages en soufre et en azote.

L'augmentation du pourcentage d'oxygène dans les 3, 4 et 5^{ème} fractions (à la fois de soxhlet et d'extrographie) est perceptible mais est beaucoup moins important que dans le cas du brai B1 (cette constatation vaut aussi pour la RMN ¹H, ou la différence des répartitions de protons à partir de la troisième fraction de B8 est beaucoup moins nette que pour B1).

	% C	% H	% N	% O	% S	H/C
Résidu B9	91,1	5,4	0,19	0,53	2,43	0,71
FI	91,1	5,83	0,13	0,83	2,76	0,77
FII	89	5,4	0,19	1,39	1,74	0,73
FIII	88,4	4,68	0,36	3,56	2,13	0,73
FIV	12,8	4,34	0,17	22,5	0	4,01
FV	89,1	4,06	0,19	3,69	1,91	0,55
SI	91,7	6,03	0,11	0,68	2,24	0,79
SII	89,6	5,2	0,28	2,66	1,54	0,7
SIII	88,3	4,75	0,25	3,06	0,2	0,64
SIV	44,9	3	0,49	11,1	1,06	0,8
SV	47,5	4,62	0,2	17,3	1,12	1,17

TABLEAU 72 : Résultats des analyses élémentaires du résidu B9, des fractions de soxhlet et des fractions d'extrographie.

Les analyses de la fraction FIV d'extrographie sont perturbées par du méthanol qui n'a pas été totalement éliminé (ceci est confirmé par la spectroscopie infra rouge). On remarque comme pour B1 et B9 :

- une diminution du pourcentage de carbone de FI à FIV et de SI à SIV et un faible pourcentage d'azote dans les fractions ;
- le pourcentage de soufre, plus élevé que dans les brais charbonniers, est important dans FI et SI et très faible dans SIII.

4. 3. Spectroscopie infra rouge

Les facteurs d'aromaticité des fractions d'extrographie et des extraits au soxhlet calculés par infra rouge sont donnés dans les tableaux 73, 74 et 75.

	B/Z	G/Z	Har/Htotal
FI	0,012	0,381	0,97
FII	0,02	0,353	0,94
FIII	0,02	0,209	0,91
FIV	0,009	0,049	0,83
FV	0,017	0,198	0,91
FVI	0,045	0,124	0,72
SI	0,019	0,409	0,95
SII	0,022	0,35	0,59
SIII	0,012	0,298	0,96
SIV	0,021	0,102	0,82
SV	0,012	0,109	0,47

TABLEAU 73 : Facteur d'aromaticité des fractions de soxhlet et des fractions d'extrographie du brai B1 calculé par spectroscopie infra rouge.

On constate une diminution du facteur d'aromaticité de FI à FIV (comme par RMN). Il y a peu de similitudes entre les facteurs d'aromaticité des fractions d'extrographie et ceux du soxhlet.

	B/Z	G/Z	Fa
B8	0,1688	0,1918	0,51
FI	0,0854	0,044	0,83
FII	0,0375	0,2883	0,88
FIII	0,0351	0,1639	0,81
FIV	0,0173	0,082	0,81
FV	0,0452	0,1209	0,71
SI	0,0392	0,3751	0,9
SII	0,056	0,2761	0,82
SIII	0,0267	0,1713	0,85
SIV	0,0435	0,0798	0,63
SV	0,031	0,088	0,72

TABLEAU 74 : Facteur d'aromaticité du résidu B8, des fractions de soxhlet et des fractions d'extrographie calculé par spectroscopie infra rouge.

On constate que les facteurs d'aromaticité des fractions FI à FIV et SI à SIII ont à peu près la même valeur (environ 0,85). Par contre les fractions FI et FV ont un facteur d'aromaticité plus petit. Pour les fractions IV il n'y a pas concordance entre les facteurs d'aromaticité du soxhlet et de l'extrographie

	B/Z	G/Z	Fa
B9	0,1036	0,3352	0,75
FI	0,1288	0,42	0,75
FII	0,0547	0,3955	0,87
FIII	0,0308	0,2569	0,88
FIV	nd	nd	nd
FV	0,0169	0,2611	0,93
SI	0,1413	0,3687	0,7
SII	0,0537	0,3863	0,87
SIII	0,033	0,2817	0,89
SIV	0,0152	0,0474	0,74
SV	0,153	0,0437	0,21

TABLEAU 75 : Facteur d'aromaticité du résidu B9, des fractions de soxhlet et des fractions d'extrographie calculé par spectroscopie infra rouge.

Le facteur d'aromaticité de la fraction FIV n'est pas calculé car cette fraction contient du méthanol. Contrairement à B1, on constate une augmentation du facteur d'aromaticité de FI à FV et de SI à SIII. Pour les trois premières fractions, on note une similitude entre les facteurs d'aromaticité du soxhlet et de l'extrographie.

Remarque : en général, les facteurs d'aromaticité calculés par infra rouge sont supérieurs à ceux obtenus par RMN ^1H .

5) CONCLUSIONS

La très bonne sélectivité de l'extrographie se traduit par :

- une similitude dans la répartition pondérale des fractions FIII à Résidu pour les deux brais charbonniers B1 et B8 (dans ce cas les phénomènes chromatographiques deviennent prépondérants ;
- les mêmes évolutions et caractéristiques des fractions obtenues (par RMN ^1H et analyses élémentaires).

La comparaison des bilans pondéraux de l'extraction séquentielle au soxhlet et de l'extrographie ainsi que la comparaison des analyses des fractions obtenues montre que les deux techniques de fractionnements sont différentes :

- l'extraction séquentielle au soxhlet favorise, par l'utilisation de volumes de solvant en excès, les bilans pondéraux des premières fractions et induit une modification de la répartition pondérale des fractions suivantes ;
- l'extrographie permet de réduire le résidu abandonné sur la colonne.

Cependant, les répartitions des protons dans les fractions d'extrographie et de soxhlet des trois brais présentent des analogies :

- FV et SV se caractérisent par peu de H_{ar} et beaucoup de H_{α} ;
- une augmentation de H_{β} avec les fractions ;
- une augmentation de H_{η} avec les fractions.

On remarque aussi que les brais charbonniers B1 et B8 ont des caractéristiques communes au cours du fractionnement :

- une diminution de H_{ar} avec les fractions d'extrographie et de soxhlet ;
- une augmentation de H_{β} avec les fractions d'extrographie et de soxhlet ;
- une augmentation de H_{α} , H_{η} et de H_{F} pour le soxhlet.

L'analyse des brais montre que :

- B1 se caractérise par un pourcentage important d'hydrogènes aromatiques, peu de H_{α} et H_{β}

et pas de H_γ . C'est un brai essentiellement constitué d'aromatiques peu substitués ;

- B8 se caractérise par un pourcentage élevé de H_β , H_n et H_F ce qui indique une teneur importante en composés naphténiques et paraffines, ce qui explique l'importance des fractions FI et SI ;

- B9 est le brai qui possède le plus de H_α ce qui suppose qu'il est majoritairement composé d'aromatiques très substitués à courtes chaînes alkyles (car H_β est relativement faible).

Ces trois brais présentent néanmoins quelques similitudes : pas de protons phénoliques et peu de H_γ .

Pour les trois brais, on note les mêmes évolutions des pourcentages de carbone et d'hydrogène dans les fractions d'extrographie et de soxhlet. Par contre il n'y a pas d'évolution franche des rapports H/C des fractions, mais ces rapports sont généralement supérieurs à celui du brai initial.

G) CONCLUSIONS

Nous avons montré que la fraction FI d'extrographie est sans doute obtenue par un mécanisme d'extraction plutôt que par des phénomènes chromatographiques. Ceci se remarque sur l'allure de la distribution pondérale des sous fractions du brai B1, sur l'analyse par chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire des sous fractions FI_(1,10,20,30) du brai B1 et sur toutes les analyses effectuées. Pour les fractions supérieures, plusieurs familles chimiques sont remarquées au niveau de l'allure de la répartition pondérale des sous fractions. Ceci est confirmé par l'ATG des fractions d'extrographie (chapitre III).

L'extrographie permet de différencier et de séparer nettement les résidus suivant leurs origines :

- les brais charbonniers se caractérisent par d'importantes fractions FI (28-37%) et FIII (7-10%) et un résidu élevé (jusqu'à 18%) ;
- les produits pétroliers se caractérisent par une importante FII (40-71%), une faible FIII (<4%) et un faible résidu sur colonne (<10%) ;
- l'huile anthracénique très légère a une répartition pondérale particulière FI = 90%, les fractions FIII, FIV le résidu sur colonne sont négligeables.

L'extrographie permet aussi de différencier des résidus de même origine (exemple des deux brais charbonniers B1 et B2 : B2 constitué de structures chimiques très légères et très lourdes se caractérise par une FI et un résidu sur colonne plus important que B2).

L'extrographie permet d'obtenir des fractions en quantités suffisantes pour étudier leurs compositions chimiques et leur comportement thermique. C'est une méthode sélective, les mêmes évolutions sont observées au cours du fractionnement à savoir :

- une diminution du pourcentage de carbone, du pourcentage d'hydrogène et du pourcentage d'hydrogènes aromatiques ;
- une augmentation du pourcentage de H α ;
- une concentration des groupements fonctionnels rassemblant les

hétéroatomes dans FIII, FIV et FV (voir l'évolution des rapports O/C et N/C).

Les fractions sont de plus en plus lourdes au cours du fractionnement (augmentation du

pourcentage d'asphaltènes par chromatographie sur couche mince). Les relations avec le comportement thermique et les propriétés physicochimiques seront précisées dans les chapitres III et IV. Néanmoins nous pouvons dire :

- que la sélectivité de la méthode a été confirmée par ATG ;
- que le fractionnement est différent de celui obtenu par chromatographie SARA.

Cependant il est nécessaire d'optimiser les volumes de solvants :

- pour obtenir une séparation sélective ;
- pour des questions de temps et d'argent ;
- pour éviter que la colonne ne se bouche dans le cas des résidus pétroliers.

Les solvants résiduels dans les fractions FIII et FV peuvent entraîner des difficultés dans la caractérisation de ces fractions. De plus FIII et FV étant partiellement solubles dans les solvants usuels de RMN elle sont quelques fois difficile à analyser. A cet égard, il semble que l'extraction aux solvants supercritiques soit une méthode d'avenir pour fractionner les résidus lourds. Les avantages de cette méthode sont :

- une grande facilité dans l'élimination des solvant ;
- la possibilité d'affiner la sélectivité du fractionnement en jouant sur la pression et la température du fluide supercritique, mais aussi par l'emploi d'additifs qui modifie la polarité du solvant ;
- la possibilité d'analyse en ligne GC/MS.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 : J. K. BROWN, W. R. LADNER, *Fuel*, 39, 87, (1960).
- 2 : P. R. SOLOMON, D. G. HAMBLIN, R. M. CARANGELO, In *Coal and Coal Products : Analytical Characterization Techniques*, E. I. FULLER Jr. Ed. ACS Symposium Series 205, American Chemical Society, Washington, DC (1982).
- 3 : C. Y. CHOI, S. H. WANG, L. M. STOCK, *Energy & Fuels*, 2, 37, (1988).
- 4 : C. LACORDAIRE, Thèse de doctorat de l'Université de METZ, (1990).
- 5 : K. D. BARTLE, W. R. LADNER, T. G. MARTIN, C. E. SNAPE, D. F. WILLIAM, *Fuel*, 48, 413, (1979).
- 6 : C. W. DE WALT, M. S. MORGAN, *Am. Chem. Soc. Preprints, Div. Fuel Chem.*, 33, (1962).
- 7 : M. ALULA, Thèse de doctorat de l'université de METZ, (1988).
- 8 : D. DUMAY, Thèse de doctorat de l'université de METZ, (1984).
- 9 : W. MAJEWSKI, M. SWISTEK, J. C. WILHELM, J. V. WEBER, *Proceedings Int. Conf. "Coal structure and reactivity"*, CAMBRIDGE, UK (1990), 71.
- 10 : S. GILLET, P. RUBINI, J. J. DELPUECH, P. VALENTIN, J. C. ESCALIER, *Fuel*, 60, 221, (1981).
- 11 : M. DARIF, Thèse de l'Université de METZ, (1991).
- 12 : J. MACHNIKOWSKI, J. PIETRZOK, *Carbon*, 29, 371, (1991).
- 13 : S. R. MOINELO, R. MENENDEZ, J. BERMEJO, *Fuel*, 67, 682, (1988).

CHAPITRE III

COMPORTEMENT THERMIQUE DES RESIDUS

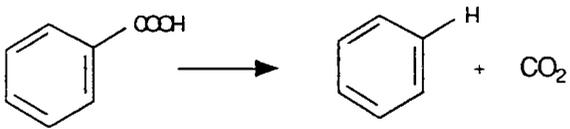
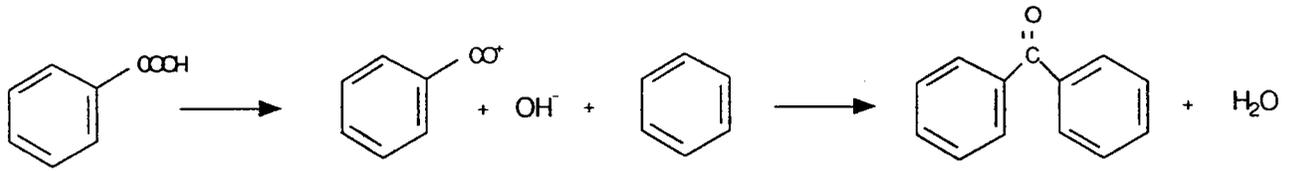
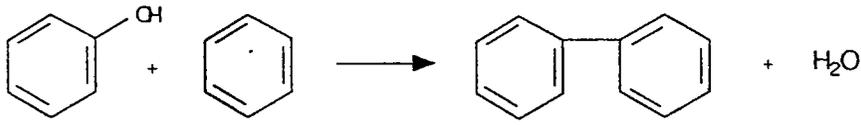
A) INTRODUCTION - RAPPELS

La pyrolyse est une étape souvent obligatoire dans les procédés de valorisation des résidus lourds hydrocarbonés. Dans ce cadre, l'étude du comportement thermique des dérivés charbonniers et pétroliers est essentielle pour prévoir leurs utilisations industrielles. Les méthodes thermiques d'analyse sont donc particulièrement souhaitables pour caractériser l'évolution d'un produit en fonction de la température et de certaines propriétés physico-chimiques des produits lors des traitements thermiques. Ainsi l'analyse thermogravimétrique (ATG) est une méthode classique pour caractériser et choisir les brais d'imprégnation dans les composites carbone - carbone⁽¹⁾. Récemment, les corrélations entre résultats de l'ATG de brais charbonniers et propriétés physiques et chimiques des produits solides de la pyrolyse (cokes et graphites) ont été précisées pour de nombreux brais d'origines variées^(2, 3). L'ATG peut aussi être utilisée comme une méthode d'évaluation de la qualité de séparation chromatographiques⁽⁴⁾. Actuellement, plusieurs méthodes thermiques dérivées de l'ATG sont développées et adaptées à l'étude des charbons, des dérivés lourds du charbon ou de résidus lourds de l'industrie pétrolière. Nous citerons les méthodes de couplage de l'ATG avec l'IRTF⁽⁵⁾, la spectrométrie de masse (Couplage Py-MS⁽⁶⁾) ou une méthode permettant de déterminer l'analyse élémentaire des produits issus du traitement thermique, l'analyse pyroxydante (APO)⁽⁷⁾.

Les brais de houille et de pétrole sont, à température ambiante, des matériaux noirs et brillants. Au cours du traitement thermique d'un brai, plusieurs étapes sont observées :

- à une température inférieure à 500°C : le brai se ramollit et conduit progressivement à un liquide visqueux isotrope. Au dessus de 350°C, le mélange évolue principalement par des réactions radicalaires⁽⁸⁾ (polymérisation, rupture, aromatisation...). Quelques exemples de réactions courantes sont reportées sur la figure 62. Cette étape se termine par la formation d'un solide cassant et poreux le semi coke⁽⁹⁻¹¹⁾. La texture est alors fixée.

AVANT 350°C

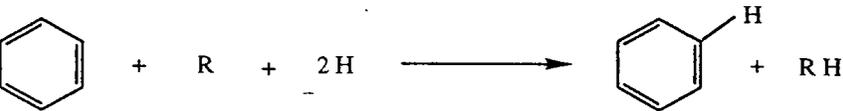


APRES 350°C

Désalkylation



Transfert d'hydrogène



Cracking



Alkylation



FIGURE 62 : Quelques réactions courantes se produisant au cours du traitement thermique d'un résidu lourd.

- à une température supérieure à 500°C : le semi-coke évolue vers un solide de plus en plus organisé, par perte de gaz légers et d'hétéroatomes (coke puis graphite) (voir figure 63). C'est entre la température ambiante et le stade semi coke que se produisent toutes les transformations de textures et microtextures conférant aux résidus lourds leurs propriétés ultérieures^(12 - 14). Dans la première étape (température < 500°C), vers la fin du minimum de viscosité apparaît une quantité croissante d'insolubles dans la quinoléine^(15, 16). Mise en évidence par J. D. BROOKS et G. H. TAYLOR en 1965⁽¹⁸⁾ cette phase a une structure intermédiaire entre arrangement tripériodique des cristaux classiques et état désordonné des liquides : c'est la mésophase. Classiquement la mésophase apparaît entre 350°C et 500°C. A cette température le matériau est encore liquide et les composés aromatiques polynucléaires du liquide se condensent par déshydrogénation en larges molécules planes de masses moyennes en nombre proches de 1000 unités de masse atomique environ, ceci rend le liquide de plus en plus visqueux. Au Microscope Electronique à Transmission, S. BONNAMY⁽¹⁹⁾ observe d'abondants nuclei, gouttes ovoïdes très petites (30 - 200nm), qui apparaissent soit entièrement lumineux soit entièrement éteints, par la technique du fond noir 002. Ils sont donc formés de couches aromatiques parallèles entre elles. Ces nuclei croissent et deviennent sphériques et passent ainsi progressivement à des cristaux liquides sphériques. La mésophase apparaît alors sous forme de sphérules anisotropes qui démangent de la matrice carbonée (voir la photographie présentée sur la figure 64). Ces shérules atteignent la taille de quelques microns, ce qui les rend visible au microscope optique en lumière polarisée, puis coalescent et envahissent progressivement la matrice carbonée pour donner la mésophase massive (dans des conditions adaptées). Les conditions de formation de la mésophase ont une influence fondamentale dans le processus de transformation d'un matériau carboné en solide particulièrement sur les propriétés physiques (résistance mécanique, propriétés électriques etc...)^(20 - 22).

En résumé, l'étape de formation de la mésophase semble être l'étape clé dans les processus de carbonisation de résidus organiques. De nombreux mécanismes

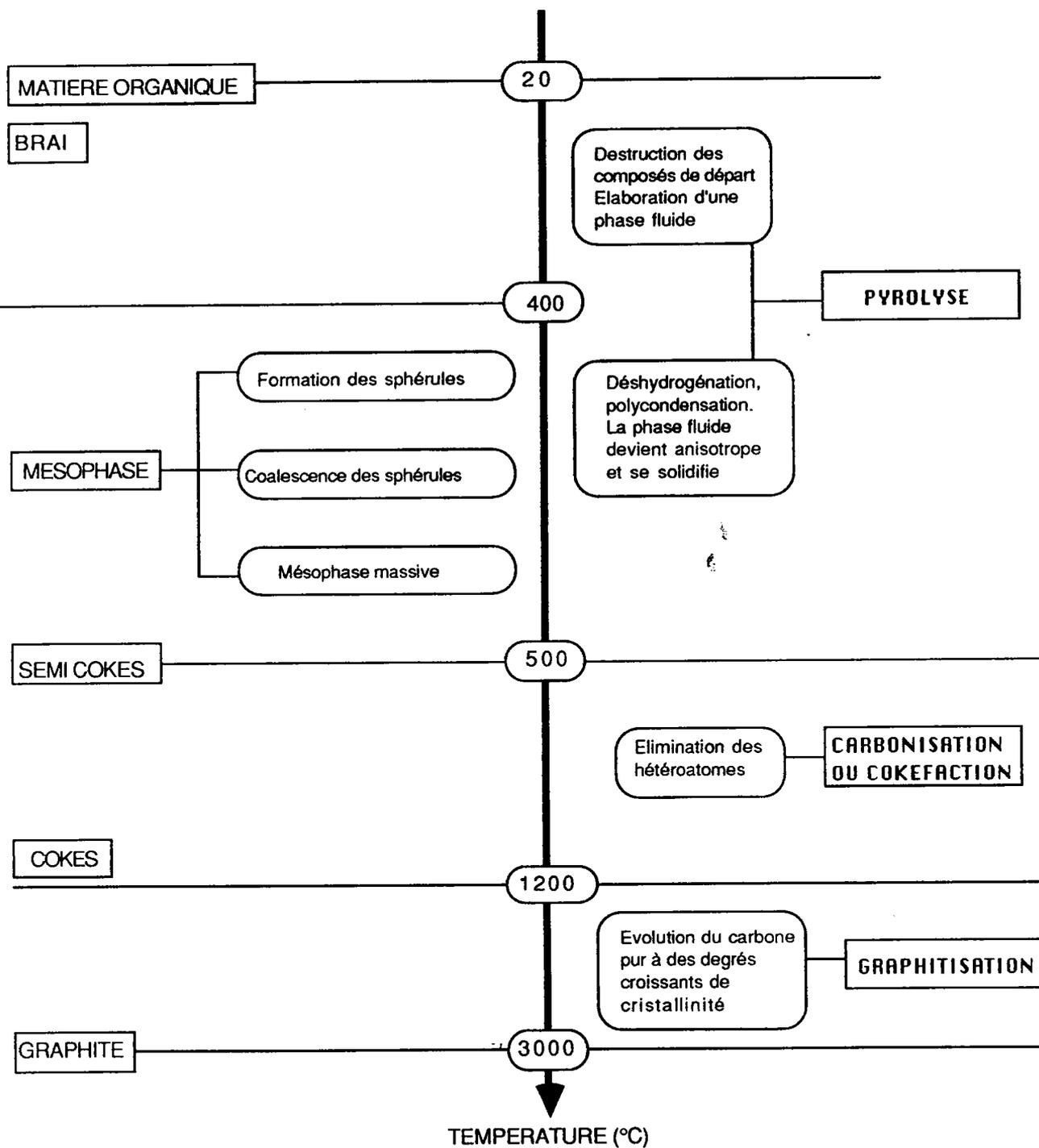


FIGURE 63 : Schéma de carbonisation des composés organiques (17).

peuvent influencer le mécanisme de formation de la mésophase :

- **des paramètres physiques :**

la pression qui maintient en phase liquide des molécules légères mais probablement réactives, augmente la viscosité du liquide et la tension superficielle des différents liquides en solution⁽²³⁾ empêchant la coalescence des sphérules de mésophase, majore le taux de cokéfaction par une rétention d'espèces réactives de basses masses moléculaires qui subissent des réactions de condensation et augmente le préordre et la graphitabilité des résidus (les microtextures devenant de plus grandes et plus anisotropes) ;

La vitesse de chauffe influe sur la plage de température au cours de laquelle il y a formation de mésophase^(15, 19, 24-28) ;

la percolation des bulles de gaz⁽²⁹⁾ agit sur les mécanismes physiques de la coalescence.

- **des paramètres chimiques :**

la formation et les propriétés de la mésophase sont évidemment liées à la composition chimique des produits de départ parmi les paramètres chimiques importants citons :

l'hydrogène transférable qui stabilise les radicaux libres et limite les réactions de condensation, ce qui retarde la croissance moléculaire donc l'augmentation de la viscosité et favorise la formation de la mésophase ;

l'aromaticité des résidus : dans ce cas, les brais charbonniers plus aromatiques en général sont meilleurs que les brais pétroliers⁽¹⁷⁾ ;

les hétéroatomes (O, S, N) sont défavorables à la formation de mésophase car ils ont tendance à produire une réticulation qui empêche le développement de grands domaines d'anisotropie.

les additifs : certains métaux alcalins et halogénures minéraux (AlCl_3), par des mécanismes catalytiques, permettent d'obtenir, à la pression atmosphérique, de la mésophase à partir d'hydrocarbures légers⁽³⁰⁾. Par contre au dessus de 5% de soufre ajouté au brai, on constate une décroissance de la mésophase car la formation de ponts soufrés fait baisser la fluidité du système et conduit à un solide isotrope⁽³¹⁾. De même, l'addition de composés sulfurés et de

composés organométalliques ont une influence négative sur la formation de mésophase car ils provoquent une nette activation de décomposition thermique et de polymérisation⁽³²⁾.

Les QI primaires ont un rôle controversé, certains auteurs^(33, 34) montrent que les QI primaires accélèrent la formation de la mésophase, d'autres⁽³⁵⁾ pensent que les QI primaires ne jouent aucun rôle.

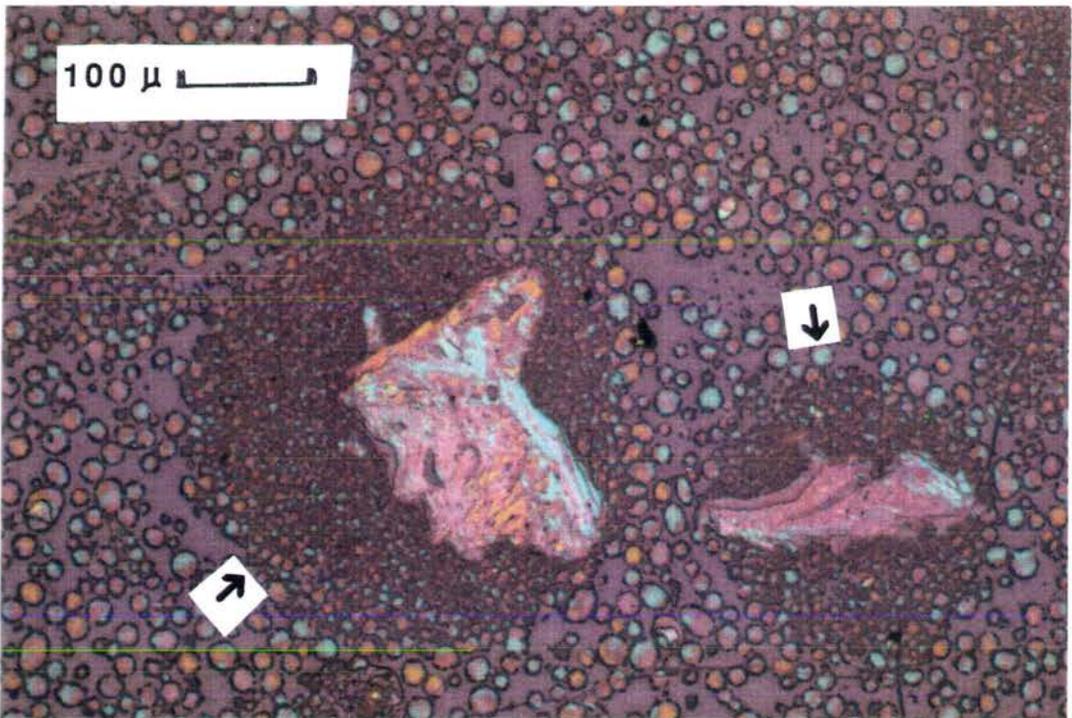


FIGURE 64 : Photographie de mésophases dans un brai charbonnier haute température (420°C - 2 heures). Influence des QI primaires.

La mésophase a une densité de 1,46 à 1,52^(15, 36, 37) contre 1,25 à 1,28 pour le brai.

Les propriétés rhéologiques de la mésophase sont d'une grande importance pour la fabrication

de fibres carbone, de graphite artificiel, de composites carbone-carbone, dans les opérations d'extrusion et de filage. H. MARSH⁽³⁸⁾ pense que la viscosité de la mésophase avant la coalescence impose les caractéristiques finales du graphite obtenu. Certains auteurs observent le passage d'un comportement Newtonien aux faibles températures à un comportement non Newtonien aux températures plus élevées, la température critique se situant pour COLLET⁽³⁹⁾ à 380°C, pour BALHUN⁽⁴⁰⁾ à 300°C. Pour BATHIA⁽⁴¹⁾ tous les brais étudiés avec ou sans additifs carbonés montrent un comportement non Newtonien pour des températures allant de 85°C à 180°C.

Des études par spectrométrie de masse sur des substances modèles et des brais indiquent un comportement de cinétique du premier ordre et une énergie d'activation pour la mésophase de l'ordre de 165 à 185 KJ/mole^(37, 42, 43).

Les méthodes d'étude du comportement thermique sont variées citons :

- les méthodes thermiques : ATG, ATD, DSC, APO et Py/MS
- les méthodes spectroscopiques : RMN haute température, DRIFT
- les méthodes microscopiques qui permettent l'étude de la texture des

mélanges ou des solides résultants du traitement thermique (Microscopie Optique, Microscopie Electronique à Transmission, Microscopie Electronique à Balayage). Soulignons que la technique classique d'étude de la mésophase est sans conteste la microscopie optique en lumière polarisée par comptage de points. Elle permet de visualiser les zones anisotropes qui apparaissent colorées (voir figure 64) et de quantifier la teneur et les dimensions de la mésophase par la méthode de comptage de points.

- la détermination des quinoleines insolubles (ou Huile Anthracénique Insolubles ou Pyridine Insolubles) secondaires permettent uniquement la détermination de la teneur en mésophase à un moment donné du traitement thermique. De nombreux auteurs^(44, 45) estiment que la détermination des Quinoleine Insolubles secondaires, méthode familière et très pratique nécessitant un appareillage classique, est néanmoins un mauvais critère de quantification de la mésophase car une partie est soluble dans ces solvants organiques forts.

Dans certains cas il est possible d'isoler la mésophase par centrifugation thermique.

Des études ont eu pour but de modifier la structure des QI afin d'augmenter leur solubilité par alkylation^(46, 47) ou hydrogénation partielle⁽⁴⁸⁾ ce qui provoque une diminution des forces de cohésion aromatiques-aromatiques.

Les méthodes d'investigations choisies dans ce travail sont :

- l'ATG des brais et de leurs fractions d'extrographie ;
- l'APO des brais et de leurs fractions d'extrographie ;
- la microscopie optique pour quantifier la teneur en mésophase formée au cours de la carbonisation en isotherme des brais B1 et B2.
- l'évolution de la teneur en TI et QI (extraction aux solvants sélectifs) au cours des traitements isothermes de B1 et B2.

Les objectifs sont de préciser les corrélations entre la composition chimique des brais et leurs comportements thermiques.

Remarques

Dés 1928, F. J. NELLENSTEYN^(49, 52) a attribué une structure colloïdale à la matière bitumineuse, et considère le goudron comme un sol micellaire. Des micelles sphéroïdales formées par des noyaux de carbones élémentaires entourés d'une couche protectrice de radicaux libres, seraient en suspension dans les huiles aromatiques. La stabilité de ce système serait déterminée par une tension interfaciale critique solvant-micelles.

H. SACK⁽⁵³⁻⁵⁵⁾ sépare les suspensoides observés dans des solutions stables de brai par électrophorèse dans du nitrobenzène. Les suspensoides séparés appartiennent à la classe des corps organographitiques et ne représentent qu'un faible pourcentage en poids dans le brai. Il n'y jouent que le rôle d'une charge active et sont partiellement la cause de certaines réactions de coagulations. Cette phase dispersée, constituée de micelles organographitiques, du fait de son faible pourcentage en poids dans les brais n'a pas de rôle déterminant dans leurs

propriétés colloïdales et doit coexister avec d'autres sphérocolloïdes de charges électriques de même signe mais de natures chimiques différentes.

Actuellement la compréhension de l'organisation des goudrons et des brais ne peut se faire qu'au travers d'une approche pluridisciplinaire faisant appel aussi bien à la science colloïdale, aux cristaux liquides et aux macromolécules. Cependant, il est toujours nécessaire de préciser la composition chimique d'un résidu, car à l'évidence la structure physique d'un résidu est liée à ses propriétés chimiques donc à sa composition chimique.

B) ATG DES BRAIS, DE LEURS FRACTIONS D'EXTROGRAPHIE ET DE LEURS SOUS FRACTIONS

La thermogravimétrie est un procédé classique d'analyse des résidus lourds. Cette méthode dynamique donne un enregistrement direct de la relation masse - température qui permet de suivre de façon précise l'évolution d'un produit en fonction du temps ou de la température.

L'allure du thermogramme dépend des conditions dans lesquelles le test a été réalisé (vitesse de chauffe, nature de l'atmosphère (air, CO₂, CO ou atmosphère inerte), taille des particules, masse de l'échantillon, géométrie de l'appareil).

La courbe dérivée (dm/dt) représente la vitesse de perte de poids en fonction de la température. Les surfaces des pics obtenus sont proportionnelles aux variations de poids. Des phénomènes physiques (fusion, recristallisation...) et chimiques (dégradation, dismutation, dépolymérisation, dissociation...) peuvent venir compliquer l'interprétation des thermogrammes (56). L'ATG fournit plusieurs types d'informations :

- l'évolution de la masse de l'échantillon en fonction de la température.
- la détermination du pourcentage de masse résiduelle en fin d'analyse à 950°C.
- la détermination des températures caractéristiques de décomposition thermique et de maximum de perte de masse.

Ces données fournissent une information sur la stabilité thermique des résidus lourds.

Les expériences ont été réalisées à l'aide d'un thermoanalyseur SETARAM G 70. Durant le traitement thermique (programmation linéaire de la vitesse de chauffage du four de 20°C par minute de 30°C à 950°C) la nacelle en silice contenant l'échantillon (prise d'essai allant de 20 à 35 mg) est placée dans un courant d'azote à débit constant.

Le branchement d'un ordinateur à la sortie du coffret de commande électronique de la balance permet de stocker les données relatives à l'expérience. Les résultats (courbe masse = f(température)) sont visualisés à l'aide d'une table traçante (voir figure 65 : schéma du dispositif).

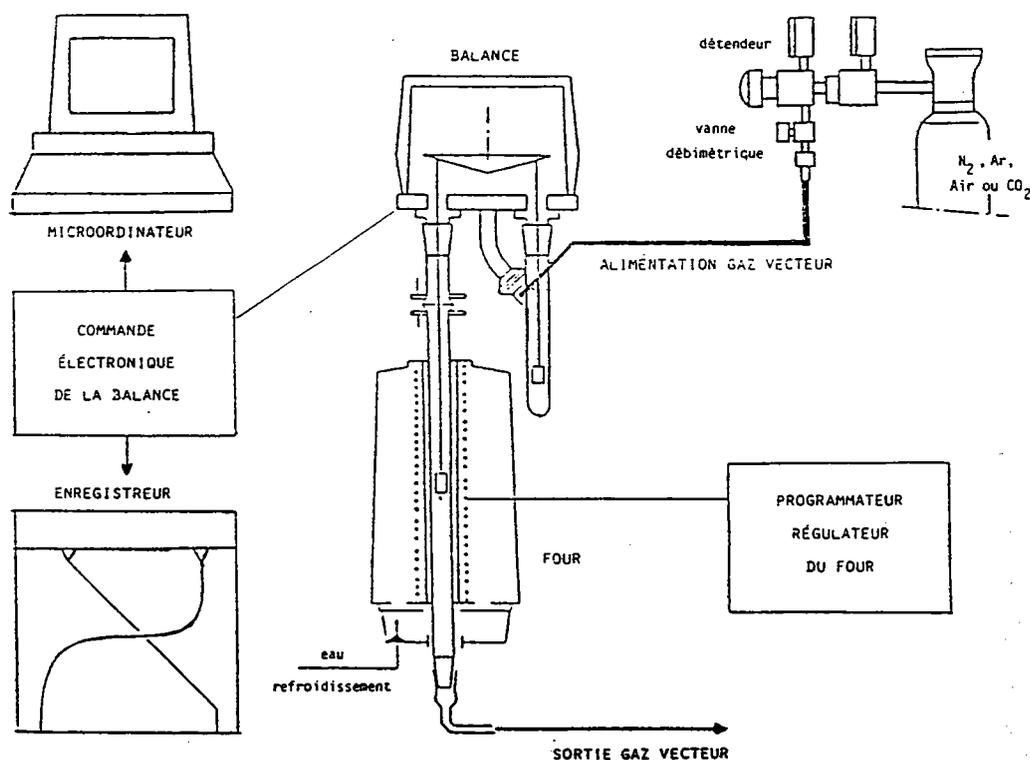


FIGURE 65 : Schéma du montage d'analyse thermogravimétrique.

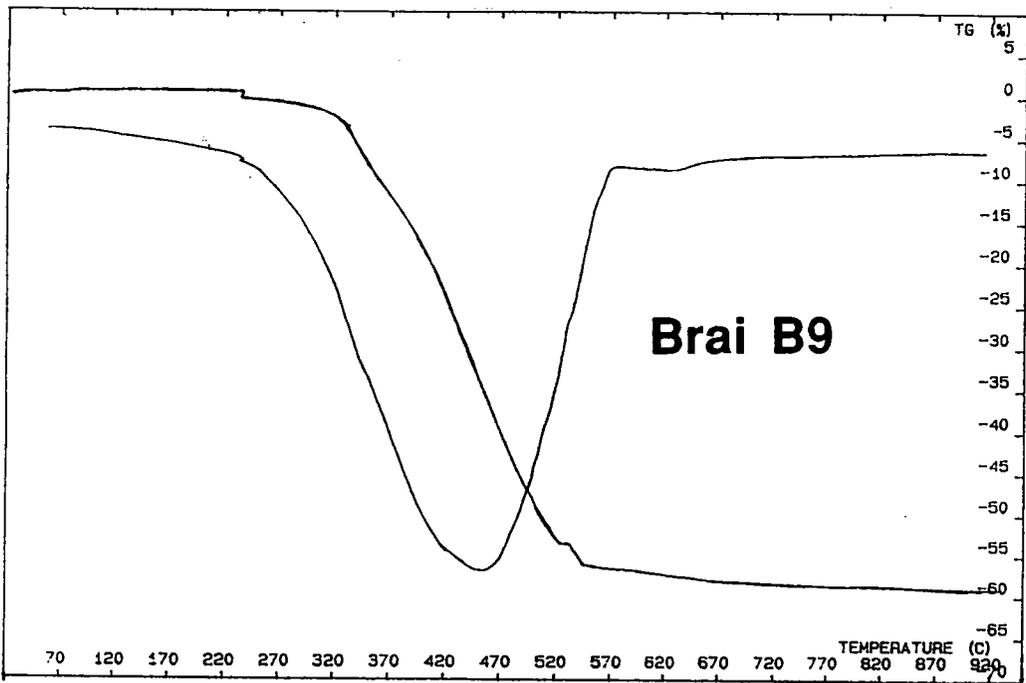
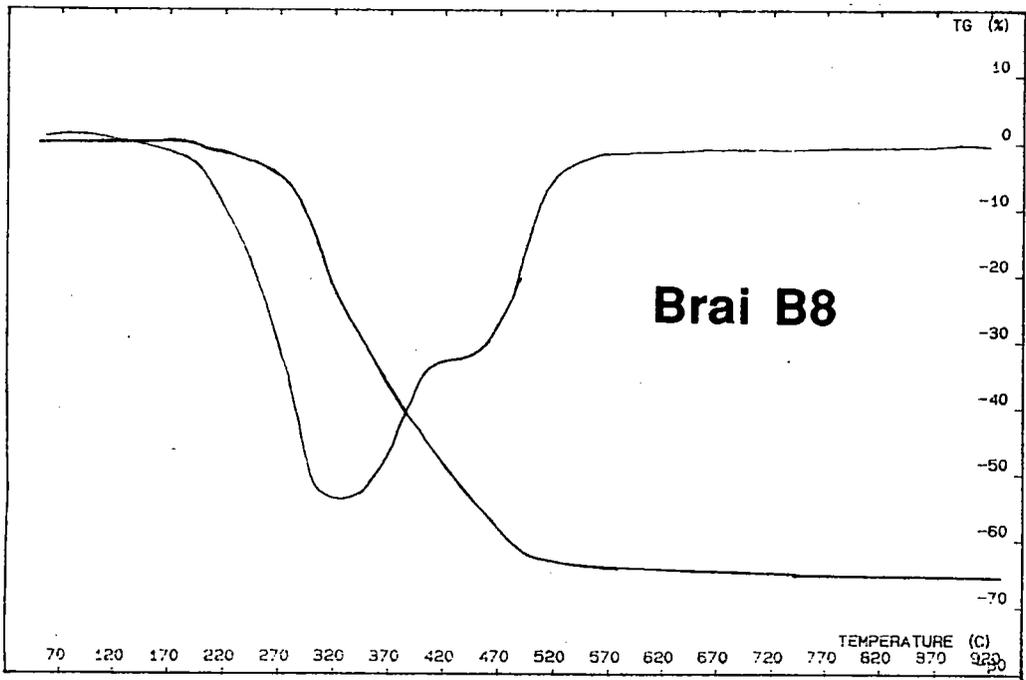


FIGURE 66 : Thermogrammes obtenus par ATG des brais B8 et B9.

Nous avons étudié le comportement thermique des brais par ATG, de leurs fractions d'extrographie et dans quelques cas de leurs sous fractions d'extrographie. L'objectif de ce travail est de relier le comportement thermique global des brais à celui des différentes fractions.

1) ATG DES BRAIS

Les résultats des ATG sont fournis dans le tableau 76. Les thermogrammes des brais B8 et B9 sont reportés à titre d'exemple sur la figure 66.

BRAIS	Masse résiduelle à 950°C	nombre de pics	Température du maximum de perte de poids
B1	40,8	2	388
B3	22,5	2	473
B4	26,6	2	463
B5	17,5	2	463
B6	12,4	2	406
B8	34,5	2	333
B9	40,9	1	457

TABLEAU 76: Résultats des ATG des résidus lourds étudiés.

On constate que les brais charbonniers B1 et B8 ont une température Td du maximum de perte de masse inférieure à 400°C contrairement aux résidus pétroliers étudiés. Le brai pétrolier B9 se distingue des autres résidus pétroliers (B3 à B6) au niveau de sa masse résiduelle à 950°C, ce résidu a la particularité de ne présenter qu'un seul pic sur son thermogramme, preuve qu'il est très stable thermiquement. Les autres résidus ont un second pic à une température supérieure à Td correspondant sans doute à des réactions de dégradations secondaires. Dans le cas du brai B8, l'importance du second pic fait plutôt penser à une hétérogénéité du résidu.

TABEAU 77 : Résultats des ATG des fractions d'extrographie et de soxlet des résidus lourds étudiés.

	Nombre de pics (°C)				Nombre de pics (°C)				Nombre de pics (°C)					
	BRAI B1				BRAI B8				BRAI B9					
FI	400				344					409				
FII	194	332	419	<u>479</u>	140	<u>371</u>	460			216	<u>488</u>			
FIII	180	330	<u>410</u>	480	180	288	389	<u>469</u>		212	358	441	<u>519</u>	
FIV	163	323	<u>285</u>		192	325	<u>387</u>	468		<u>163</u>	310			
FV	92	212	<u>289</u>	<u>413</u>	<u>519</u>	222	350	<u>498</u>	413	519	210	<u>310</u>	423	<u>528</u>
FVI	189	282	<u>390</u>	437	216	<u>311</u>	432	437			non déterminé			
SI	397				<u>351</u>	390				433				
SII	201	<u>459</u>			210	336	413	<u>500</u>		163	210	<u>500</u>		
SIII	203	390	<u>458</u>		214	350	<u>487</u>			151	214	348	<u>509</u>	
SIV	non déterminé				234	<u>341</u>	421	480		214	<u>311</u>	422	487	
SV	220	<u>306</u>			196	271	380	<u>459</u>		222	<u>330</u>	<u>422</u>		

2) ATG DES FRACTIONS DE SOXHLET ET D'EXTROGRAPHIE

Les résultats des ATG des fractions d'extrographie (conditions opératoires du tableau 52) et de soxhlet des brais charbonniers B1, B8, B9 sont fournis dans le tableau 77. Quelques thermogrammes sont reportés sur la figure 67.

Dans le cas des fractions FI des trois brais, un seul pic est observé sur les thermogrammes (entre 340°C et 410°C). Ces fractions sont presque totalement volatilisées, leurs masses résiduelles à 950°C (tableau 78) sont faibles (de 2 à 11%).

Les fractions FII présente dans tous les cas un pic principal important (à une température T_d supérieure à celle du pic de FI) et quelques petits épaulements. Ces épaulements deviennent des pics distincts sur les thermogrammes des fractions FIII. Les thermogrammes des fractions au soxhlet sont analogues, toutefois l'ATG confirme que la séparation obtenue par cette méthode est moins efficace que celle obtenue par extrographie (2 pics apparaissent sur le thermogramme de la fraction SII du brai B8).

On constate qu'à partir de la fraction FIII et jusqu'à la fraction FV les thermogrammes sont complexes. Ils présentent entre 3 et 5 pics. Ceci montre que ces fractions sont le siège de réactions de dégradations pendant le traitement thermique. Ce même comportement est observé en analyse pyro oxydante (cracking à partir de la fraction FIII, paragraphe suivant). Ces réactions de dégradations se traduisent par des pertes de poids à faible température, dès 90°C pour la FV, 170°C pour FIII et FIV. Par conséquent, il convient de prendre certaines précautions dans l'isolement des fractions. La faible stabilité thermique de certaines fractions d'extrographie a déjà été signalée⁽⁵⁷⁾. Il est donc préférable de travailler sous pression réduite, à basse température et sous courant de gaz neutres pour éliminer les solvants d'extraction. Ces pertes de poids aux basses températures ne sont pas observées sur les thermogrammes des brais initiaux, ce qui confirme l'idée selon laquelle les composés de la fraction FI, voir de la fraction FII, stabilisent les composés des fractions FIII, FIV et FV⁽⁵⁷⁾. Il est prouvé en effet que la fraction FI joue un rôle de donneur d'hydrogène et stabilise les

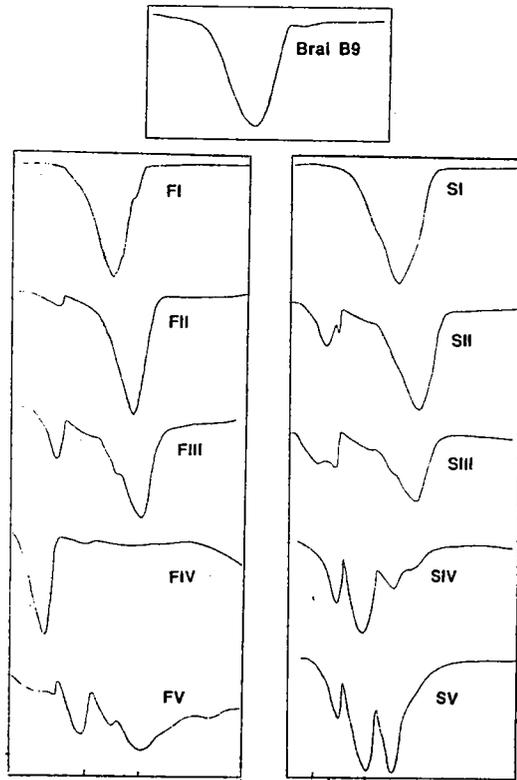
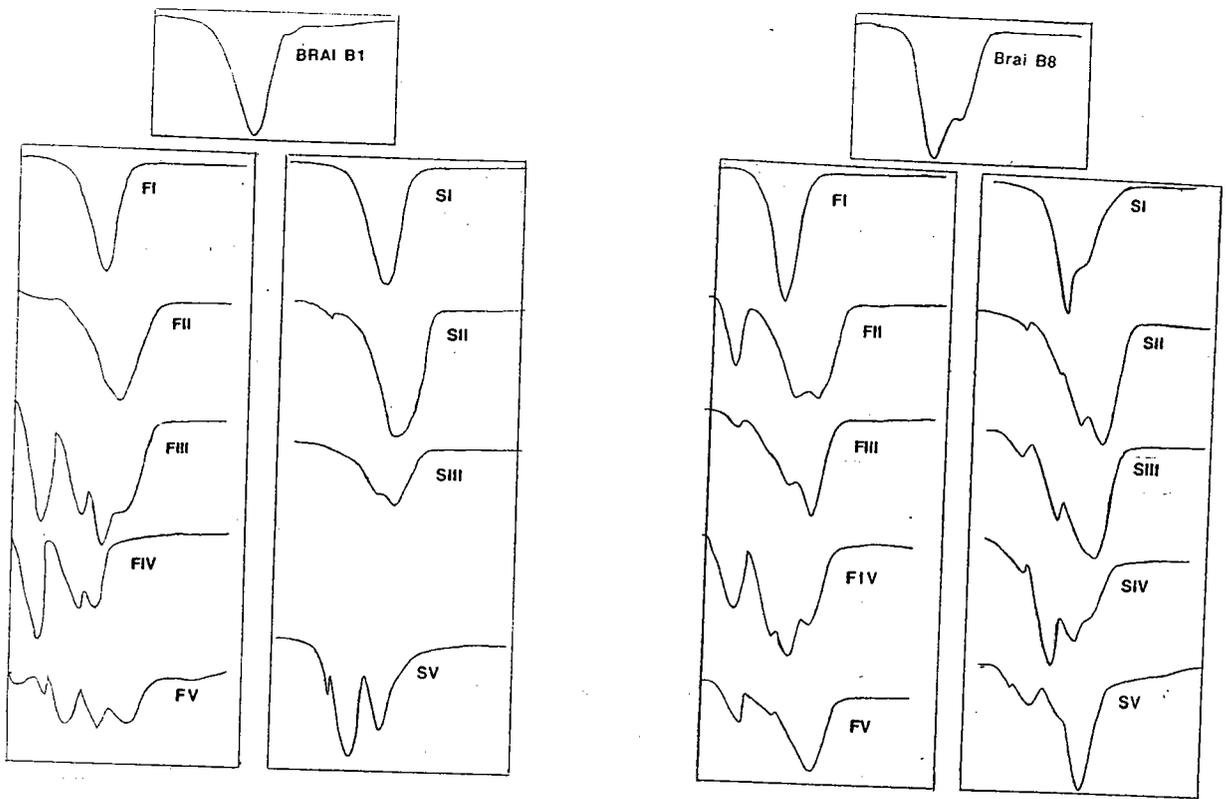


FIGURE 67 : Thermogrammes de l'ATG des brais B1, B8, B9, de leurs fractions d'extrographie et de soxhlet.

autres fractions (les radicaux libres générés durant le traitement thermique sont stabilisés par des réactions H-donneur et H-transfert). La fraction FV semble moins stable thermiquement que la fraction FIII puisque le pic à 170°C est en intensité relative beaucoup plus important dans la FIV que dans la FIII.

Remarque : V. Cebolla a effectuée l'ATG de ses fractions d'extrographie du brai B1 selon les mêmes conditions (de 20°C à 950°C à une vitesse de 20°C par minute sous un balayage d'azote). Les allures des thermogrammes sont sensiblement voisines de celles obtenues à METZ, à savoir un seul pic est observé pour le brai initial et les fractions FI et FII, plusieurs pics pour les fractions FIII, FIV et FV. Toutefois les températures Td ne correspondent pas exactement. Il faut remarquer que les températures caractéristiques d'un thermogramme sont extrêmement sensibles au montage et aux conditions opératoires.

3) ETUDE DES INTERACTIONS - LES MASSES RESIDUELLES A 950°C

Le tableau 78 regroupe les résultats des masses résiduelles obtenues à 950°C des fractions d'extrographie et de soxhlet des brais B1, B8 et B9 et ainsi que les pourcentages des masses résiduelles de chaque fraction ramenées à leurs proportions initiales dans le brai.

Ce calcul s'effectue de la façon suivante :

(masse résiduelle obtenue par ATG à 950°C) X (résultat pondéral de la fraction par extrographie) = (masse résiduelle calculée par rapport au brai initial).

	EXTROGRAPHIE METZ		EXTROGRAPHIE SARAGOSSE	
	masse résiduelle à 950°C		masse résiduelle à 950°C	
	obtenue par ATG	calculée par rapport au brai initial	obtenue par ATG	calculée par rapport au brai initial
BRAI	40,8		33,3	
FI	11,2	4,7	0	0
FII	37,3	12,1	29,8	7,5
FIII	58	10,1	53,2	14,9
FIV	67,5	1,5	44,9	0,5
FV	81,5	1,4	63,1	1,5
TOTAL		28,05		24,4

TABLEAU 78 : Résultats des masses résiduelles des fractions d'extrographie et de soxhlet à 950°C d'après les thermogrammes et calculées en respectant les pourcentages dans le brai initial.

- Masses résiduelles à 950°C obtenue par ATG

On constate une augmentation de la masse résiduelle à 950°C par ATG des fractions d'extrographie pour les trois brais. C'est aussi le cas pour les fractions de soxhlet du brai B8. Ceci signifie que les fractions sont constituées de composés de plus en plus stables thermiquement. Par contre pour les fractions du soxhlet des brais B1 et B9 ce sont respectivement SIII et SIV qui ont la masse résiduelle la plus importante. L'extrographie est bien une méthode plus sélective que l'extraction séquentielle au soxhlet.

- Masses résiduelles des fractions calculée par rapport au brai initial

La forte contribution est apportée par les fractions FII et SII pour les brais B1 et B9 et par FIII et SIII pour le brai B8.

Pour le brai B1 : la somme (Résidu d'extrographie) + (somme des masses résiduelles des fractions ramenées à leurs proportions dans le brai initial) : $21 + 28,5 = 49,8$ % est supérieure à la masse résiduelle à 950°C par ATG du brai B1.

La même constatation vaut pour les fractions du soxhlet : $25 + 25,5 \% = 50,5 \%$

Pour le brai B8 : les mêmes calculs donnent pour l'extrographie : $21,8 + 20,2 = 42 \%$ et pour le soxhlet : $32,8 + 21,5 = 54,3$ ce qui est supérieur au $34,4 \%$ de résidu à 950°C par ATG du brai B8.

Pour le brai B9 : pour l'extrographie : $11,6 + 35,2 = 46,8 \%$ et pour le soxhlet : $12,3 + 29,1 = 41,4$ ce qui est supérieur au $40,9 \%$ de résidu à 950°C par ATG du brai B9.

- Comparaison des ATG faites à METZ et SARAGOSSE

Les résultats des masses résiduelles des ATG des fractions (conditions opératoires du tableau 57) sont reportés dans le tableau 79.

	EXTROGRAPHIE METZ		EXTROGRAPHIE SARAGOSSE	
	masse résiduelle à 950°C		masse résiduelle à 950°C	
	obtenue par ATG	calculée par rapport au brai initial	obtenue par ATG	calculée par rapport au brai initial
BRAI	40,8		33,3	
FI	11,2	4,7	0	0
FII	37,3	12,1	29,8	7,5
FIII	58	10,1	53,2	14,9
FIV	67,5	1,5	44,9	0,5
FV	81,5	1,4	63,1	1,5
TOTAL		28,05		24,4

TABLEAU 79 : Résultats des masses résiduelles des fractions d'extrographie et de soxhlet à 950°C d'après les thermogrammes et calculées en respectant les pourcentages dans le brai initial B1.

En ce qui concerne la masse résiduelle à 950°C des fractions et du brai on remarque que les valeurs trouvées à METZ sont supérieures à celles de SARAGOSSE, certainement pour des raisons d'appareillage et de conditions opératoires (débit du courant d'azote, prise d'essai,

taille et forme du creuset...).

On constate une augmentation de la masse résiduelle à 950°C avec les fractions d'extrographie de METZ ce qui confirme que les structures chimiques sont de plus en plus lourdes au cours du fractionnement par extrographie et donc de moins en moins volatiles et/ou plus réactives. Par contre V. CEBOLLA note une anomalie dans cette évolution pour la FIV ce qui prouve que le fractionnement entre les deux extrographies est différent.

Les sommes de masses résiduelles à 950°C ramenées au pourcentage présent dans le brai initial plus le résidu abandonné sur la colonne d'extrographie sont supérieures aux masses résiduelles à 950°C du brai B1 :

(Résidu d'extrographie) + (Somme des masses résiduelles de chaque fraction ramenées à leur proportion initiale dans le brai) = 49,05 %. Cette valeur est supérieure au 40,8 % de masse.

Les résultats de V. CEBOLLA sont conformes à cette observation.

(Résidu d'extrographie) + (Somme des masses résiduelles de chaque fraction ramenées à leur proportion initiale dans le brai) = 39,4 %. Cette valeur est supérieure au 33 % de masse résiduelle mesurée par ATG du brai.

4) ATG DES SOUS FRACTIONS D'EXTROGRAPHIE DU BRAI B1.

L'ATG des sous fractions a été réalisée suivant les conditions décrites précédemment. Vingt à trente milligrammes de produits sont nécessaires, il a été difficile pour des raisons de quantité de faire l'ATG de sous fractions de la FIV ou FV. Les thermogrammes sont donnés sur la figure 68, les résultats dans le tableau 80.

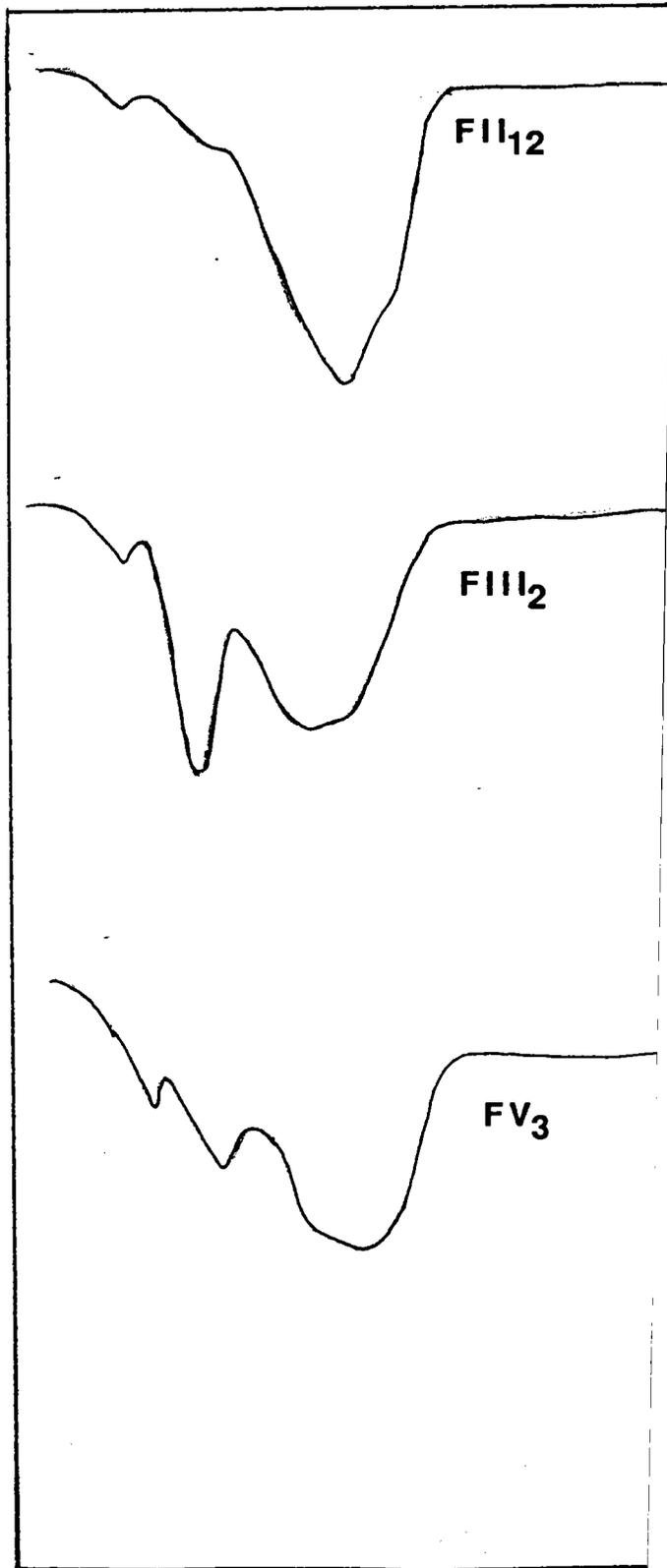
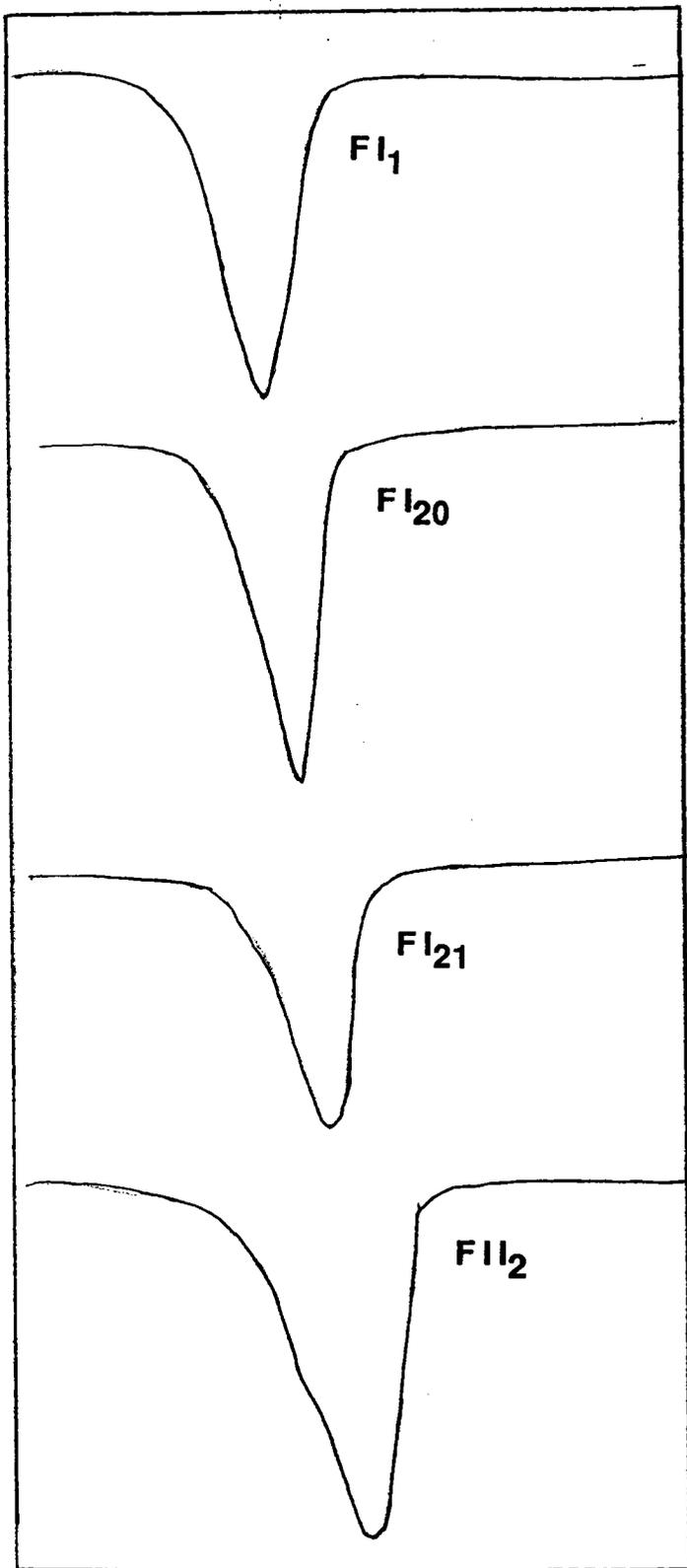


FIGURE 68 : Thermogrammes de l'ATG des sous fractions d'extrographie du brai B1.

SOUS FRACTION	RESIDU A 950°C	PICS OBTENUS			
FI 1	3,8	351			
FI 11	11	440			
FI 20	13,7	391			
FI 21	10,5	418			
FII 2	33	488			
FII 12	58,1	169	284	459	
FIII 2	54	170	264	409	
FV 3	84,6	195	282	408	468

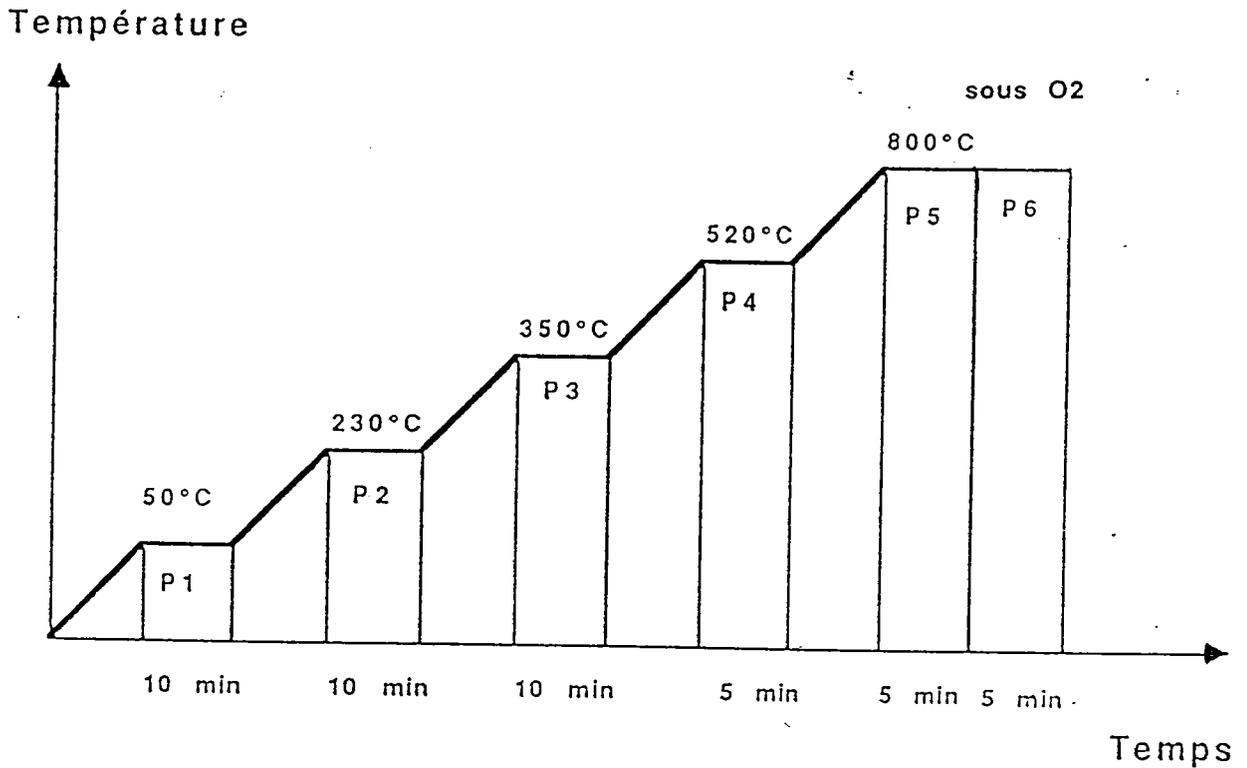
TABLEAU 80 : Résultats des ATG des sous fractions du brai B1.

On constate pour les sous fractions de FI qu'il n'y a qu'un seul pic sur le thermogramme, que le pourcentage de masse résiduelle à 950°C augmente régulièrement en fonction des sous fractions tout comme la température Td du maximum de perte de poids. Ceci semble montrer que les structures des composés élués sont de plus en plus lourdes et confirme donc les résultats obtenus par CC/MS (chapitre II). Il n'y a pas de décomposition de cette fraction qui distille normalement.

Pour la fraction FII₂ il y a une très nette augmentation de la masse résiduelle à 950°C. Le thermogramme de la fraction FII₂ s'apparente aux thermogrammes des sous-fractions de la F_I au niveau de la dérivée dm/dt car il n'y a qu'un seul pic. Ceci signifie que les composés de ces sous-fractions distillent apparemment sans décomposition thermique.

Par contre pour la fraction FII_{1 2}, un fort pourcentage de masse résiduelle est remarqué (53%) et surtout deux épaulements à 169°C et 284°C. Si ces pics peuvent être attribués à du solvant d'éluion résiduel (ici du chloroforme), Cela nous semble fort peu probable car la RMN¹H des fractions séchées jusqu'à poids constant ne montre pas de trace de solvant. La fraction FIII₂ présente une masse résiduelle de 54%, il n'y a pas d'augmentation nette par rapport à FII_{1 2}. Par contre on note une évolution de la température Td (264°C) et des épaulements à 170°C et 409°C. Des réactions de craquage thermique interviennent probablement ici, ce qui est prévisible (nous le constatons aussi par Analyse Pyro

ANALYSE PYRO OXYDANTE



- P1 : palier 50°C : déshydratation de l'échantillon
- P2 : palier 230°C: produits distillants < 500°C
- P3 : palier 350°C: produits distillant de 500°C à 650°C
- P4 : palier 520°C: produits distillants > 650°C
- P5 : palier 800°C: combustion du résidu

FIGURE 69 : Loi de chauffe de l'APO.

Oxydante).

La sous-fraction FV_3 a une masse résiduelle à 950°C très importante (86%), cette sous-fraction est très lourde et contient peu de composés volatils. Les 4 pics à 195°C, 282°C, 408°C et 468°C atteste que cette sous-fraction est très peu stable thermiquement.

C) L'ANALYSE PYRO OXYDANTE DES BRAIS (B1 A B6) ET DES FRACTIONS D'EXTROGRAPHIE DU BRAI B1

Rappelons brièvement que l'APO, technique dérivée de l'analyse thermogravimétrique présente par rapport à cette dernière plusieurs avantages :

- la possibilité d'analyse C, H, N, S des matières volatiles et des résidus;
- une grande souplesse dans les lois de chauffe pour adapter l'analyse aux produits étudiés.

Plusieurs publications récentes ont montré que cette technique est particulièrement intéressante pour l'étude des produits lourds pétroliers^(7, 58). La nacelle contenant 10mg d'échantillon sous débit constant d'hélium subit une montée en température. Dans cette étude nous avons utilisé la loi de chauffe décrite sur la figure 69. L'analyse fournit les résultats suivants :

Palier P1 : 50°C déshydratation de l'échantillon

Palier P2 : 230°C produits distillants < 500°C

Palier P3 : 350°C produits distillants de 500°C à 650°C

Palier P4 : 520°C produits distillants > 650°C

Palier P5 : 800°C et Palier P6 : 800°C combustion du résidu.

La présence éventuelle d'un résidu imbrulé est vérifiée par pesée après refroidissement. Il faut souligner que dans la phase P4 l'échantillon distille toujours mais du cracking thermique intervient.

L'origine des produits volatils est donnée également (attribution d'après la littérature). Le schéma du pyro analyseur est fourni en annexe 7.

1) APO DES BRAIS

Les résultats des analyses sont rassemblées sur le tableau 81.

		P1	P2	P3	P4	P5	P6
B1	% C	0,39	34,46	27,51	7,73	2,65	27,33
	% H	2,86	40,89	29,69	8,94	11,79	6
	H/C	4,65	0,79	0,72	0,77	2,99	0,14
B2	% C	0,34	37,53	19,72	9,7	2,57	30,24
	% H	1,94	48,47	20,4	10,4	12,2	6,71
	H/C	3,8	0,88	0,71	0,73	3,23	0,15
B3	% C	0,6	4,4	32,5	27	3,3	32,1
	% H	1,6	6,1	43,2	37,2	7,8	4
	H/C	3,4	1,7	1,7	1,7	2,9	0,2
B4	% C	0,4	2,1	26	26,6	3,8	41,2
	% H	2,6	2,7	38,2	41	11,9	3,7
	H/C	7,6	1,5	1,6	1,7	3,5	0,1
B5	% C	0,7	0,7	6,1	44,3	4,1	44,1
	% H	2,8	1,3	8,4	70,1	12	5,4
	H/C	4,7	2,3	1,5	1,8	3,2	0,1
B6	% C	0,4	39,6	43,7	5,7	1,7	9,2
	% H	1,5	43,5	43,9	5,7	4	1,5
	H/C	3,3	0,9	0,9	0,9	2	0,1

TABLEAU 81: Résultats des Analyses Pyro oxydante des brais B1 à B6.

Nous n'avons pas déterminé, dans ce cas les teneurs en soufre, oxygène et azote ou autres éléments, données à priori intéressantes pour les dérivés solides carbonés.

1. 1. Comparaison B1 - B2

B2 a un pourcentage de carbone dans les paliers P2 et P6 plus important que B1. Ces constatations sont en accord avec les conclusions du chapitre II (notamment l'extrographie). Le brai B2 est constitué de structures chimiques plus légères (% C dans P2 et FI d'extrographie important) et de structures chimiques plus lourdes (% C dans P6 et Résidu d'extrographie plus important) que le brai B1.

1. 2. Comparaison des résidus pétroliers B3 à B6

Les résidus B4 et B5 présentent plus de 40% de résidu fortement carboné ($H/C = 0,1$). L'échantillon B3 (32,1% de résidu) diffère nettement de B6 (9,2% de résidu). Ce dernier produit distille pratiquement en dessous de 350°C dans les conditions de l'APO (650°C, sous la pression atmosphérique). La différence de comportement des échantillons se retrouve dans les proportions de fractions volatiles. Le produit B6 est nettement plus "léger" que les trois autres échantillons : P2 = 40% et P3 = 44%. Ce dernier point confirme les analyses précédemment réalisées (chapitre II).

Les résidus B3 et B4 (d'origine similaire) présentent un comportement proche. Le soufflage (produit B4) augmente le pourcentage de résidu. Ceci peut être vraisemblablement attribué à des réactions d'oxydation pontantes (déjà signalée).

Le produit B5 est le produit le plus "lourd". Ceci se remarque par un résidu le plus important et des fractions volatiles (P1, P2 et P3) sans craquage les plus faibles.

L'étude des rapports H/C des différentes fractions conduit aux remarques suivantes :

- le produit B6 présente des rapport H/C faibles pour toutes ses fractions (P2, P3 et P4), $H/C=0,9$, comparativement aux autres produits (1,5 - 2,3 dans ce cas).

- les fractions P5 présentent des rapports H/C forts (2 à 4,1) vraisemblablement due à des réactivités de craquage conduisant à la formation d'hydrogène, de CO et d'hydrocarbures légers CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆ etc...

- Comparaison des résultats avec les autres analyses

Les résultats sont cohérents avec les résultats de la détermination de masses moyennes en nombre:

$$B6 < B3 < B4 < B5$$

Les produits B6 (léger) et B5 (lourd) sont nettement différenciés de B3 et B4. Le produit B4 est plus lourd que le B3. Ceci est du au soufflage.

- Comparaison avec le fractionnement obtenu par extrographie

Comme précédemment, les produits B5 et B6 présentent des comportements extrêmes.

- B6 : (55-56%) de fractions légères FI. La fraction aromatique FII est la plus faible.

- B5 : FI est la plus faible, alors que FII est la plus forte (>70%).

- B3 et B4, comme il était prévisible, présentent des résultats analogues. B4 a une proportion de FII, plus importante que B3, conséquence des traitements subis.

Nous pouvons constater que la proportion de résidus carbonés est liée au pourcentage de fraction FII d'extrographie. (figure 70). Par contre les proportions en FIV, dérivés polyfonctionnels, sont à peu près constantes (10-20%).

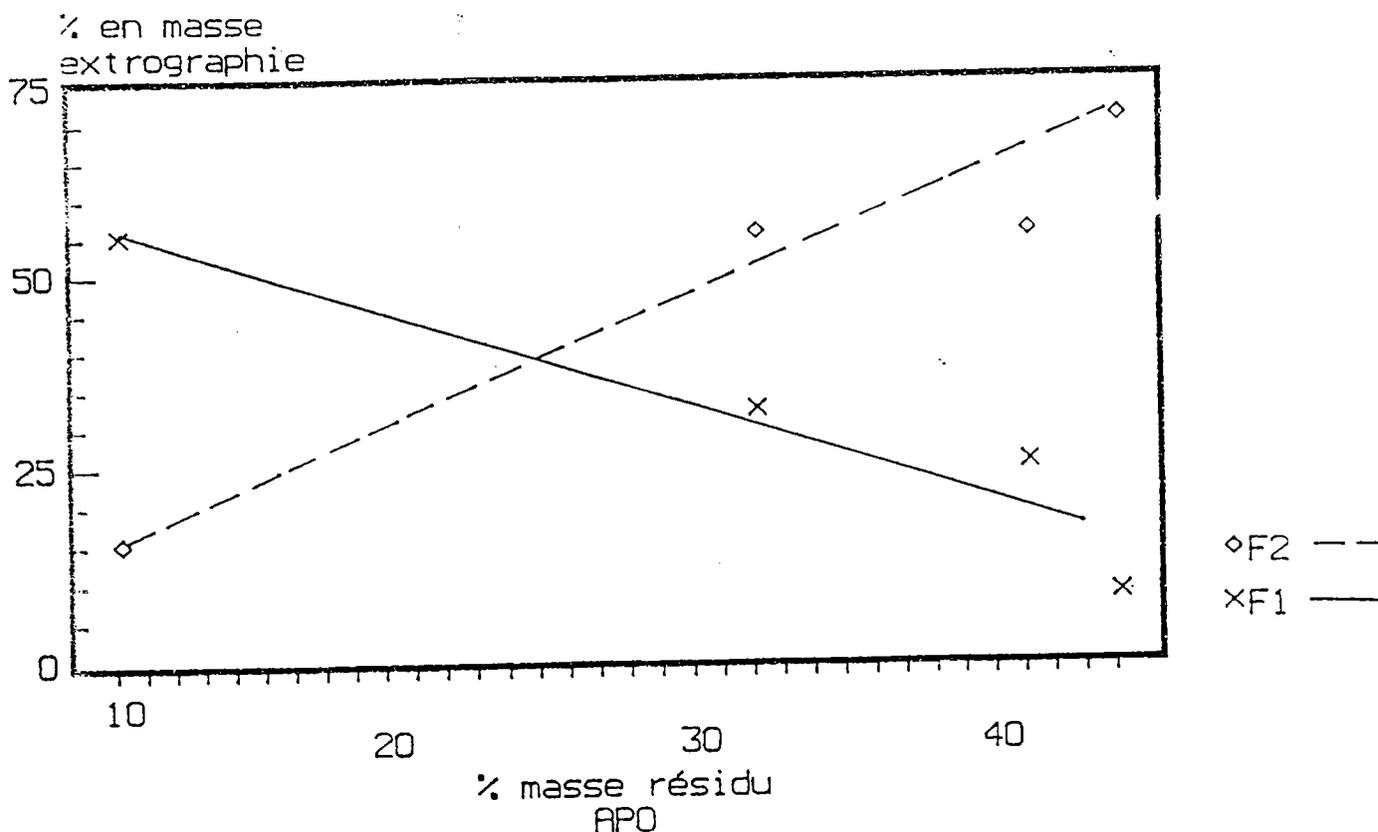


FIGURE 70 : Corrélation entre le pourcentage en masse de la fraction FII obtenue par extrographie et le pourcentage en masse de résidu obtenu par analyse pyrooxydative pour les quatre produits.

En résumé, les brais charbonniers B1 et B2 se caractérisent par :

- un important pourcentage de carbone dans P2 (> 34 %);
- des rapports H/C dans P2, P3 et P4 faibles (< 0,9) ;
- un faible pourcentage de carbone dans P4 (< 10 %);
- un pourcentage de carbone dans P6 < 30 % ;

les résidus pétroliers B3, B4 et B5 par :

- un faible pourcentage de carbone dans P2 (< 5 %);
- des rapports H/C dans P2, P3 et P4 importants (> 1,5) ;
- un important pourcentage de carbone dans P4 (> 26 %);
- un pourcentage de carbone dans P6 > 32 %.

Le résidu pétrolier B6 est particulier : les résultats sont proches de ceux des brais charbonniers B1 et B2 avec cependant un très faible pourcentage de carbone dans le palier P6.

2) APO DES FRACTIONS D'EXTROGRAPHIE

Les résultats des APO des fractions d'extrographie (conditions opératoires page 92) sont rassemblées sur le tableau 82.

BRAI B1		P 1	P 2	P 3	P 4	P 5	P 6
FI	% C	0,59	90,18	6,41	0,45	0,83	1,61
	% H	2	89,5	5,73	0,63	1,17	1,07
	H/C	2,58	0,75	0,68	1,07	1,07	0,51
FII	% C	0,3	18,04	43,28	14,48	2,45	21,6
	% H	1,87	20,86	46,29	15,28	10,77	5,19
	H/C	3,84	0,71	0,66	0,65	2,69	0,15
FIII	% C	0,87	22,73	40,47	6,31	2,55	27,15
	% H	7,4	31,43	38,84	7,02	9,21	6,21
	H/C	6,79	1,11	0,77	0,89	2,88	0,18
FIV	% C	0,16	3,96	18,25	20,7	4,09	52,99
	% H	1,14	12,84	22,61	24,18	26,05	13,63
	H/C	4,18	1,91	0,73	0,69	3,76	0,15

TABLEAU 82: Résultats des APO des fractions d'extrographie.

On constate une augmentation des pourcentage de carbone et d'hydrogène dans le palier P6 de FI à FIV (comme la masse résiduelle à 950°C obtenue par ATG). Ceci est un indice de l'augmentation de l'aromaticité des fractions (voir figure 71). La fraction FI est très volatile : 90% du carbone disparaît au cours du palier P2.

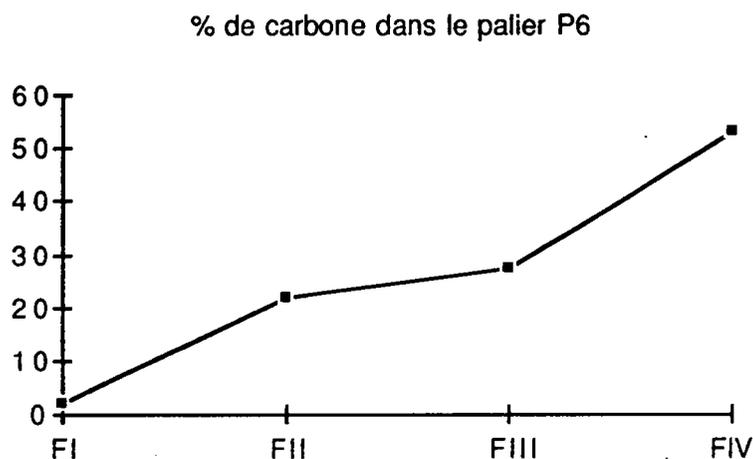


FIGURE 71 : Evolution du pourcentage de carbone dans le palier P6 de l'APO.

D) REACTIVITE THERMIQUE DES BRAIS B1 ET B2

La transformation d'un brai en coke solide est un processus thermique évoluant en plusieurs étapes. La mésophase peut être un stade transitoire de cette transformation. Les conditions et les caractéristiques de la mésophase dépendent de la réactivité du brai et des conditions de chauffage. Le chauffage d'un brai s'accompagne d'un accroissement de la teneur en insolubles dans le toluène et dans la quinoleine. L'anisotropie optique développée au cours de la mésophase donne une idée de l'aptitude à la graphitisation des résidus lourds. Le dégagement des gaz au cours de la phase de resolidification joue un rôle important dans l'organisation de la texture finale du coke. L'examen des évolutions des TI et QI ainsi que l'étude de la formation de mésophase par microscopie optique des brais B1 et B2 et de leurs fractions d'extrographie sont présentés dans ce paragraphe.

La carbonisation des brais B1, B2 et de leurs fractions d'extrographie a été réalisée en isotherme à 470°C (avec une montée en température de 4°C/minute). La réactivité thermique des brais B1 et B2 (c'est à dire l'évolution des insolubles dans le toluène et la quinolène) et les caractéristiques de la mésophase (étudiées par microscopie optique) sont rassemblés dans le tableau 83.

	RENDEMENT EN COKE	TI	DTI	QI	DQI	MESOPHASE
B1	72,40%	74,5	57,8	42	38,8	62,1
FI	38,50%	52	52	32,7	32,7	48,9
FII	68%	77,1	77,1	49,2	49,2	92
FIII	66,60%	46,3	46,3	31,9	31,9	nd
FIV	76,80%	70,4	70,4	40,3	40,3	nd
B2	65%	64,4	33,5	38,4	37,6	58

TABLEAU 83 : Résultats de la réactivité thermique et de la mésophase des brais B1 et B2.

Après 2 heures en isotherme à 470°C des teneurs similaires en QI formés au cours du traitement thermique (ΔQI) sont observés pour B1 et B2 (38-39%). Par contre dans les mêmes conditions ΔTI du brai B1 est supérieur de 25% à celui du brai B2, de même que la teneur en mésophase par microscopie optique est plus importante pour le brai B1 (62%) que pour le brai B2 (58%). Les évolutions de ΔTI et ΔQI en fonction de la durée de l'isotherme à 470°C sont présentés sur la figure 72.

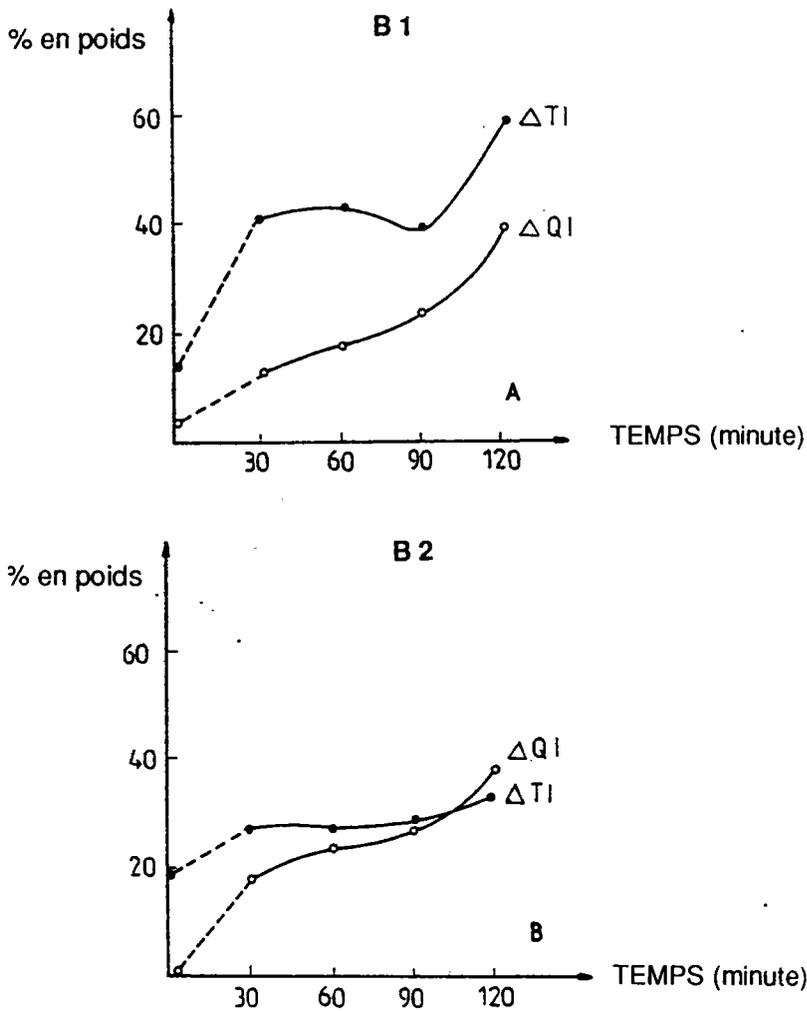


FIGURE 72 : Evolutions des ΔQI et ΔTI des brais B1 et B2 en fonction du temps (isotherme 470°C).

Ces courbes montrent la différence de réactivité thermique des brais B1 et B2. On constate pour le brai B2, un accroissement rapide de ΔQI au cours des premières minutes du traitement thermique suivi par une augmentation plus lente que dans le cas de B1. Après 1h30 à 470°C, la vitesse de formation des QI dépasse celle des TI, ce qui n'est pas le cas de B1 (on a toujours $\Delta QI < \Delta TI$).

La présence dans le brai B2 d'une importante quantité de composés de masses molaires élevées réactifs (voir chapitre II) entraîne sa faible stabilité thermique. Par contre les

composés de faible masse molaire (plus importants dans le brai B2) contribuent à diminuer la réactivité de ce brai lors d'un traitement thermique prolongé (importante fraction FI en extrographie qui joue un rôle donneur d'hydrogène stabilisant ainsi les radicaux libres formés au cours du traitement thermique). Ceci montre l'utilité des méthodes de fractionnement (ici l'extrographie) pour la prévision du comportement thermique des résidus, mais aussi l'influence de la composition chimique d'un résidu sur son comportement thermique. Ainsi B1 ayant une composition chimique centrée sur FII (par extrographie, aromatiques lourds) présente une réactivité thermique différente de B2.

E) CONCLUSIONS

Les comparaisons des résultats de l'ATG et de l'APO ont été publiés par nous dans les Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris. Nous avons à cette occasion comparé globalement l'ensemble des résultats obtenus. Nous fournissons donc dans la suite le texte de la publication et le tableau de correspondance de la dénomination des brais.

DENOMINATION DES BRAIS DANS LA PUBLICATION	CORRESPONDANCE AVEC LES BRAIS DE CE MEMOIRE
B1	B10
B2	B11
B3	B13
B4	B14
B5	B15
B6	B17
B7	B16
B8	B18
B9	B9

TABLEAU 84 : Correspondance entre la dénomination des résidus dans la publication qui suit et celle de ce mémoire.

Caractérisation de brais charbonniers et pétroliers par analyse thermogravimétrique et analyse pyrooxydative

Jean-Victor WEBER, Michel SWISTEK, Mohamed DARIF, Michel SCHNEIDER, Bernard FIXARI, Janina WOLSZCZAK et Jean-Claude LAUER

Résumé – Les méthodes thermiques d'analyse des brais charbonniers et pétroliers sont indispensables pour préciser le comportement thermique de ces produits dans les différents procédés de leur valorisation. Dans ce travail nous comparons les résultats de l'analyse thermogravimétrique et de l'analyse pyrooxydative pour neuf brais d'origines et de compositions différentes. Nous montrons que les résultats complémentaires obtenus par ces deux méthodes permettent de suivre l'évolution et la composition des produits issus de la pyrolyse. Les relations entre les propriétés physicochimiques des brais et celles des produits de la pyrolyse sont précisées.

Characterization of coal tar pitches and petroleum pitches by thermogravimetric analysis and oxidative pyroanalysis

Abstract – Thermal methods of analysis are useful techniques to specify the thermal behaviour of coal tar pitches and petroleum pitches in the different processes of their valorization. In this work, the results of both thermogravimetric analysis and oxidative pyroanalysis for nine pitches of various origins are discussed. We show that these complementary techniques provide the possibility to observe evolution and chemical composition of the products that resulted from pyrolysis. The relations between physico-chemical properties of pitches and by-products of pyrolysis are given.

Abridged English Version – Coal tar pitches have numerous industrial applications [1]. Amongst them are their use as binder or impregnating material in the manufacture of electrodes, as precursors of carbon fibers or as impregnating matter in carbon-carbon composites [2]. Pyrolysis of these pitches is the prerequisite step for any valorization processes. In that case, thermal methods of analysis give essential information about thermal behaviour of the pitches under study [4]. For example TGA is the classical method to characterize the impregnating coal tar pitches used in carbon-carbon composites [4]. In this work we report and compare the complementary results obtained by thermogravimetric analysis (TGA) and oxidative pyroanalysis (OPA) applied to nine pitches of various origins (low-temperature coal tar pitches: B1 to B4; high-temperature coal tar pitches: B5 to B7 and petroleum pitches: B8 and B9, for details see Table I). OPA affords accurate and quantitative analysis of coals as well as coal and petroleum derivatives under various conditions of temperature programming and nature of gaseous atmosphere ([10], [14], [15]). Results obtained by TGA lead to a clear partition between pitches according to their origin (and chemical composition) (see Figs. 1, 2 and 3):

– low-temperature coal tar pitches (B1 to B4): $0.87 < H/C < 1.11$; $0.04 < O/C < 0.08$; mass (%) of residues at 950°C between 12 and 22%;

– high-temperature coal tar pitches (B5 to B7): $0.54 < H/C < 0.61$; $O/C = 0.01$; mass (%) residues at 950°C between 36 and 45%;

– petroleum pitches (B8 and B9): $0.65 < H/C < 0.78$; $O/C = 0.01$; mass (%) of residues at 950°C between 15 and 28%.

Excellent correlations are found between the mass balance of residues at 950°C and hydrogen aromaticity factor (Fig. 2) or toluene insolubles (Fig. 3). These results are linked

Note présentée par Raymond DAUDEL.

to the chemical composition of pitches: high alkylation and high concentration of hydroxyaromatics for low-temperature pitches; low alkylation and high aromaticity for high-temperature pitches and an intermediate situation for petroleum pitches. By OPA, excellent correlations are obtained between H/C ratio of pitches and H/C of distillable (without cracking) products or their respective percentage by weight (see *Fig. 4*). The origin and the composition of the pitches are factors that prevail on volatile matters (H/C ratio for instance) or on their thermal behaviour.

LT-CTP (B1 to B4): H/C of tars (F1 + F2 OPA fractions) between 0.84 and 1.19.

HT-CTP (B5 to B7): H/C of tars between 0.64 and 0.70.

PP (B8 and B9): H/C of tars between 0.77 and 0.91. In conclusion we put forward that TGA and OPA are two complementary methods allowing study of the evolution (TGA) and the composition (OPA) of pyrolysis products of industrial pitches.

INTRODUCTION. — Les brais charbonniers définis comme les résidus de la distillation des goudrons de cokéfaction ont des utilisations industrielles variées, citons : leur emploi comme liant ou imprégnant dans la préparation d'électrodes [1]; de précurseurs de fibres de carbone [2] et leur utilisation dans les composites carbone-carbone [3]. Il est devenu courant de nommer brai des composés bitumineux d'origine charbonnière ou pétrolière pouvant être dans certaines applications des substituts des brais charbonniers. Le point commun de tous les procédés de valorisation des brais (graphitisation par exemple) est une étape de pyrolyse, dans ce cas les méthodes thermiques d'analyse sont utiles pour caractériser l'évolution de la masse en fonction de la température et certaines propriétés physicochimiques des produits issus des traitements thermiques. L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une méthode classique pour caractériser et choisir les brais d'imprégnation dans les composites carbone-carbone (4). Récemment les corrélations entre résultats de l'ATG de brais charbonniers et propriétés physiques et chimiques des produits solides de la pyrolyse (cokes et graphites) ont été précisées pour de nombreux brais ([5], [6]). L'ATG peut aussi être utilisée comme une méthode d'évaluation de la qualité de la séparation chromatographique de dérivés liquides des charbons [7]. Actuellement plusieurs méthodes d'analyses thermiques dérivées de l'ATG sont développées et adaptées à l'étude des charbons, des dérivés liquides lourds du charbon ou de résidus lourds de l'industrie pétrolière. Nous citerons les méthodes de couplage de l'ATG avec des techniques spectroscopiques (IRTF [8]), de spectrométrie de masse (Py-MS [9]) ou une méthode permettant de déterminer l'analyse élémentaire des produits issus des traitements thermiques, l'analyse pyrooxydante (APO) [10]. Dans ce travail nous comparons et discutons les résultats obtenus par ATG et APO pour neuf brais d'origines variées : brais charbonniers haute et basse température et brais pétroliers. Nous préciserons les relations entre quelques propriétés physicochimiques des brais de départ et celles des fractions volatiles et non volatiles obtenues lors des traitements thermiques. La réactivité thermique des brais étudiés sera discutée en fonction de leur origine.

DISCUSSION. — I. *Résultats de l'ATG.* — La température correspondant à la vitesse maximale de perte de masse (T_d) des charbons, déterminée par ATG, est corrélée avec le rang des charbons [11]. Nous n'observons pas de discrimination nette des brais selon ce critère (voir tableaux I et II). Cependant les brais haute température (HT) et les pétroliers (P) ont des T_d plus élevées que les brais basse température (BT). Le nombre restreint d'échantillons ne nous permet pas de généraliser ces observations. L'étude de

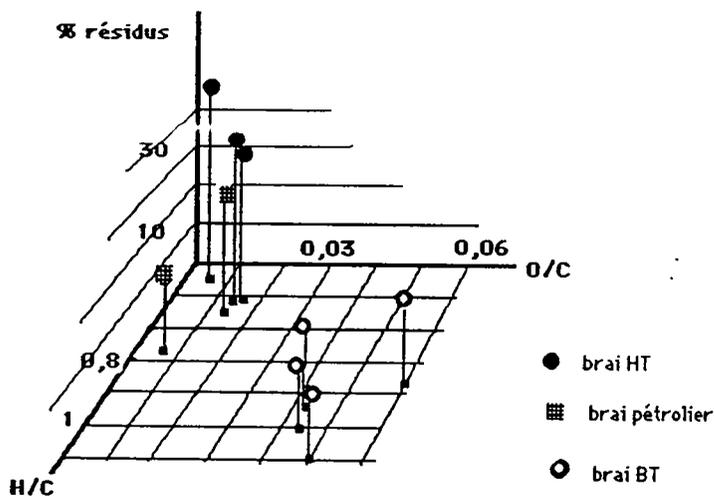


Fig. 1. - Variation du pourcentage de résidus d'ATG à 950°C en fonction des rapports H/C et O/C des brais de départ.

Fig. 1. - Evolution of amounts of non-volatile residues (by TGA) versus H/C and O/C of the pitches.

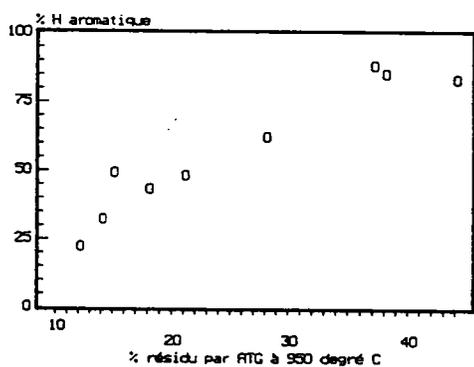


Fig. 2

Fig. 2. - Variation du pourcentage de résidus d'ATG en fonction du pourcentage d'hydrogène aromatique des brais. % H aromatique = 8.85 + 1.915 résidu; $R^2 = 0.90$.

Fig. 2. - Evolution of TGA residues versus hydrogen aromaticity. $H \text{ aromatic} = 8.85 + 1.915 \text{ residue}; R^2 = 0.90$.

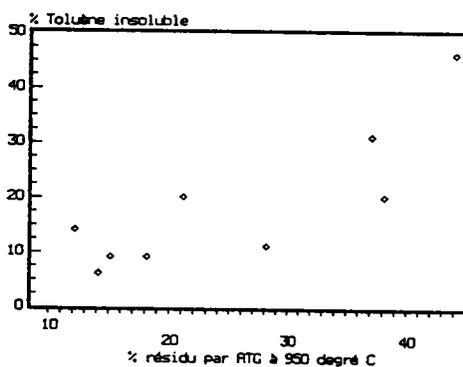


Fig. 3

Fig. 3. - Variation du pourcentage de résidus d'ATG à 950°C en fonction du pourcentage d'insoluble dans le toluène.

Fig. 3. - Evolution of amount of TGA residue versus toluene-insoluble component of pitch.

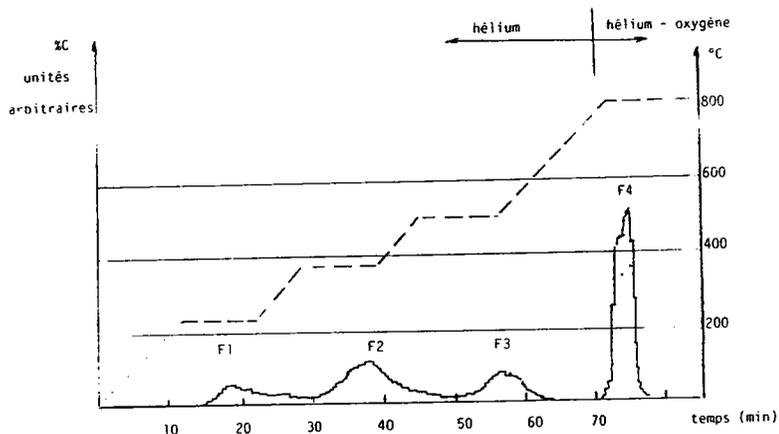


Fig. 4. — Spectre du carbone de l'analyse pyrooxydative et programme de température pour le brai B7.

Fig. 4. — Pitch B7: carbon spectrum and temperature profile by OPA.

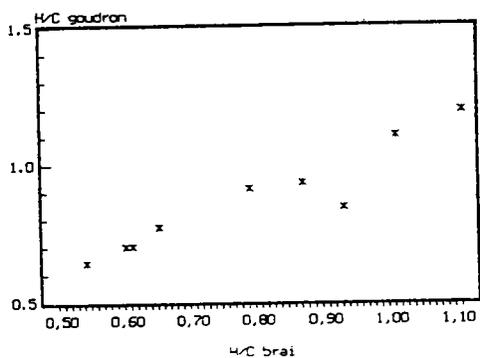


Fig. 5

Fig. 5. — Variation de H/C des goudrons en fonction des H/C des brais.

$$H/C \text{ goudron} = 0.1695 + 0.8798 H/C \text{ brai}; R^2 = 0.90.$$

Fig. 5. — Evolution of tar H/C versus pitches H C.

$$H/C \text{ tar} = 0.1695 + 0.8797 H/C \text{ pitch}; R^2 = 0.90.$$

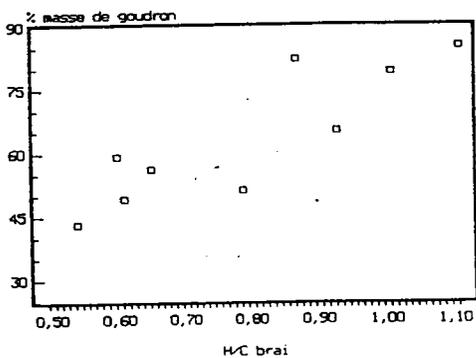


Fig. 6

Fig. 6. — Variation de la masse de goudrons en fonction des H/C des brais.

Fig. 6. — Evolution of amount of tar versus pitch H/C.

l'évolution du pourcentage en masse de résidus non volatils (par ATG) en fonction des rapports H/C et O/C des brais de départ (*fig. 1*) discrimine nettement ceux-ci selon leurs origines. :

– brais BT (B1 à B4) : $0,87 < H/C < 1,11$; $0,04 < O/C < 0,06$; résidus (%) à 950°C entre 12 et 22 %;

– brais HT (B5 à B7) : $0,54 < H/C < 0,61$; $O/C \approx 0,01$; résidus (%) à 950°C entre 36 et 45 %;

– brais pétroliers (B8 et B9) : $0,65 < H/C < 0,79$; $O/C = 0,01$; résidus (%) compris entre 15 et 28 %.

Il existe une bonne corrélation entre le facteur d'aromaticité en hydrogène (pourcentage d'hydrogène aromatique déterminé par RMN 1H) et le pourcentage en masse de résidus non volatils en ATG (*fig. 2*). Ceci s'explique par les différentes compositions chimiques des brais étudiés : masse moyenne en nombre plus faible, alkylation plus importante et plus fortes concentrations en composés hydroxyaromatiques pour les brais BT (B1 à B4) [12]. Les brais HT (B5 à B7), et spécialement celui mûré (ce brai contient de la mésophase) (B7) sont majoritairement composés d'hydrocarbures polycycliques aromatiques (HPA) [7], il semble probable qu'une partie non négligeable de ces produits polymérisent avant distillation [13]. La situation des brais pétroliers est intermédiaire. Les mêmes raisons peuvent être invoquées pour l'évolution des résidus non volatils à 950°C en fonction des insolubles dans le toluène des brais de départ (*fig. 3*).

II. *Résultats de l'analyse pyrooxydante (APO)*. – Les principes de l'APO et des exemples de son adaptation aux produits lourds charbonniers et pétroliers sont fournis dans [10], [14] et [15]. Rappelons brièvement que l'échantillon subit une montée en

TABLEAU I

Origine, analyse élémentaire et propriétés physicochimiques des brais étudiés.

Origin, elemental analysis and physico-chemical properties of studied pitches.

Brai	Origine	Analyse élémentaire (%)					H/C	O/C	ITc		
		C	H	N	O	S			Hard (%)	en poids	Mnf
B1	a 1	83,62	7,74	0,91	5,65	0,49	1,11	0,05	22,2	13,7	310
B2	a 1	85,32	7,22	1,18	5,07	0,92	1,01	0,04	32,0	6,0	380
B3	a 2	84,32	6,12	1,79	6,69	0,52	0,87	0,06	43,0	8,6	265
B4	a 2	84,97	6,57	1,76	5,87	0,49	0,93	0,05	48,0	20,0	460
B5	b	91,92	4,67	1,22	1,62	0,84	0,61	0,01	84,5	31,0	435
B6	b	91,11	4,59	0,83	1,92	0,31	0,60	0,01	88,0	22,0	315
B7	b	93,03	4,21	1,06	0,83	1,92	0,54	0,01	83,0	46,5	500
B8	c	92,16	6,07	0,48	1,32	0,30	0,79	0,01	49,0	9,0	510
B9	c	92,15	5,30	0,18	1,36	1,01	0,65	0,01	62,0	11,0	500

a 1 : brai de distillation issu de goudrons de pyrolyse basse température; a 2 : brai de condensation; b : brai issu de goudrons de pyrolyse haute température; c : brai pétrolier; d : pourcentage d'hydrogène aromatique déterminé par RMN du proton : $H_{ar} = H_{arom} / (H_{arom} + H_{aliphatique})$; e : pourcentage en masse d'insolubles dans le toluène; f : masse moyenne en nombre déterminée par osmométrie dans la pyridine à dilution infinie.

a 1 : low-temperature coal tar pitch; a 2 : condensation coal tar pitch; b : high-temperature coal tar pitch; c : petroleum pitch; d : percent of aromatic hydrogen determined by 1H NMR; e : mass percent of insolubles in toluene; f : mass average determined by VPO in pyridine.

TABLEAU II

Résultats de l'analyse thermogravimétrique des brais B1 à B9.
Results of the thermogravimetric analysis of studied pitches.

Brai	Td (°C) ^a	Résidu à 650°C ^b	Résidu à 950°C ^b
B1	346	13,8	12,1
B2	359	26,0	13,7
B3	393	24,9	17,6
B4	356	37,3	21,2
B5	386	43,0	37,5
B6	379	42,0	36,7
B7	416	53,0	44,4
B8	433	40,0	15,0
B9	473	42,2	27,6

a : température de vitesse maximale de perte de masse; b : pourcentage en masse.

a : temperature of maximum rate of weight loss; b : mass percent.

température avec analyse élémentaire en ligne des fractions distillées. En fin de manipulation le résidu est brûlé sous atmosphère oxydante. La figure 4 donne le spectre des évolutions en masse du carbone pour le brai B7 et le programme de température adopté. Il existe de bonnes corrélations entre les rapports H/C des brais et celui des goudrons de pyrolyse (définis comme distillant sans cracking [10]) ou le pourcentage en masse des goudrons (voir fig. 5 et 6). Les rapports H/C (distillables <650°C) sont ici encore fortement influencés par l'origine des produits de départ (tableau III) :

- brais BT : H/C des goudrons compris entre 0,84 et 1,19;
- brais HT : H/C des goudrons compris entre 0,64 et 0,70;
- brais pet. : H/C des goudrons compris entre 0,77 et 0,91.

Les brais HT peu alkylés présentent des distillats fortement aromatiques et peu alkylés (H/C faible) alors que les distillats des brais BT et les brais pétroliers ont des rapports H/C proches bien que les produits de départ soient très différents (voir tableau I).

III. *Comparaison des résultats-conclusions.* - Les deux méthodes thermiques d'analyse (ATG et APO) conduisent à des résultats cohérents. Ainsi les pourcentages en masse des résidus non distillables sont très proches quantitativement dans tous les cas (voir tableaux II et III). Il existe une excellente corrélation entre les pourcentages en masse des fractions non distillables sans cracking (F3 et F4 d'APO) et les pourcentages en masse résiduels à 650°C par ATG (voir tableaux II et III). Ces deux techniques sont donc complémentaires et permettent la prévision de l'évolution des pourcentages de goudrons (et des résidus) et leurs compositions. Les résultats obtenus conduisent à une nette partition des brais selon leurs origines. L'APO par sa flexibilité dans l'adaptation des programmes de chauffe semble être une méthode de choix pour la caractérisation des produits issus de la pyrolyse des brais.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. - Les origines, analyses élémentaires et quelques propriétés physicochimiques des brais étudiés (notés B1 à B9) sont rassemblées dans le tableau I. Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées entre 35 et 950°C sous atmosphère d'azote avec une vitesse de montée en température de 20°C.mn⁻¹. Les résultats ont été obtenus sur un appareil Mettler TA 3000 interfacé avec un microordinateur pour le stockage et le traitement des données. Quelques-unes des valeurs caractéristiques des ATG pour les neuf brais sont fournies dans le tableau II.

TABLEAU III

Résultats de l'analyse pyrooxydante. Pourcentage de carbone dans les différentes fractions F1 à F4 (et valeurs correspondantes de H/C).

Results of oxidative pyroanalysis. Carbon balance of fractions F1 to F4 (and corresponding H/C values).

Brai	F1		F2		F1+F2	F3		F4	
	% C	H/C	% C	H/C	H/C	% C	H/C	% C	H/C
B1	46,6	1,24	38,0	1,13	1,19	2,6	1,63	12,8	0,46
B2	45,3	1,12	33,9	1,07	1,10	3,8	1,45	17,0	0,53
B3	41,5	0,97	39,8	0,89	0,93	3,3	1,17	15,4	0,48
B4	22,8	0,84	42,4	0,84	0,84	6,4	1,32	28,4	0,46
B5	21,7	0,72	27,5	0,67	0,70	9,4	0,69	35,4	0,45
B6	29,2	0,79	30,1	0,61	0,70	5,7	0,73	35,0	0,40
B7	14,3	0,66	29	0,63	0,64	15,2	0,66	41,5	0,40
B8	20,4	0,94	30,6	0,89	0,91	15,8	1,04	33,2	0,49
B9	19,4	0,75	36,4	0,73	0,77	17,6	0,72	26,6	0,45

Le principe de l'analyse pyrooxydante (APO est décrit dans les références [11], [14] et [15]). Cette technique a été adaptée aux dérivés liquides du charbon et aux résidus de l'industrie pétrolière [11] et donne des résultats quantitatifs sur la distribution et la composition des produits issus de traitements thermiques. Appliquée à nos produits, l'APO conduit à la détermination des rapports H/C et des pourcentages en masse du carbone et de l'hydrogène des fractions obtenues selon la loi de chauffe (la figure 4 donne le spectre du carbone obtenu pour le brai B7 et le programme de température correspondant).

Loi de chauffe (produit sous hélium pour les fractions F1 à F3, puis sous hélium enrichi en oxygène pour F4) :

– fraction F1 : de la température ambiante à 230°C, avec une montée en température de 20°C.mn⁻¹ et palier de 10 mn. Phase de distillation-vaporisation des composés de point d'ébullition < 500°C sous pression normale;

– fraction F2 : de 230 à 360°C avec une vitesse de montée en température de 20°C.mn⁻¹ et un palier de 10 mn. Phase de distillation-vaporisation des composés à point d'ébullition < 650°C sous pression normale;

– fraction F3 : de 360 à 500°C à 20°C.mn⁻¹ et un palier de 10 mn puis refroidissement à 280°C. Phase de distillation-crackage;

– fraction F4 : de 500 à 800°C à 20°C.mn⁻¹. Combustion des résidus non volatiles organiques.

Note remise le 17 avril 1990, acceptée après révision le 18 septembre 1990.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. CHARETTE, J. FERLAND, D. KOCAEFE, P. COUDERC et J. L. SAINT-ROMAIN, *Fuel*, 69, 1990, p. 194-202.
- [2] J. JASTRZEBSKI et Z. J. STOMPEL, *Fuel*, 66, 1987, p. 1532-1535.
- [3] W. FRITZ, W. HUTTNER et G. HARTWIG, dans *Nonmetallic materials and composites at low temperature*, A. F. CLARCK, R. P. REED et G. HARTWIG éd., Plenum Press, New York, London, 1979.
- [4] I. CHARIT, H. HAREL, S. FISCHER et G. MAROM, *Thermochimica Acta*, 62, 1983, p. 237-248.
- [5] O. ABEL, R. ROSSE, K. BRATEK, H. LORSON et H. H. OELLERT, *Erdol und Kohle*, 41, 1988, p. 211-215.
- [6] M. H. WAGNER, H. JAGER, I. LETIZIA et G. WILHELMI, *Fuel*, 67, 1988, p. 792-797.

- [7] M. ALULA, D. CAGNIANT et J. C. LAUER, *Fuel*, 69, 1990, p. 177-182.
- [8] M. B. CERFONTAIN et J. A. MOULEIJN, dans *Advances in coal chemistry*, N. P. VASILAKOS éd., Theophrastus Publication S. A., Athens, 1988.
- [9] A. MARZEC et H. R. SCHULTEN, Preprints, Fuel Chemistry Division American Chem. Soc., 34 (3), 1989, p. 668-675.
- [10] B. FIXARI, P. LE PERCHEC et M. BIGOIS, *Fuel* (sous presse).
- [11] P. GHETTI, *Fuel*, 65, 1986, p. 636-639.
- [12] I. ZANELLA, J. V. WEBER, R. GRUBER et D. CAGNIANT, *Fuel Process. Techn.*, 20, 1988, p. 33-42.
- [13] I. C. LEWIS et T. EDSTROM, *J. Org. Chem.*, 28, (8), 1963, p. 2050-2057.
- [14] P. LE PERCHEC, M. THOMAS, B. FIXARI et M. BIGOIS, Preprints, Petroleum Chemistry Division American Chem. Soc., 34, (2), 1989, p. 261-267.
- [15] M. BIGOIS, C. NOVAT, P. LE PERCHEC et B. FIXARI, Brevet Européen 0269 511.

J.-V. W., M. S., M. D. et M. S. :

*Laboratoire de Chimie organique, Université de Metz,
Ile du Saulcy, 57045 Metz Cedex;*

B. F. : *Laboratoire des Matériaux organiques, C.N.R.S., B. P. n° 24, 69390 Vernaison;*

J. W. : *Institut of Energochemiistry and Physicochemistry of Sorbents,
Academy of Mining, Cracovie, Pologne;*

J.-C. L. : *Centre de Recherches de Lorraine, Orkem, 57612 Forbach.*

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 : I. CHARRIT, H. HARREL, S. FISCHER, G. MAROM, *Thermochimica Acta*, 62, 237, (1983).
- 2 : O. ABEL, R. ROSSE, K. BRATEK, H. LORSON, H. H. OELLERT, *Erdol und Kohle*, 41, 211, (1988).
- 3 : M. H. WAGNER, H. JAGER, I. LETIZIA, G. WILHEMI, *Fuel*, 67, 792, (1988).
- 4 : M. ALULA, D. CAGNIANT, J. C. LAUER, *Fuel*, 69, 177, (1990).
- 5 : M. B. CERFONTAIN, J. A. MOULEIJN, *Advances in Coal Chemistry*, N. P. VASILAKOS Ed., Theophrastus Publication S. A. ATHENES, (1988).
- 6 : A. MARZEC, H. R. SCHULTEN, *Preprints Fuel Chemistry Division, American Chem. Soc.*, 34(3), 668, (1989).
- 7 : P. LE PERCHEC, M. THOMAS, B. FIXARI, M. BIGOIS, *Preprints Petroleum Chemistry Division, American Chem. Soc.*, 34(2), 261, (1989).
- 8 : H. MARSH, R. MENENDEZ, *Fuel Proc. Techn. special issue*, 20, 269, (1988).
- 9 : G BATHIA, E. FITZER, D. KONMPALIK, *Proceed. Int. Conf. on Carbon, Bordeaux*, 330, (1984).
- 10 : G BATHIA, E. FITZER, D. KONMPALIK, *Carbon*, 24, 489, (1986).
- 11 : E. FITZER, K. I. HUTTINGER, H. TILLMAN, *11th biennial Conf. on Carbon*, 112 *Gotlinburg (Tennessee) Ed. Am. Carb. Comm.*
- 12 : A. OBERLIN, J. L. BOULMIER, M. WILEY, *In kerogen*, (B. DURAND, Ed.) 191, *technip. Paris*, (1980).
- 13 : A. OBERLIN, *Carbon*, 22, 521, (1984).
- 14 : A. OBERLIN, *In Chemistry and Physics of Carbon*, 22, 1, (1989).
- 15 : M. IHNATOWICZ, P. CHICHE, J. DEDUIT, S. PREGERMAIN, R. TOURNANT,

- Carbon, 4, 41 (1966).
- 16 : J. D. BROOKS, G. H. TAYLOR, Carbon, 4, 423, (1968).
- 17 : Thèse J. M. GUET Université d'ORLEANS (1983).
- 18 : J. D. BROOKS, G. H. TAYLOR, The formation of graphitizing carbons from the liquid phase, Carbon, 3, pp185 - 193.
- 19 : S. BONNAMY, Thèse de doctorat d'état, Université d'Orléans (1987).
- 20 : J. MAIRE, J. MERING, Graphitization of softs carbons, Chemistry and Physics of carbons, Vol 6 (P. L. WALKER, Jr. Ed.), DEKKER, NEW YORK, pp125 - 190.
- 21 : J. BRENASIN, Thèse de doctorat d'Etat, Université d'orléans.
- 22 : A. PACAULT, A. MARCHAND, H. GASPAROUX, S. FLANDROIS, J. L. ROUILLON, Etude cinétique de la graphitation, Journ. Chem. Phys. (N° special avril 1969), pp104 - 120.
- 23 : J. AYACHE, A. OBERLIN, M. INAGAKI, Carbon, sous presse.
- 24 : D. W. VAN KREVELEN, Coal, 313, Elsevier, Amsterdam (1961).
- 25 : R. LOISON, P. FOCH, A. BOYER, "Le coke", Ed. DUNOD, (1970).
- 26 : M. VILLEY, Thèse de doctorat d'état, Université d'Orléans (1979).
- 27 : G. A. GARZA, Thèse de doctorat d'état, Université d'Orléans (1982).
- 28 : X. BOURRAT, Thèse de 3^{ème} cycle, Université d'Orléans (1982).
- 29 : D. O. RESTER, C. R. ROWE, Carbon, 12, 218.
- 30 : I. MOCHIDA, S. I. INOVE, K. MAEDA, K. TAKESHITA, Carbon, 15, 9, (1977).
- 31 : E. FITZER, K. J. HUTTINGER, H. TILLMANS, Int. Conf. on Carbon, Gatlinburg (Tennessee), (1973)
- 32 : S. OI, N. INISHI, Y. YAMADA, H. HONDA, Carbon, 16, 445, (1978).
- 33 : Y. YAMADA, N. OI, H. TSUTSURI, H. KITAJIMA, H. TSUCHITANI, H. KAKIJIMA, H. HONDA, Ext. Abs. of 12th Biennal Conf. on Carbon, Am. Carb. Soc. , Pittsburg, USA, 271, (1975).
- 34 : H. TILLMANS, G. PIETZKA, H. PAULS, Fuel, 57, 171, 1978).

- 35 : T. W. STADELHOFER, *Fuel*, 59, 360, (1980).
- 36 : P. CHICHE, J. DEDUIT, F. FISHER, *J. Chim. Phys.* (N° spécial avril), 28, 1969.
- 37 : I. C. LEWIS, L. S. SINGER, 10th Conf. on Carbon, 104, (1971).
- 38 : H. MARSH, *Int. Conf. on Carbon, Baden - Baden*, 76, 235, (1982).
- 39 : G. W. COLLET, B. RAND, *Fuel*, 57, 37, (1978).
- 40 : R. BALDHUN, E. FITZER, *Carbon*, 18, 155, (1980).
- 41 : G. BATHIA, R. K. AGGARWAL, S. S. CHARI, G. L. JAIN, *Carbon*, 15, 219, (1977).
- 42 : S. EVANS, H. MARSH, *Carbon*, 9, 733, (1971).
- 43 : H. HONDA, H. KIMURA, Y. SANADA, S. SUGAWARA, T. FURUTA, *Carbon*, 20, 79, (1982).
- 44 : S. CHWASTIAK, I. C. LEWIS, *Carbon*, 16, 156, (1978).
- 45 : B. S. RHEE, S. K. RYU, S. J. IN, Y. G. JO, C. J. KIM, 20th Int. Conf. on Carbon, Santa Barbara (USA), (1991).
- 46 : I. MOCHIDA, Y. TOMARI, K. MAEDA, K. TAKESHITA, *Fuel*, 54, 265, (1975).
- 47 : I. MOCHIDA, K. KUDO, K. TAKESHITA, R. TAKAHASHITA, Y. SUETSUGU, J. FURUMI, *Fuel*, 53, 253, (1974).
- 48 : L. REGGEL, R. RAYMOND, S. FRIEDMAN, R. A. FRIEDEL, J. WENDER, *Fuel*, 37, 126, (1958).
- 49 : F. J. NELLENSTEYN, *J. Inst. Petr.*, 14, 134, (1928).
- 50 : F. J. NELLENSTEYN, *Chem. Weekblad*, 36, 362, (1939).
- 51 : F. J. NELLENSTEYN, *Chem. Weekblad*, 224, 932, (1947).
- 52 : F. J. NELLENSTEYN, *Chem. Weekblad*, 224, 833, (1947).
- 53 : H. SACK, *C. R. Ac. Sci. Paris*, 222, 1495, (1940).
- 54 : H. SACK, *C. R. Ac. Sci. Paris*, 224, 932, (1947).
- 55 : H. SACK, *C. R. Ac. Sci. Paris*, 224, 833, (1947).
- 56 : A. P. ROUET, R. BOVAZIZ, "Analyse thermique" tome 1 et 2 Ed. GAUTHIER

VILLARS, (1972).

57 : M. ALULA, Thèse de l'Université de METZ, (1988).

58 : J. V. WEBER, M. SWISTEK, M. DARIF, M. SCHNEIDER, B. FIXARI, J.

WOLSZCZAK, J. C. LAUER, C. R. Ac. Sci. Paris, 311(2) 1171, (1990).

CHAPITRE IV

CARACTERISATION DES RESIDUS

A) INTRODUCTION

De nombreux efforts sont faits pour classer et caractériser les brais selon leurs origines et les traitements subis^(3, 8, 9). Dans ce but, on peut citer l'utilisation de techniques d'extraction sélective par divers solvants⁽⁸⁾, de chromatographie⁽³⁾, d'analyses thermiques⁽¹⁶⁾, ou des méthodes électrochimiques^(17, 18) pour l'estimation de la qualité commerciale des brais en fonction de leur valeur d'usage. Le comportement thermique des brais dans les différents procédés de valorisation est conditionné par les propriétés chimiques de leurs constituants. La caractérisation des brais est donc essentielle pour l'étude de leur réactivité⁽⁹⁾.

L'objectif de ce chapitre est de caractériser les brais par un ensemble complet de paramètres descriptifs et de déterminer les variables susceptibles de préciser leurs origines et/ou les traitements subis. C'est pourquoi nous avons cherché à caractériser les brais par un ensemble de paramètres chimiques, spectroscopiques, chromatographiques, de réactivité thermique (ATG) etc...

Dans cette partie, quinze produits lourds industriels d'origines charbonnières et pétrolières ont été étudiés :

- des brais charbonniers BT (B10 à B12) et HT (B15 à B17);
- des brais de condensation issus de processus de gazéification du charbon (B13 et B14);
- des brais pétroliers (B18 à B20);
- des huiles anthracéniques et chryséniques (hydrogénées ou non (B21 à B24)).

Tous ces produits ont été caractérisés par résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone 13, par spectroscopie infra-rouge, par solubilisation sélective, par chromatographie liquide (méthode SARA et extrographie) et par analyse thermique (analyse

CHAPITRE IV : Caractérisation des résidus lourds

thermogravimétrique (ATG) et analyse pyro oxydante). L'ensemble des résultats analytiques obtenus a été traité par analyse en composantes principales, classification hiérarchique ascendante et régression linéaire multiple pas à pas afin d'évaluer les différentes informations apportées par ces méthodes d'analyses et de montrer qu'un petit nombre de paramètres expérimentaux est suffisant pour prévoir le comportement thermique de ces produits.

Nous nous sommes intéressés dans ce travail, plus particulièrement à deux types de méthodes d'analyses:

- les techniques chromatographiques qui permettent la séparation des échantillons en fractions de composition chimique définie, en quantités suffisantes pour permettre à la fois des analyses ultérieures (RMN, etc...) et des études de comportement thermique (voir chapitre III);
- les techniques d'analyses thermiques qui permettent d'accéder à la fois à des caractéristiques thermodynamiques (courbes de distillation simulée) et au comportement thermique.

B) FRACTIONNEMENT DES BRAIS PAR CHROMATOGRAPHIE

Dans cette étude des méthodes classiques ont été utilisées, largement développées dans les chapitres précédents.

1) ANALYSE EN SATURES, AROMATIQUES ET POLAIRES (SARA OU SAPA)

Cette technique, très généralement utilisée⁽²⁾ pour les produits dérivés du charbon ou du pétrole. Dans notre cas, il est intéressant de comparer la sélectivité du fractionnement en

CHAPITRE IV : Caractérisation des résidus lourds
 fonction du support utilisé (alumine ou silice) et de comparer les résultats obtenus avec ceux
 de l'extrographie. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 85.

Le mode opératoire est fourni en annexe 13.

BRAI	SARA sur silice				SARA sur alumine			
	S	A	P	R	S	A	P	R
B10	4	30	62,5	3,5	2,7	15,6	32,7	4,9
B11	12	23	46	19	2,6	17,5	34,6	4,5
B12	4	9	66	21	0	2,4	29,7	67,9
B13	2	60	9	28	1,2	18,3	43,6	3,7
B14	1	28,5	38	32,5	0	24,8	41,4	33,8
B15	5	55	10,5	29,5	0,4	37,2	20,8	41,6
B16	0,5	51	6	42,5	0,3	21,8	10	6,8
B17	3	60	9	28	0,1	29,3	18,5	5,2
B18	5	91	3	0	1	35,4	5,8	57,7
B19	27	71	2	0	0,6	39,8	21,8	37,8
B20	1,2	85	2	11	0,6	42,1	17,2	40,1
B21	24	58	10	8	2,1	69,1	16,9	11,8
B22	8	79	8	5	19,4	55,2	18,9	6
B23	27	66	4	3	3,9	61,7	9,8	24,6
B24	1	79	7	13	0,8	75,8	18,5	4,9

S: saturés A: aromatiques P: polaires R: résidu

TABLEAU 85 : Résultats pondéraux de la chromatographie SARA.

2) FRACTIONNEMENT PAR EXTROGRAPHIE

Le mode opératoire de l'extrographie des résidus B10 à B24 est celui du tableau 13. Les résultats sont donnés dans le tableau 86.

BRAI	EXTROGRAPHIE				
	FI	FII	FII	FIV	Rés.
B10	33	39	13	2	13
B11	30	41	16	5	8
B12	7	42	26	1	24
B13	30	43	17	3	7
B14	-	-	-	-	-
B15	-	-	-	-	-
B16	6	53	0,5	7	32,5
B17	23	46	2	6	22
B18	-	-	-	-	-
B19	70,8	16,3	5,6	4,9	2,4
B20	23	64	2	5	5
B21	80,2	8,9	5,3	1,4	4,2
B22	75	5,3	9	1,2	9,5
B23	78	6	12,5	0,3	3,1
B24	73,1	16,7	8,2	1	1,6

TABLEAU 86 : Résultats pondéraux des extrographies des résidus B10 à B24.

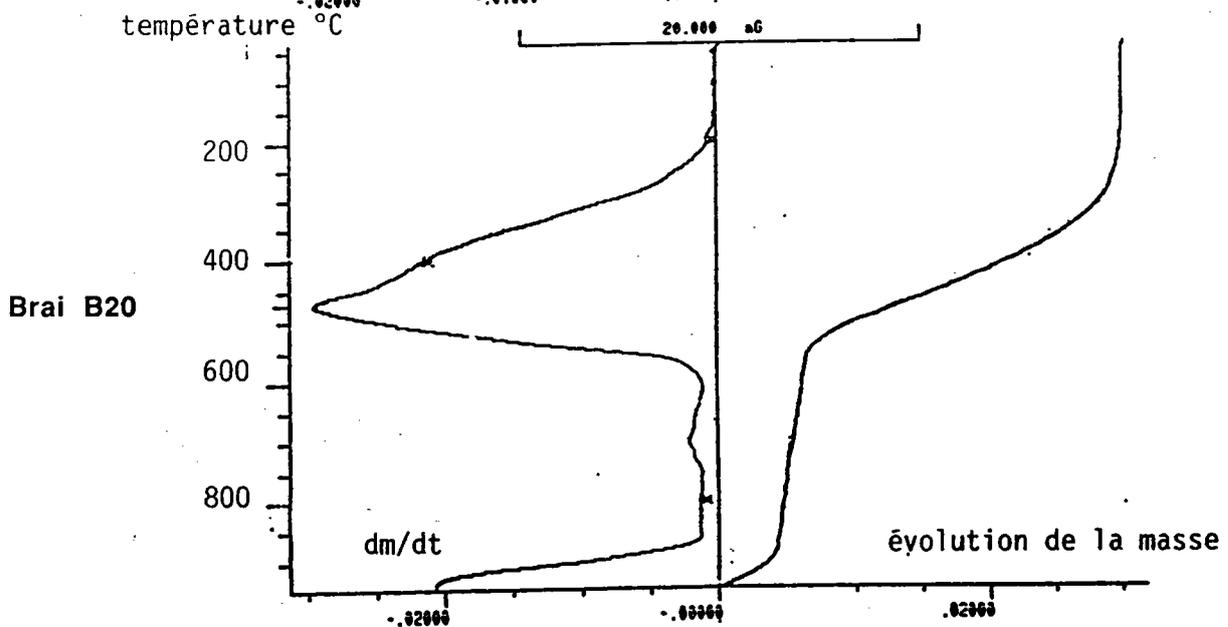
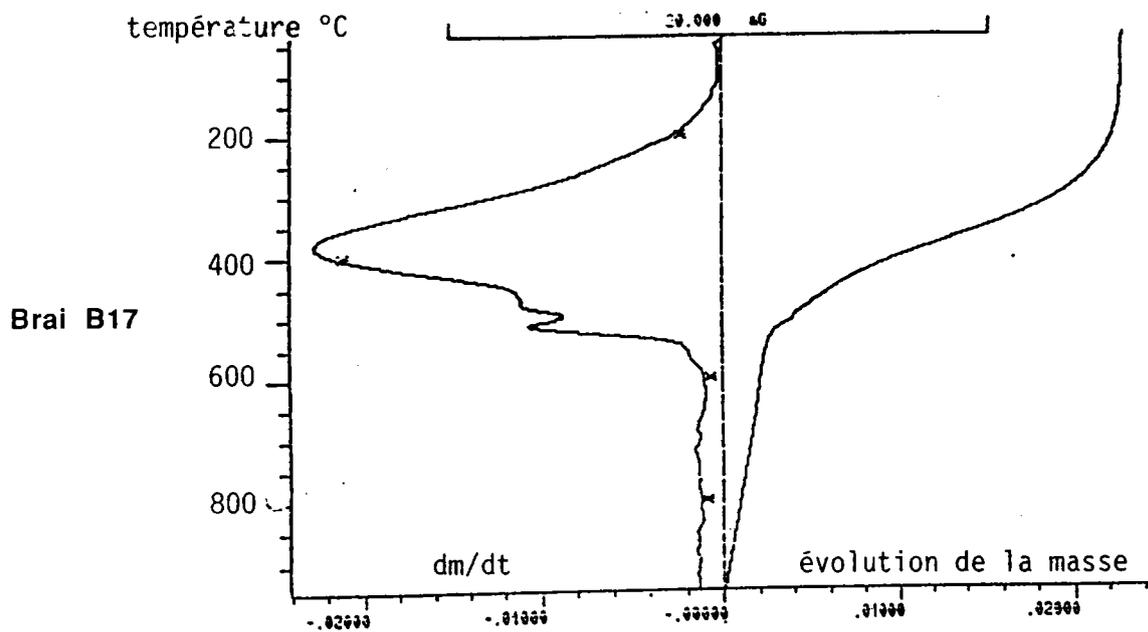
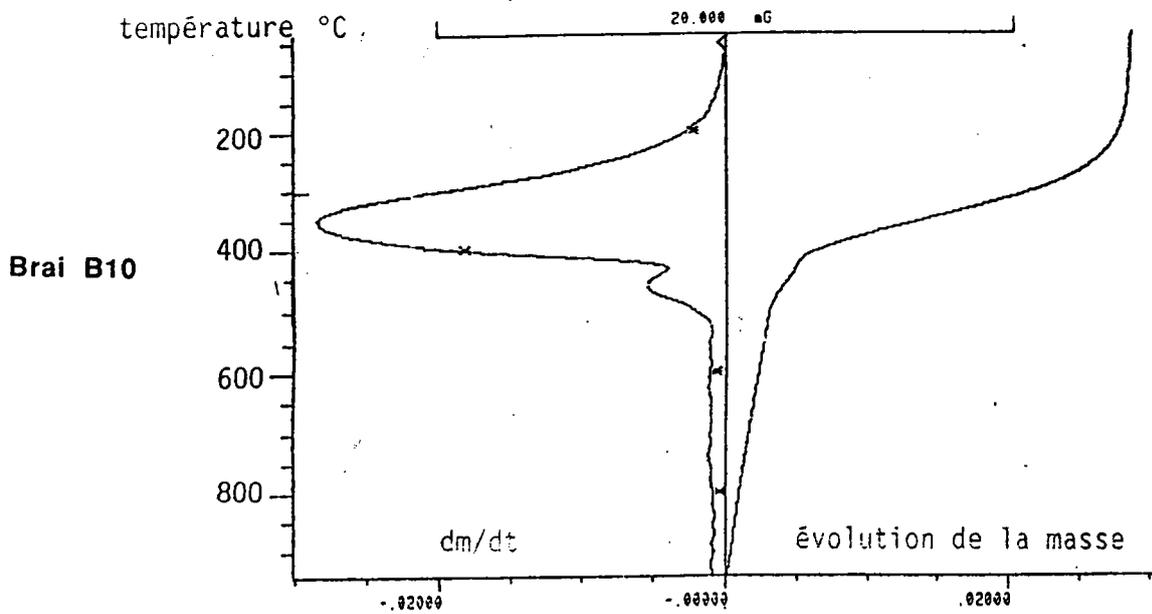


FIGURE 73 : Thermogrammes de l'ATG d'un brai BT (B10), d'un brai HT (B17) et d'un brai pétrolier (B20).

C) LES ANALYSES THERMIQUES ET SPECTROSCOPIQUES

1) L'ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG)

Les essais ont été réalisés sur un système de thermoanalyse METTLER TA 3000 constitué: de l'appareil de commande et d'exploitation; du TA-processeur et d'une série de cellules reliées à une imprimante.

Les mesures ont été effectuées de 35°C à 950°C sous atmosphère inerte d'azote, avec un gradient de 20°C/minute sur 10 à 20 mg d'échantillon. Le tableau 87 donne les résultats des pourcentages en poids restants à 350°C, 400°C, 450°C et 950°C. Les thermogrammes de pertes de poids d'un brai BT, HT et pétrolier sont donnés à titre d'exemple dans la figure 73.

BRAI	350°C	400°C	450°C	950°C
B10	60	36	25	12
B11	67	41	35	14
B12	61	53	48	21
B13	82	52	38	18
B14	81	58	45	21
B15	81	62	51	37
B16	93	85	70	44
B17	80	64	53	37
B18	78	70	52	15
B19	35	30	16	72
B20	93	83	66	28
B21	0	0	0	0
B22	0	0	0	0
B23	0	0	0	0
B24	0	0	0	0

TABEAU 87 : Résultats de l'analyse thermogravimétrique (pourcentages en poids restants) en fonction de la température.

2) L'ANALYSE PYRO OXYDANTE

Cette méthode développée par B. FIXARI a été initialement conçue pour étudier des produits pétroliers⁽⁵⁾. Dans ce travail nous avons cherché à étendre le domaine d'application de l'analyse pyro oxydante aux produits lourds charbonniers.

Le schéma ci-dessous donne l'évolution des températures en fonction du temps.

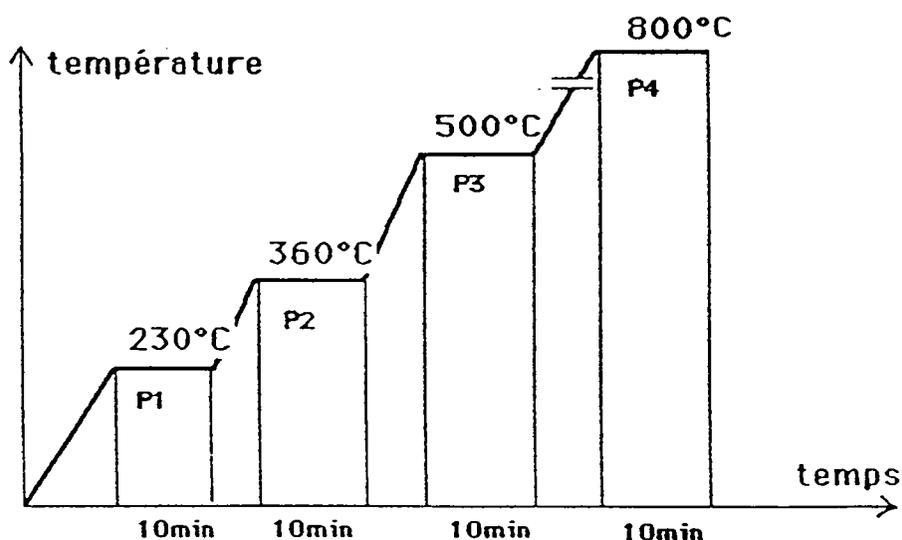


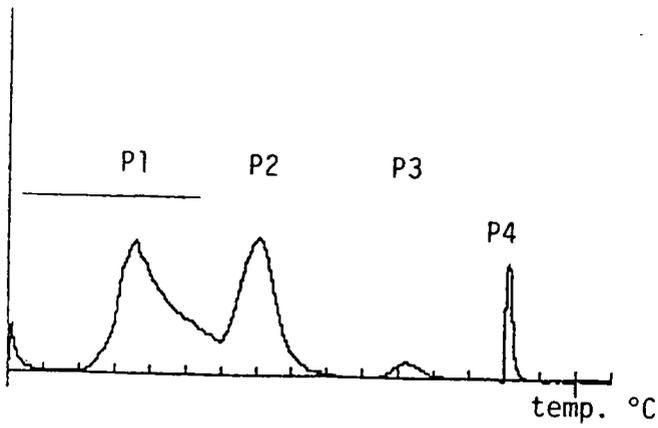
FIGURE 74 : Programme de température de l'analyse pyro oxydante.

L'analyse fournit les résultats suivants:

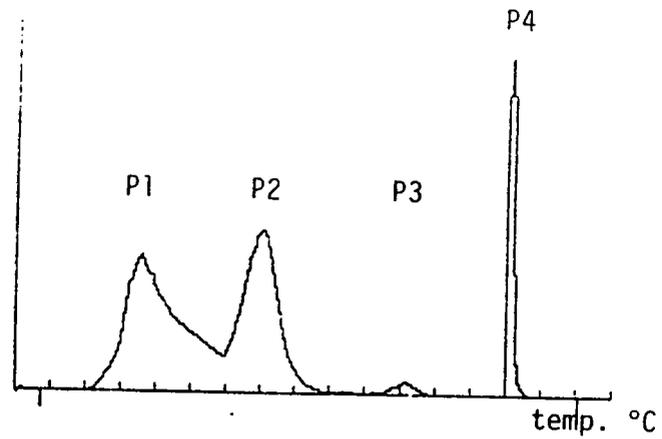
- palier 230°C: produits distillants < 500°C (P1);
- palier 360°C: produits distillants de 500°C à 650°C (P2);
- palier 500°C: produits de point d'ébullition > 650°C (P3);
- palier 800°C: combustion du résidu (P4).

Brai B10

Spectre de l'hydrogène

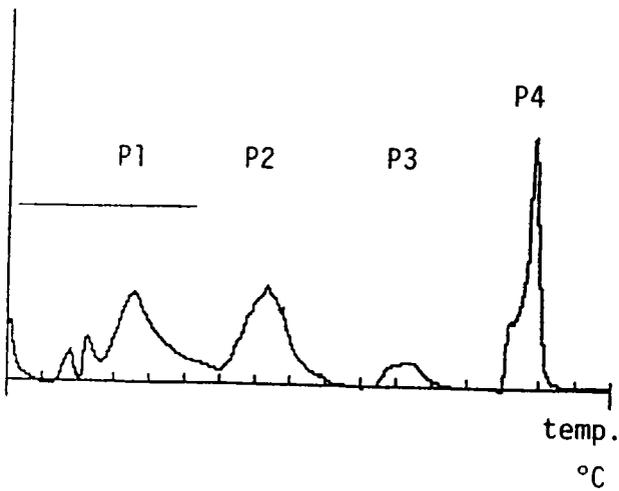


Spectre du carbone

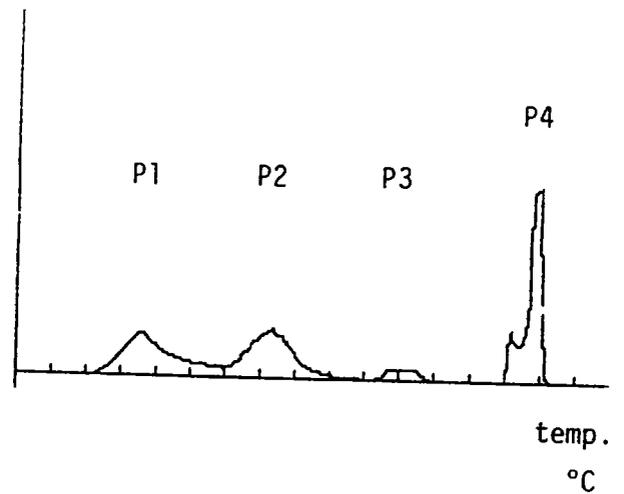


Brai B17

Spectre de l'hydrogène

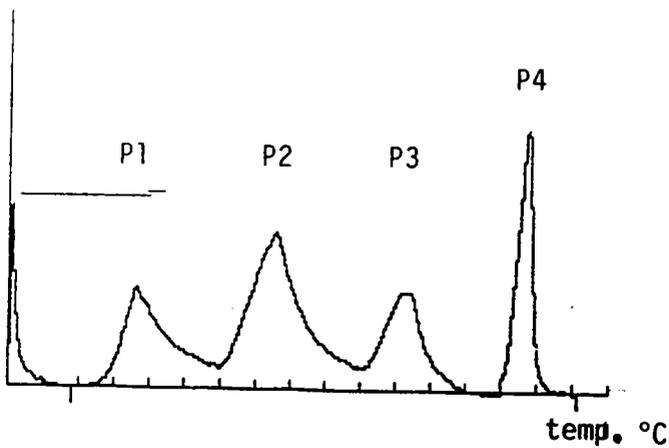


Spectre du carbone



Brai B20

Spectre de l'hydrogène



Spectre du carbone

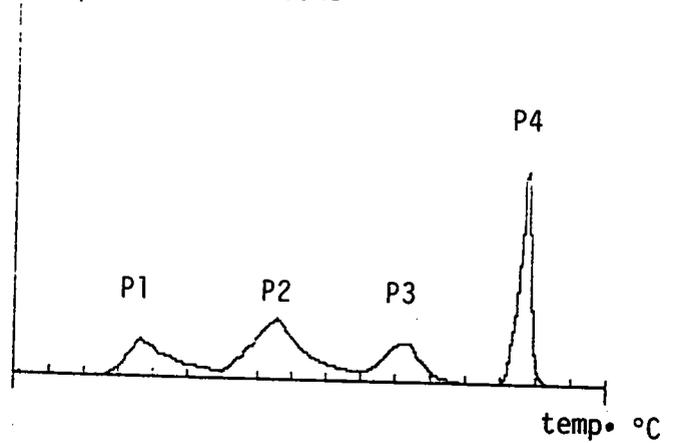


FIGURE 75 : Thermogrammes des APO d'un brai BT (B10), d'un brai HT (B17) et d'un brai pétrolier (B20).

La figure 75 fournit les résultats des APO de brais BT (B10), HT (B17) et pétrolier (B20).

La fraction P1 présente souvent deux pics en détection de l'hydrogène. Le premier correspond à des traces d'eau contenues dans l'échantillon (aucune détection de carbone n'y est associée). Il n'en est pas tenu compte dans les tableaux de résultats. Les pourcentages de carbone et d'hydrogène sont présentés pour chacune de ces fractions et correspondent à la répartition dans les fractions du poids total de l'élément dans l'échantillon. La répartition pondérale précise de chaque fraction ne peut être atteinte directement, en effet elle ne peut être que la somme des poids de tous les éléments (C, H, O, N, S, métaux) contenus dans la fraction de l'échantillon quittant la nacelle lors des différentes phases. Cependant pour des produits du type pétrole et charbon où le carbone et l'hydrogène sont les éléments prépondérants, une estimation raisonnable peut déjà être obtenue. Cela est évidemment affiné par la détection du soufre. L'oxygène qui est un élément important dans le charbon ne peut être détecté selon la même méthode car elle est actuellement basée sur la combustion des éléments. Néanmoins il serait possible de suivre l'émission d' H_2O , et de CO_2 lors des différentes phases en fermant l'arrivée d'oxygène dans les fours de combustion.

L'évolution du pourcentage en masse de carbone et du pourcentage en masse d'hydrogène dans P1, P2, P3 et P4 sont fournis ci-après (tableau 88).

BRAI	Palier 1		Palier 2		Palier 3		Palier 4	
	% C	% H	% C	% H	% C	% H	% C	% H
B10	46,6	52,2	38	38,6	2,6	3,8	12,8	5,4
B11	45,3	49,9	33,9	35,8	3,8	5,3	17	9
B12	30,1	40	20,8	26	2,4	10,2	46,7	23,8
B13	41,5	46,3	39,8	40,7	3,3	4,4	15,4	8,6
B14	22,8	24,3	42,4	47,1	6,4	11,1	28,4	17,5
B15	27,7	32,9	27,5	30,2	9,4	10,7	35,4	26,2
B16	14,3	17,5	29	33,7	15,2	18,2	41,5	30,4
B17	29,2	35,4	30,1	31,1	5,7	6,8	35	26,7
B18	20,4	24,2	30,6	34,4	15,8	20,8	33,2	20,5
B19	70	72,3	21,5	20,9	3,3	2,6	5,2	4,2
B20	19,4	22,1	36,4	40,8	17,6	18,7	26,6	18,4
B21	92,4	93,9	2,7	4,1	0,6	0,7	4,1	1,3
B22	97,5	98,2	1,2	1,3	0	0	1,3	0,5
B23	98,6	99,8	0,2	0,1	0,4	0,1	0,8	0,2
B24	94,2	95,9	2,3	2,1	0,6	0,1	2,8	1,2

TABLEAU 88 : Résultats des analyses pyro oxydante.

3) METHODES SPECTROSCOPIQUES ET ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES

Les tableaux de résultats des analyses et la description des méthodes utilisées sont fournis dans les tableaux 89, 90 et 91. Nous rappelons les caractéristiques déterminées:

Tableau 89 : analyse élémentaire (% C, % H, % N, % O, % S);

Tableau 90 : RMN ^{13}C (facteur d'aromaticité fa); RMN ^1H ($\text{H}\alpha$, $\text{H}\beta$, $\text{H}\gamma$, $\text{H}\alpha$);

Tableau 91 : IOH (indice d'hydroxyle; pourcentage en masse de fonction OH); toluène insoluble (TI); masse moyenne en nombre (Mn) et nombre donneur d'hydrogène (DA).

BRAI	% C	% H	% N	% O	% S	H/C
B10	83,6	7,7	0,9	5,7	0,5	1,1
B11	85,3	7,2	1,2	5,1	0,9	1
B12	77,1	10,9	0,8	7,8	1,7	1,7
B13	84,3	6,1	1,8	6,7	0,5	0,9
B14	85	6,6	1,8	5,9	0,5	0,9
B15	92	4,7	1,2	1,6	0,8	0,6
B16	93	4,2	1,1	0,8	0,6	0,6
B17	91	4,6	0,8	1,9	0,3	0,6
B18	92,2	6,1	0,5	1,3	0,3	0,8
B19	89,9	7,2	0,1	0,8	2,1	1
B20	91,4	5,6	0,2	2,3	1	0,7
B21	91	5,8	1	1,9	0,7	0,8
B22	90,6	7,2	0,8	1,4	0,1	1
B23	90,6	7,6	0,6	0,7	0,2	1
B24	92,4	5,5	1	0,4	0,8	0,7

TABLEAU 89 : Analyses élémentaires des brais.

BRAI	RMN 1H				RMN 13C
	H γ	H β	H α	Har	Fa
B10	9	34	29	22	0,66
B11	7	23	34	32	0,82
B12	4	18	38	34	0,8
B13	5	18	31	43	0,7
B14	5	16	32	48	0,7
B15	0	2	13	85	0,9
B16	1	5	11	83	0,86
B17	0	2	10	88	0,9
B18	3	16	34	49	0,88
B19	0	11	25	63	0,86
B20	1	6	29	62	0,85
B21	1	8	20	70	0,9
B22	8	20	29	44	0,84
B23	4	25	35	35	0,83
B24	1	1	13	85	0,96

TABLEAU 90 : Résultats de RMN ^{13}C (facteur d'aromaticité fa) et RMN ^1H (H α , H β , H γ , Har) des brais.

BRAI	Mn	TI	DA	IOH
B10	310	13,7	0	7,5
B11	380	6	1,6	3,9
B12	315	44	0	7,3
B13	265	9	0,3	3,9
B14	460	20	0,5	3,3
B15	435	31	1,8	0,4
B16	500	46	0,3	0,9
B17	315	22	1	0,9
B18	510	9	1,5	0,2
B19	250	0	0,8	0,3
B20	500	11	0,3	2,8
B21	205	0,5	0	2,3
B22	210	2	7,1	0,6
B23	225	0,1	6,7	0,4
B24	235	0,3	0	1,5

TABLEAU 91 : Résultats des propriétés physicochimiques des brais (IOH, TI, Mn et DA).

D) EVALUATION DES TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES BRAIS - DISCUSSION

1) CARACTERISATION DES BRAIS SELON LEURS ORIGINES - CORRELATION DES VARIABLES

Récemment plusieurs études ont montré que les propriétés physico-chimiques des brais d'électrodes étaient très bien corrélées avec les propriétés des électrodes⁽⁹⁾ ou que les propriétés spectroscopiques et chromatographiques des brais HT étaient liées aux propriétés cokéfiantes des pâtes à cokes: charbons-brais⁽¹⁰⁾.

La première étape de l'étude du comportement thermique des produits étudiés (d'origines variées) est donc :

- de déterminer les corrélations entre les différentes données descriptives;
- de mettre en évidence les variables les plus représentatives d'une classification selon l'origine des produits;
- d'évaluer les informations originales apportées par chacune des méthodes utilisées en insistant sur les méthodes thermiques et séparatives choisies.

C'est pourquoi nous avons choisi d'analyser l'ensemble des données (tableaux 85, 87, 88, 89, 90 et 91 par analyse en composantes principales (ACP) et classification hiérarchique ascendante suivant le moment d'ordre 2 (CHA)⁽¹¹⁾. Ces méthodes permettent de préciser la corrélation entre les différentes propriétés mesurées sans faire d'hypothèses préalables. L'ACP permet de réduire la dimension d'un tableau de données en minimisant et en quantifiant la perte d'information et conduit à une représentation en deux ou trois dimensions (axes principaux) de l'ensemble des individus étudiés^(3, 6). La CHA technique complémentaire de l'ACP, permet de regrouper les individus les plus proches.

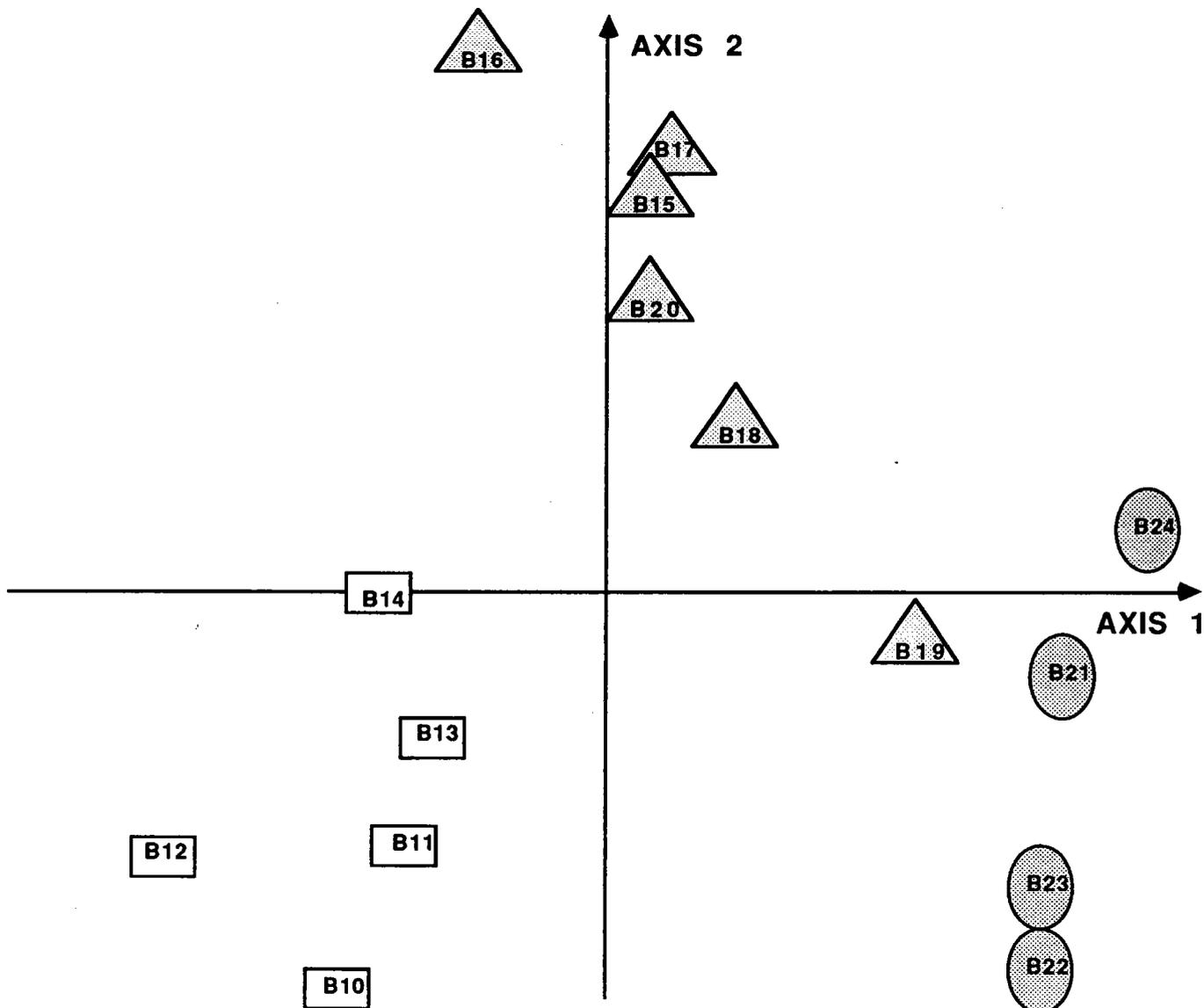
1. 1. Résultats de l'ACP

Pour cette analyse les quinze brais sont caractérisés chacun par quarante deux variables.

Les valeurs de ces variables sont fournies dans les tableaux 85 à 91.

La signification des axes principaux représentatifs de la distribution est obtenue grâce à l'examen des contributions des variables initiales à la définition de ces axes.

AXE I (36.8% de l'inertie) : quatorze des quarante deux variables étudiées contribuent à la définition de l'axe I ($R > 0,80$).



□ GROUPE 1 : Brais BT (de B10 à B14)

▲ GROUPE 2 : BRAIS HT ET PETROLIERS (de B15 à B20)

● GROUPE 3 : HUILES (de B21 à B24)

FIGURE 76 : Résultats de l'ACP du groupe de référence.

CHAPITRE IV : Caractérisation des résidus lourds

Ce sont les variables déduites de l'ATG, celles déduites de l'analyse pyro oxydante, Mn et le résidu de la SARA sur alumine. Nous reviendrons dans la suite sur les corrélations entre ces variables thermiques. Signalons que ces méthodes thermiques (ATG - pyroanalyse), employées seules, sont d'excellentes techniques pour discriminer les produits lourds étudiés⁽¹⁹⁾.

AXE II (26.9% de l'inertie) : il est défini par l'analyse élémentaire et les données déduites de la RMN 1H et 13C (8 variables contribuent à la définition de cet axe).

La projection plane à partir des deux axes principaux I et II représente 63% de l'information (variance) du tableau de données. L'examen du nuage des individus (figure 76) en projection sur le plan I, II fait ressortir une répartition opposant selon l'axe I les produits B12 à B15 aux autres.

L'axe II oppose B10 à B14 aux autres. Schématiquement les additifs peuvent donc être classés en 3 groupes:

- groupe 1: B10 à B14 () sur la figure 76) qui rassemble les brais charbonniers BT caractérisés par un faible facteur d'aromaticité et une substitution alkyle importante.

- groupe 2: B15 à B20 () qui rassemble les brais charbonniers HT et pétroliers caractérisés par leur aromaticité et leur faible alkylation.

- groupe 3: B21 à B24 () qui rassemble les coupes de distillation.

Cette étude généralise les résultats déjà fournis sur un nombre beaucoup plus réduit de variables ⁽¹³⁾. Les résultats très comparables obtenus dans les deux cas montrent:

- que les méthodes d'analyses thermiques sont corrélées avec les autres propriétés des produits lourds (nous reviendrons sur ce point);
- qu'il est possible de discriminer les produits selon leur origine ou éventuellement les

traitements subis à partir d'un nombre réduit de paramètres.

La méthode a été utilisée dans la copyrolyse avec du charbon de MERLEBACH (charbon adjuvé), pour prévoir la fluidité de la phase plastique et l'anisotropie des semi-cokes et cokes de pyrolyse des mélanges (3).

1. 2. Evaluation des techniques chromatographiques

Il existe de nombreuses techniques chromatographiques pour fractionner les brais (voir chapitre I). Les plus classiques sont: la méthode SARA(2) et l'extrographie(4). Une excellente revue récente rassemble les différentes procédures adoptées actuellement(14). Dans ce travail nous avons cherché à étudier les corrélations entre les résultats pondéraux de la méthode SARA (sur support alumine ou silice) et ceux de l'extrographie pour préciser si les résultats d'une méthode pouvaient être utilisés dans la prévision des résultats pondéraux des autres, autrement dit si les sélectivités des deux techniques sont comparables. L'étude par régression linéaire multiple pas à pas donne les résultats suivants:

- les résultats pondéraux des SARA (alumine et silice) et de l'extrographie ne sont que très faiblement corrélés. Il n'est donc pas possible de prévoir les résultats d'une technique à partir d'une autre. Ceci peut être la conséquence de propriétés spécifiques des méthodes de fractionnement et/ou la conséquence d'une grande hétérogénéité de la composition chimique de l'ensemble. Ce point reste à éclaircir.

- les meilleures corrélations multiples entre résultats pondéraux des SARA et de l'extrographie avec les résultats des analyses thermiques en utilisant 3 variables au maximum ont donnés les résultats suivants: (F partiel > 4 (12)) :

$$\text{SAI2O3} = 7,17 - 0,132 \text{ Fil}$$

$$(R = 0,50)$$

$$\text{AAI}_2\text{O}_3 = -40,7 + 1,19 \text{ FI} + 1,87 \text{ FII} - 1,47 \text{ P2\%H} \quad (\text{R} = 0,989)$$

$$\text{PAI}_2\text{O}_3 = 8,9 + 0,7 \text{ FIII} + 0,6 \text{ P2\%C} - 0,8 \text{ P3\%H} \quad (\text{R} = 0,942)$$

$$\text{RAI}_2\text{O}_3 = 68 - 0,9 \text{ FI} + \text{SSiO}_2 \quad (\text{R} = 0,965)$$

$$\text{SSiO}_2 = 20,9 - 0,4 \text{ FII} \quad (\text{R} = 0,689)$$

$$\text{ASiO}_2 = 13,7 + 1,3 \text{ AAI}_2\text{O}_3 + 0,4 \text{ ATG350} \quad (\text{R} = 0,859)$$

$$\text{PSiO}_2 = 92,5 + 2,4 \text{ FII} - 1,6 \text{ AAI}_2\text{O}_3 - 1,8 \text{ ATG350} \quad (\text{R} = 0,956)$$

$$\text{RSiO}_2 = 5 + 0,7 \text{ ATGRes} \quad (\text{R} = 0,814)$$

$$\text{FI} = 38,5 - 0,6 \text{ ATG400} + 0,4 \text{ ASiO}_2 + 0,6 \text{ SSiO}_2 \quad (\text{R} = 0,997)$$

$$\text{FII} = 97,6 - 0,9 \text{ P1\%H} - 0,4 \text{ RAI}_2\text{O}_3 \quad (\text{R} = 0,989)$$

$$\text{FIII} = 4,2 + 1,8 \text{ P3\%H} - 2,5 \text{ P3\%C} + 0,3 \text{ PAI}_2\text{O}_3 \quad (\text{R} = 0,913)$$

$$\text{FIV} = 1,4 + 0,2 \text{ ATGRes} - 0,1 \text{ TI} \quad (\text{R} = 0,874)$$

$$\text{Res} = 4,4 + 0,5 \text{ TI} - 0,3 \text{ ATG450} + 0,6 \text{ ATGRes} \quad (\text{R} = 0,979)$$

N.B. Les symboles utilisés sont explicités dans les tableaux 85 et 87 (SARA et ATG) et figure 75 (analyse pyro oxydante).

Une évaluation de chacune des techniques d'analyses employées (RMN 1H ou 13C, chromatographies, ATG) par CAH montre que les résultats de la SARA sur Al_2O_3 conduisent à un classement des brais similaire à celui proposé par ACP. **Ceci souligne l'utilité de cette méthode pour une caractérisation rapide des brais.** Ces résultats ont été récemment confirmés dans une étude critique et comparative des différentes méthodes chromatographiques de fractionnement des brais charbonniers⁽¹⁴⁾. Le dendogramme (figure 77) de la CHA des résultats de la SARA sur alumine montre le classement obtenu à partir de cette seule technique.

1. 3. Corrélations analyses thermiques - autres variables caractéristiques

L'utilisation originale de l'analyse pyro oxydante pour l'étude des brais charbonniers nous a conduit dans un premier temps à relier les résultats obtenus avec ceux plus classiques de l'ATG et des techniques chromatographiques. Les résultats des régressions linéaires multiples pas à pas sont fournis ci-dessous (F partiel > 4):

$$\text{ATG350} = 84,7 + 0,9 \text{ P2\%C} - 0,9 \text{ P1\%H} - 0,1 \text{ PSiO}_2 \quad (\text{R} = 0,997)$$

$$\text{ATG400} = 115,9 - 1,2 \text{ P1\%H} - 0,2 \text{ PSiO}_2 - 1,5 \text{ FIV} \quad (\text{R} = 0,998)$$

$$\text{ATG450} = 105,7 - 1,1 \text{ P1\%H} - 0,5 \text{ P2\%C} \quad (\text{R} = 0,994)$$

$$\text{ATGRes} = -2,2 + 1,1 \text{ P4\%H} + 1,7 \text{ FIV} \quad (\text{R} = 0,976)$$

$$\text{P1\%C} = 95,8 - \text{ATG400} - 0,2 \text{ PSiO}_2 \quad (\text{R} = 0,996)$$

$$\text{P1\%H} = 99 - 0,8 \text{ ATG400} - 0,2 \text{ PSiO}_2 - 1,4 \text{ FIV} \quad (\text{R} = 0,998)$$

$$\text{P2\%C} = -1 + 0,7 \text{ ATG 350} - 0,8 \text{ ATG450} + 0,3 \text{ FII} \quad (\text{R} = 0,995)$$

$$\text{P2\%H} = 2,3 + 0,6 \text{ ATG350} - 0,6 \text{ ATGRes} \quad (\text{R} = 0,989)$$

$$\text{P3\%C} = -16,4 + 0,1 \text{ Mn} + 0,1 \text{ ASiO}_2 \quad (\text{R} = 0,980)$$

$$\text{P3\%H} = -7 + 0,03 \text{ Mn} + 0,2 \text{ ATG450} - 0,1 \text{ ATG350} \quad (\text{R} = 0,978)$$

$$\text{P4\%C} = 3 + 0,4 \text{ TI} + 1,3 \text{ ATG450} - 0,8 \text{ ATG400} \quad (\text{R} = 0,985)$$

$$\text{P4\%H} = 0,5 + 0,5 \text{ ATGRes} + 0,2 \text{ TI} \quad (\text{R} = 0,979)$$

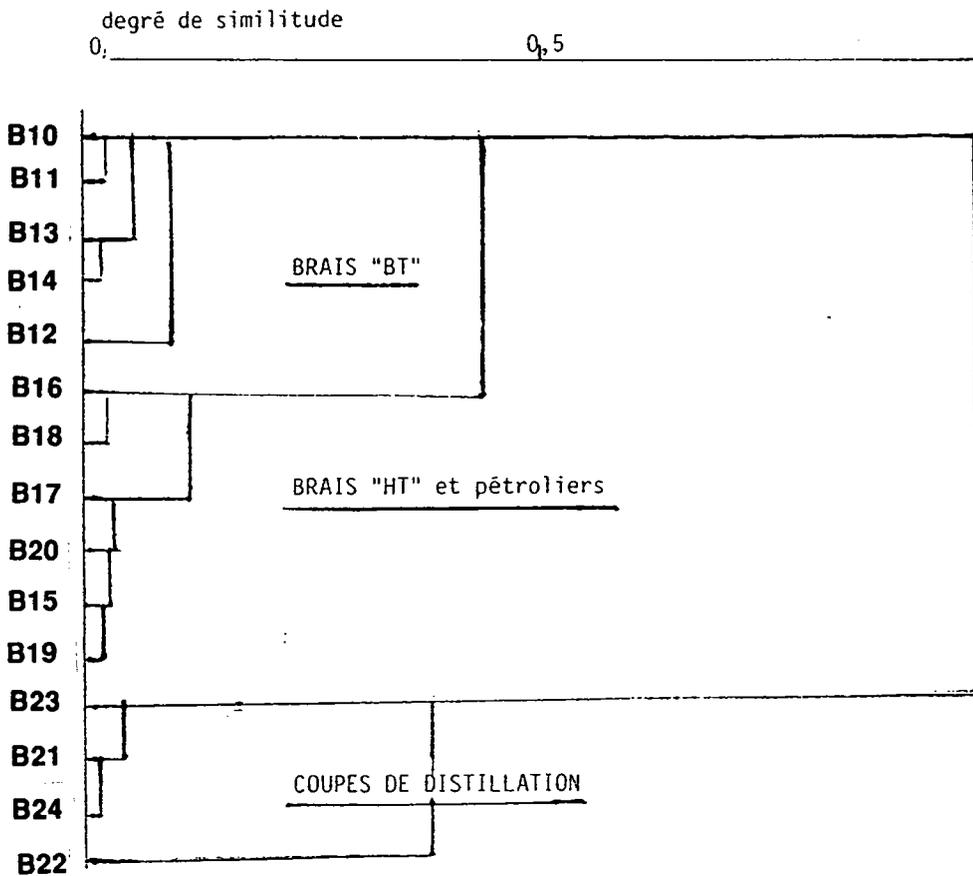


FIGURE 77 : Dendrogramme de la CHA des résultats de la SARA sur alumine

2) CONCLUSIONS

- A) L'analyse thermogravimétrique et l'analyse pyro oxydante sont très bien corrélés entre elles. L'analyse pyro oxydante présentant toutefois le grand avantage de fournir l'analyse élémentaire des volatiles ;
- B) Les résultats pondéraux de l'extrographie et des SARA ainsi que les SARA entre elles ne sont pas corrélés. Ceci justifie l'étude en cours sur la composition des différentes fractions pour préciser les propriétés spécifiques de chacune de ces techniques chromatographiques ;
- C) La SARA sur alumine est la méthode la plus simple pour déterminer l'origine d'un brai ;
- D) Les corrélations multiples, au vu de la relative hétérogénéité des produits, sont bonnes en

utilisant les trois variables les plus significatives ;

E) Nous montrons que l'origine de ces produits peut être déterminée à partir d'un nombre réduit de variables. Nous suggérons l'utilisation de la SARA sur alumine pour un fractionnement et un classement rapide des produits lourds.

Les corrélations entre les propriétés chimiques et physico-chimiques ont été précisées.

Les résultats de cette étude ont été appliqués avec succès à la prévision du pouvoir cokéfiant de ces produits lourds mélangés avec des charbons et à la texture optique des cokes de pyrolyse (cocarbonisation)⁽³⁾ et seront aussi appliqués dans le paragraphe suivant (l'approche globale).

E) L'APPROCHE GLOBALE

La détermination des relations entre la composition chimique et le comportement thermique des résidus lourds charbonniers et pétroliers est nécessaire pour trouver une utilisation industrielle de ces produits. Pour atteindre cet objectif plusieurs stratégies sont développées. En général, le résidu lourd est fractionné (par une méthode chromatographique ou une extraction au solvant ...) et l'analyse aussi complète que possible des fractions obtenues permet d'accéder à la composition chimique du produit. Le comportement thermique des fractions seules ou en mélange est étudiée pour préciser l'influence d'une fraction sur le comportement thermique du résidu lourd initial (chapitres II et III). Nous proposons une alternative à ces méthodes : l'approche globale, qui est basée sur l'étude multivariée d'un tableau de données. Dans cette méthodologie, 15 produits charbonniers et pétroliers (B10 à B24), caractérisés par des méthodes spectroscopiques, chromatographiques et physicochimiques classiques constituent le groupe de référence. Quatre résidus lourds pétroliers (B3 à B6), sont caractérisés par les mêmes méthodes, comparés et classés par rapport aux produits de l'ensemble de référence. Il est important de préciser que les caractéristiques des produits B3 à B6 ne sont pas utilisées pour la définition des axes factoriels de l'ACP. L'objectif de ce travail est donc de proposer une méthodologie générale permettant de suggérer de nouvelles voies de valorisation aux résidus lourds pétroliers :

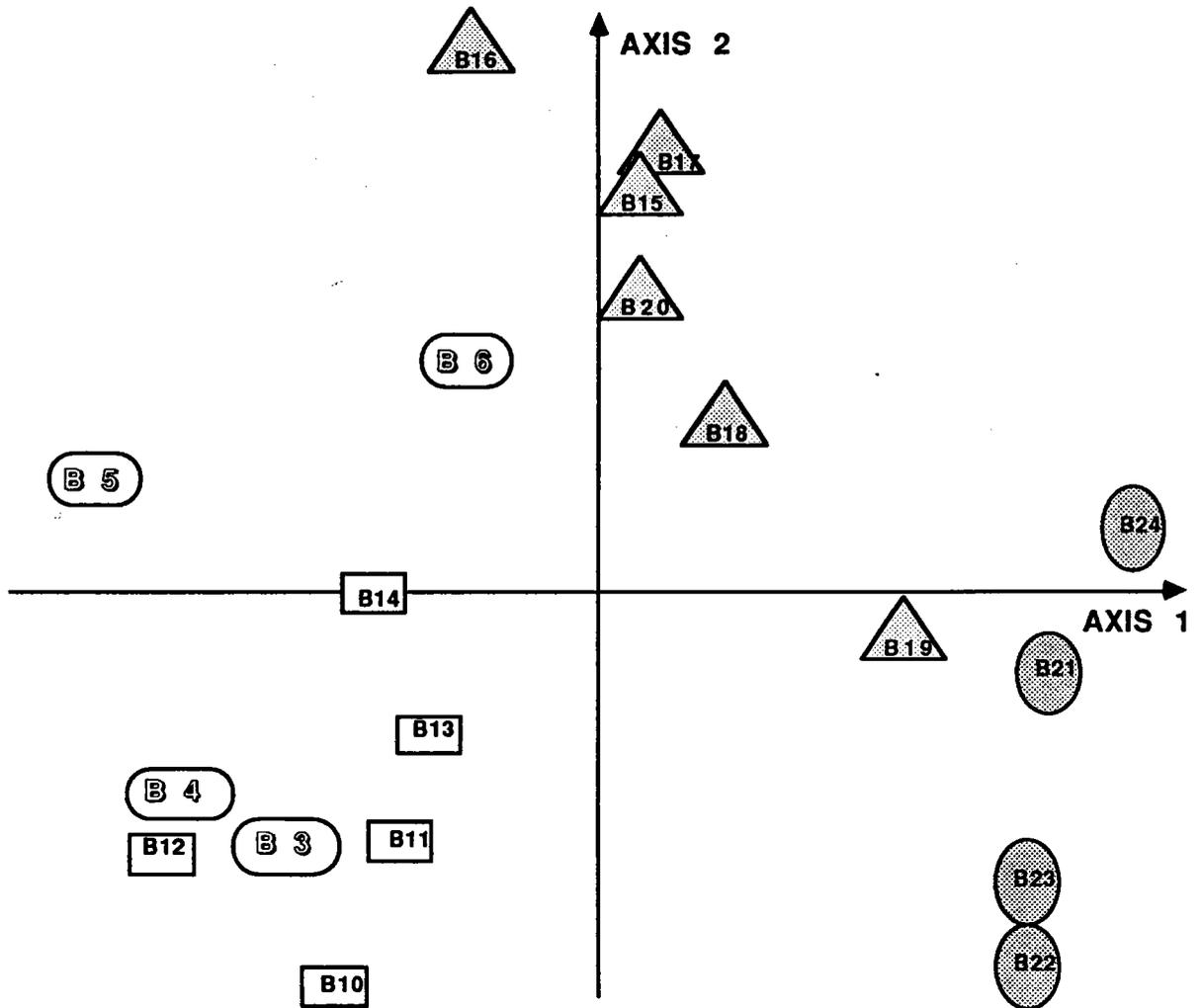
- soit par une utilisation nouvelle, comme substitut d'un résidu charbonnier ;
- soit en proposant des traitements chimiques ou physiques pour améliorer les propriétés de ces produits.

1) METHODOLOGIE

L'ensemble de référence caractérisé par des méthodes spectroscopiques, chromatographiques et physicochimiques classiques est traité par ACP. Les produits à étudier sont traités en individus supplémentaires. Ceci entraîne :

- qu'ils n'interviennent pas au niveau de la définition des propriétés de l'ensemble de références ;
- qu'ils sont placés dans l'espace de référence définis précédemment, en fonction des propriétés de brais charbonniers.

Nous avons traité l'ACP précédemment nous ne reviendrons pas sur ce point. Retenons cependant que des produits de propriétés proches seront proches dans l'espace défini. Les résultats de la projection sur le plan principal (axe I et axe II) sont fournis dans la figure 78.



GROUPE 1 : Brais BT (de B10 à B14)

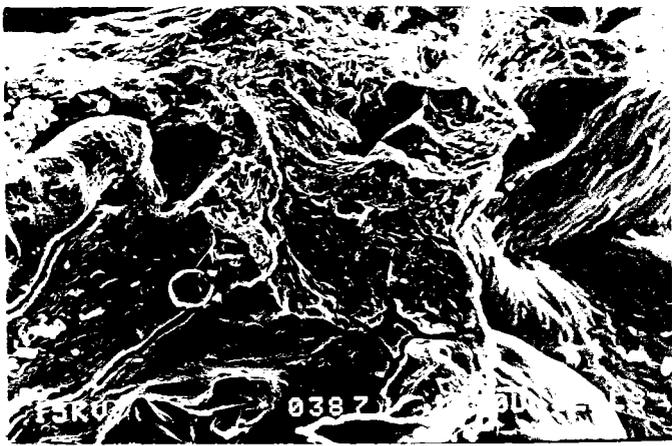


GROUPE 2 : BRAIS HT ET PETROLIERS (de B15 à B20)



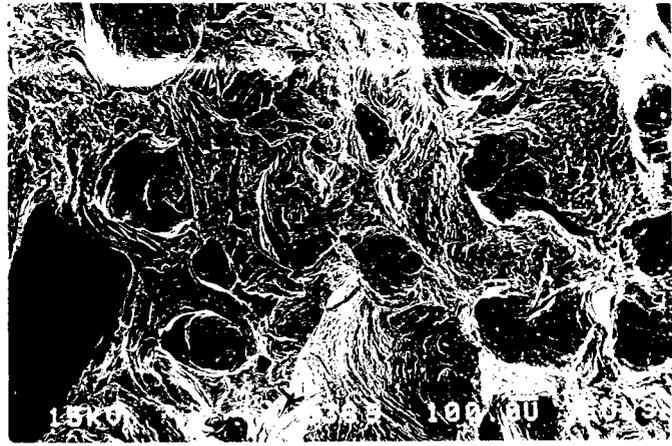
GROUPE 3 : HUILES (de B21 à B24)

FIGURE 78 : Résultats de l'ACP représentation en deux dimensions sur le plan principal.



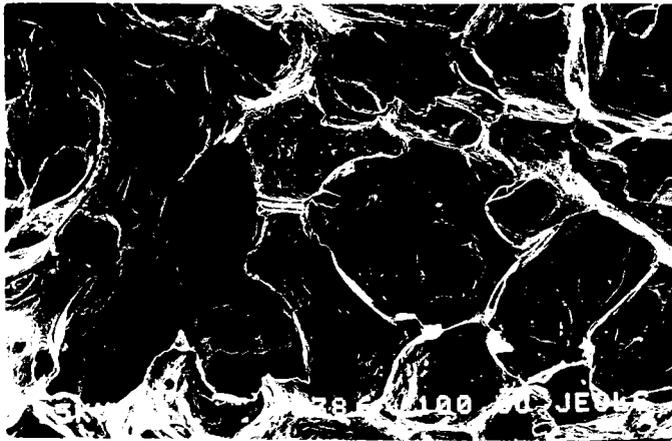
Résidu B4

3



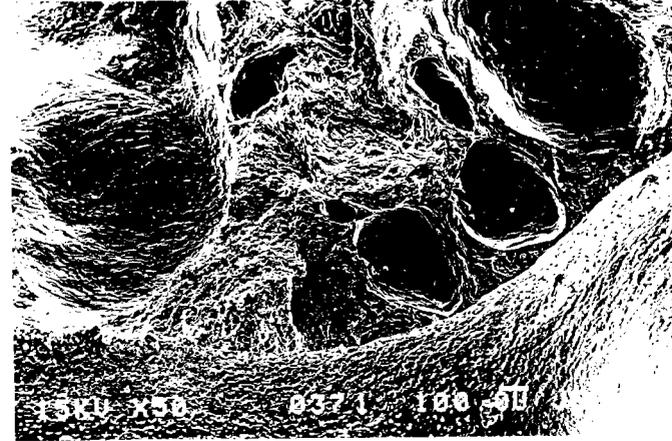
Résidu B3

4



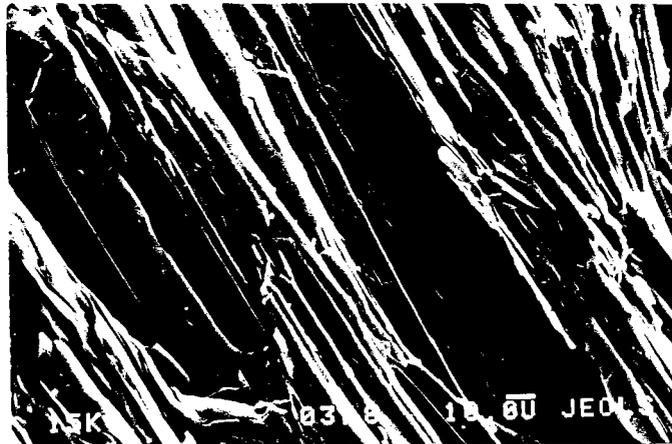
Résidu B4

5

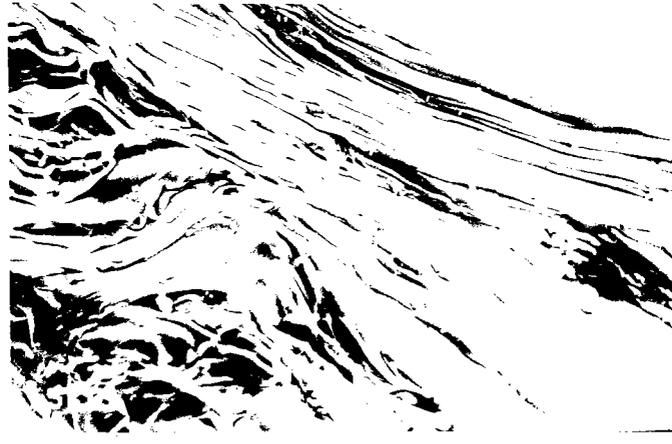


Résidu B5

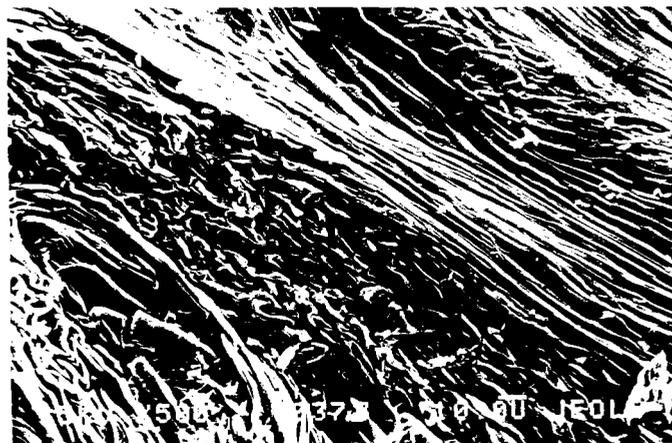
6



Résidu B6



Résidu B6



Résidu B6

FIGURE 79 : Photographies de semi cokes des résidus B3, B4, B5 et B6.

Nous constatons que les résidus B3 et B4 sont proches du groupe constitués des brais basse température (B10 - B14). Le résidu B5 est très différent des brais de l'ensemble de référence, il ne se rapproche d'aucun groupe. Par contre le résidu lourd B6 est proche du groupe constitués des brais haute température et des brais pétroliers. Ceci suggère l'utilisation de ce résidu comme matériel mésogénique.

2) CONFIRMATION DES PREVISIONS

Deux types de pyrolyses ont été réalisées pour tester la prévision du comportement thermique des produits B3, B4, B5 et B6 :

- conditions 1 : pyrolyse sous pression d'azote 10 bars à 580°C pendant deux heures ;
- conditions 2 : pyrolyse en réacteur ouvert, sous la pression atmosphérique et balayage d'argon. De la température ambiante à 800°C, avec une vitesse de 4°C/min.

Ceci pour examiner la texture optique des semi cokes (conditions 1) et la texture des cokes en microscopie électronique à balayage (conditions 2). Les résultats pondéraux et l'analyse élémentaire des semi cokes obtenus selon les conditions 1 sont rappelés ci-dessous.

Quelques photographies de cokes obtenus dans les conditions 2 sont fournies sur les figures 79 et 80.

Les produits B3 à B5 sont très fortement réactifs et moussent pendant la pyrolyse (influence de la teneur en soufre) et par conséquent conduisent à des cokes à structures non orientées (photos 1 à 3 : figure 79). Des cokes extrêmement poreux peuvent être récupérés sur les parois du réacteur (photo 4 : figure 79).

Seul le produit B6 conduit à 800°C à des cokes à structures localement orientées (photos 5 à 7 : figure 79).

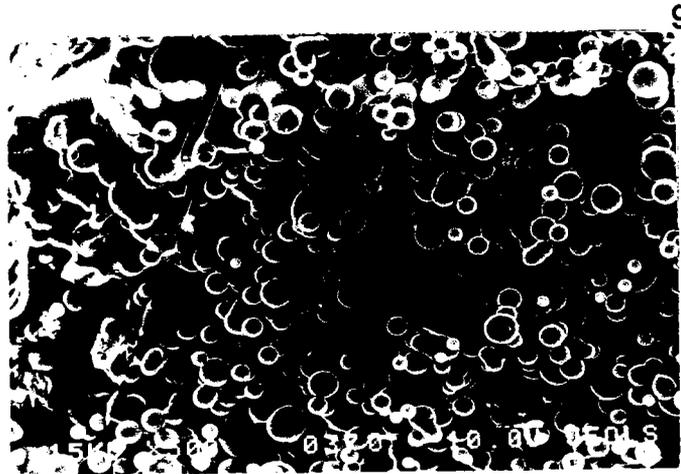
On peut mettre, cependant en évidence, dans tous les cas de la mésophase (photos 8-11 : figure 80).

La pyrolyse sous pression (10 bars) des produits B3 à B6 a été réalisée pour étudier les semi-cokes obtenus dans des conditions très différentes (conditions 1). Les histogrammes

Mésophases obtenues sur le résidu B3



après filtration

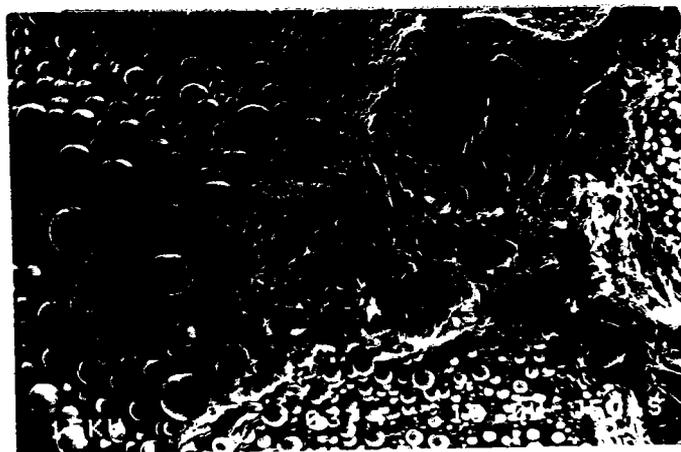


sur les cokes à 800°C

Mésophases obtenues sur le résidu B5



après filtration



sur les cokes à 800°C

FIGURE 80 : Photographies de mésophases obtenues par pyrolyse des résidus B3 et B5.

rassemblant les textures optiques des coques sont fournis en annexe 14. Rappelons que la taille des domaines d'anisotropie est liée à la stabilité thermique des produits.

Nous pourrions donc considérer schématiquement que l'évolution :

isotrope massive anisotrope est un indice de la stabilité thermique des produits.

Nous constatons, encore une fois, que selon les critères définis ci-dessous, le produit B6 semble le plus stable thermiquement.

Le produit B5 a un comportement intermédiaire dans cette optique.

Les résultats obtenus par les deux types de conditions de pyrolyse sont cohérents et montrent que B6 le plus proche des brais haute température présente un comportement comparable.

Le produit B6 présente un comportement thermique très différent des autres produits. Ceci se remarque, quel que soient les conditions, par l'obtention de semi coques (conditions 1) et des coques (conditions 2) à domaines anisotropes les plus importants (meilleure organisation donc stabilité thermique importante). Les trois autres produits ont un comportement thermique différent et conduisent à des solides moins organisés.

3) TEST DE COPYROLYSE DES RESIDUS B3 A B6

Cette étude a été faite au Centre de Pyrolyse de Marienau. Nous remercions le Dr BERTAU pour sa collaboration. L'ajout d'additifs dans la pâte à coke permet d'obtenir des coques de qualité sidérurgiques à partir de charbons de mauvaise qualité cokéfiante. Nous avons testé les 4 résidus pétroliers B3, B4, B5 et B6 comme additifs de copyrolyse avec du charbon de Merlebach. La composition macérale de ce charbon flambant gras est fournie en annexe 15.

Cinq pâtes à coke sont carbonisées en cornue Jekner :

Essai 1 : 100% de charbon de Merlebach

Essai 2 : 90% de charbon de Merlebach + 10% de produit B3

Essai 3 : 90% de charbon de Merlebach + 10% de produit B4

Essai 4 : 90% de charbon de Merlebach + 10% de produit B5

Essai 5 : 90% de charbon de Merlebach + 10% de produit B6

CHAPITRE IV : Caractérisation des résidus lourds

Les cinq pâtes à cokes ont été caractérisés par plastométrie GIESELER (ASTM). En effet, les résultats de la plastométrie GIESELER sont corrélés avec la texture optique des cokes⁽³⁾. Les résultats sont reportés dans le tableau 92 (loi de chauffe : 3°C/minute de 300°C à 600°C).

	T1	T2	T3	Vitesse (ddpm)
Essai 1	405	438	469	230
Essai 2	396	425	464	3520
Essai 3	401	435	470	1338
Essai 4	405	438	475	15092
Essai 5	383	426	468	27953

T1 : température de ramollissement (en °C)

T2 : température de maximum de fluidité (en °C)

T3 : température de resolidification (en °C)

Fluidité maximale (ddpm)

TABLEAU 92 : Résultats de la plastométrie GIESELER.

L'examen du tableau permet de noter l'influence des additifs sur la fluidité maximale de la pâte à coke. On constate aussi que l'additif B6 abaisse la température de ramollissement et donc augmente la plage de température de la phase plastique de la pâte à coke (facteur favorable).

Les cinq pâtes à coke ont été carbonisées selon les méthodes traditionnelles à savoir :

CHAPITRE IV : Caractérisation des résidus lourds

- préparation d'une charge d'environ 1,250 Kg de pâte à coke adjuvée ou non ;
- enfournement à 550°C (four de carbonisation) ;
- colonne à 900°C puis après stabilisation de la température application d'une loi de chauffe de 2°C/minute jusqu'à 1030°C.

Les cokes ont été analysés classiquement au microscope optique, les histogrammes de la répartition des textures optiques sont fournis dans l'annexe 16. Le tableau 93 donne les résultats de cette étude.

	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5
Isotropes non fondus	0,6	2,4	3,4	2,2	1
Isotropes fondus	86	68	67	67	68,4
Mosaïques fines	6	23,4	25,6	22,8	25,2
Mosaïques moyennes	0	0,4	0	0	0
Fibres fines	2,6	2	0	0,8	1,6
Fibres moyennes	0	0	0	0,2	0
Massives anisotropes	0	0	0	0,4	0
Inertes isotropes	3,8	2,2	3,2	4,2	3,6
Inertes anisotropes	1	1,6	0,8	2,4	0,2

TABLEAU 93 : Résultats de la texture optique des cokes (par microscopie optique).

On constate au cours des essais avec additifs une diminution des textures Isotropes non fondus au profit des mosaïques fines lors de l'addition des additifs.

Les trois additifs sont actifs et modifient sensiblement la texture optique des cokes. Le résidu pétrolier B6 à priori le plus adapté ne se démarque pas nettement des autres additifs. Pourtant, ses caractéristiques physicochimiques et sa fluidité sont favorables. Malheureusement, il est trop volatil, ce qui entraîne sa disparition de la phase plastique du charbon et donc une modification texturale comparable aux produits B3 et B5. Il faudrait le maturer thermiquement pour l'améliorer dans cette voie.

4) CONCLUSIONS

Plusieurs voies sont à priori envisageables pour la valorisation des produits lourds pétroliers étudiés. Dans tous les cas, pour des raisons économiques, il est nécessaire de disposer de ces résidus avec un tonnage annuel supérieur à 40000 tonnes/an.

Ces voies sont :

- l'utilisation en copyrolyse pour l'élaboration de pâtes à coke : en vue d'obtenir des cokes sidérurgiques ou de fonderie. Il serait alors souhaitable de disposer de produits durs ($KS > 130^{\circ}\text{C}$; $R \ \& \ B > 140^{\circ}\text{C}$). Pour des produits de KS inférieurs il faut développer des technologies adaptées (adsorption sur poussier par exemple).
- matières premières de produits graphités. Dans ce cas les produits étudiés manquent de QI primaires. Cependant des solutions simples existent pour palier à ce défaut ajout de cokes de granulométrie adaptée par exemple). Les propriétés thermiques et rhéologiques du produit doivent, dans ce cas, être strictement contrôlées. De même B6, à priori le plus adapté, devrait subir un traitement thermique de maturation.
- préparation de produits proches des brais pétroliers (type Ashland A240). En mélangeant plusieurs résidus et de nouveau en contrôlant plusieurs variables primordiales : l'aromaticité (extrographie, % C, RMN) ; le carbone fixe et la viscosité.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 : M. ALULA, thèse Université de METZ, (1988).
- 2 : R. V. BARBOUR, S. M. DORRENCE, T. L. VOLLMER, J. D. HARRIS, ACS Division of fuel chemistry prepar., 21, 278, (1976).
- 3 : J. V. WEBER, M. SCHNEIDER, M. DARIF, M. SWISTEK, E. YAX, R. BERTAU, Fuel, Process. Techn. 24, 27, (1990).
- 4 : M. ALULA, R. GRUBER, D. CAGNIANT, Fuel process. techn. 20, 81, (1988).
- 5 : P. LEPERCHEC, M. THOMAS, B. FIXARI, M. BIGOIS, ACS preprints Division of petroleum chemistry, 34, 261, (1989).
- 6 : M. SWISTEK, M. SCHNEIDER, M. DARIF, J. V. WEBER, E. YAX, R. BERTAU, "Pyrolysis and gasification", Luxembourg, (1989).
- 7 : M. ZANDER, Fuel, 66, 1459, (1987).
- 8 : M. ALULA, D. DUMAY, D. CAGNIANT, Int. conf. on coal science, Maastricht, Ed. J. A. MOULIJN and al, Elsevier Sc. Publ amsterdam, 714, 707, (1987).
- 9 : M. H. WAGNER, H. JAGER, I. LETIZIA, G. WILHELMI, Fuel, 67, 792, (1988).
- 10 : O. ABEL, R. ROSSE, K. BRATEK, H. LORSON, H. H. OELERT, Erdol und kohle, 41(5), 81, (1988).
- 11 : M. JAMBU, M. O. LEBEAUX, "Classification automatique pour l'analyse des données", tome 1 et tome 2, Ed. BORDAS Paris, (1978).
- 12 : N. R. DRAPER, H. SMITH, "Applied regression analysis", Ed. WILEY and sons New York, (1981).
- 13 : M. DARIF, DEA, Université de METZ, (1988).
- 14 : J. R. KERSHAW, Coal science and technology 12 "spectroscopic analysis of coal liquids", Ed. ELSEVIER, Amsterdam, (1989).
- 15 : A. A. HEROD, B. J. STOKES, Fuel process. techn., 22, 745, (1991).
- 16 : S. COMPIN, R. BEN AIM, P. COUDERC, J. L. SAINT-ROMAIN, Fuel, 66, 1552,

(1987).

- 17 : J. B. PIERCE, *New approaches in Coal Chemistry*, b. d. BLAUSTEIN, B. C. BOCKRATH, S. FRIEDMAN Ed. A. C. S. Symposium, Serie 169, Amer. Chem. Soc. Washington, 331, (1981).
- 18 : J. V. WEBER, M. SCHNEIDER, M. DARIF, M. COURTEHOUTE, C. R. Ac. Sc. Paris, t308, Serie II, 621, (1989).
- 19 : J. V. WEBER, M. SWISTEK, M. DARIF, M. SCHNEIDER, B. FIXARI, J. WOLSZCZAK, J. C. LAUER, C. R. Acad. Sci. Paris, 311(2), 1171, (1990).
- 20 : J. V. WEBER, M. SCHNEIDER, M. DARIF, M. SWISTEK, E. YAX, R. BERTAU, *Fuel Processing Techn.*, 24, 27, (1990).

CONCLUSIONS

CONCLUSION GENERALE

Ce travail a été consacré à la caractérisation et à la valorisation des résidus lourds charbonniers et pétroliers. La caractérisation des résidus lourds a été envisagée principalement sous l'aspect du fractionnement de ces produits. Cette étape est indispensable pour la simplification de l'étude et l'analyse des résidus lourds.

Nous avons axé nos recherches dans ce cadre, sur l'évaluation des méthodes chromatographiques classiquement utilisées, telles l'extrographie ou la chromatographie d'adsorption. Ceci nous a permis de montrer l'utilité de l'extrographie pour préciser les origines des produits étudiés. Nous avons également précisé les relations entre cette technique et le comportement thermique de brais. Ainsi deux brais charbonniers haute température, conduisent à des fractionnements par extrographie sensiblement différents ce qui permet de prédire des comportements thermiques différents. Nous avons généralisé nos observations en précisant systématiquement les relations entre comportements thermiques (dans ce travail suivi par analyse thermogravimétrique et analyse pyro oxydante) et propriétés physico chimiques des résidus et entre propriétés physico chimiques entre elles sur un ensemble plus conséquent de résidus d'origines et certaines propriétés physico chimiques variées

Corrélations entre par exemple :

- le pourcentage en masse de la fraction FII d'extrographie et le pourcentage de carbone dans la fraction P6 de l'analyse pyro oxydante ;
- le pourcentage de protons aromatiques des brais (mesuré par RMN ^1H) et la masse résiduelle à 950°C des brais obtenues par analyse thermo gravimétrique.

Ceci nous a permis de proposer des méthodes de classement des résidus et des méthodes d'analyse simples adaptées à cet objectif. Ainsi, la chromatographie liquide sur alumine (SARA) est la méthode dont les résultats permettent seuls, au mieux le classement des résidus selon leurs origines et leurs propriétés physico chimiques. Nous avons aussi montré que les

séparations par extrographie ou d'autres méthodes chromatographiques étaient peu ou pas liés. En résumé, nous avons proposé une méthodologie générale permettant d'évaluer une méthode de fractionnement par sa sélectivité (séparation en familles chimiques homogènes) et son utilité (informations sur les propriétés chimiques ou le comportement thermique des produits étudiés).

Nous avons aussi étudié le comportement thermique des résidus lourds par analyse thermogravimétrique puis avec B. FIXARI par analyse pyro oxydante. Cette dernière technique dérivée des méthodes thermiques, a été évalué vis à vis de l'analyse thermogravimétrique et d'autres méthodes d'analyses des résidus. Nous avons discuté ses propriétés et souligné son extrême utilité pour l'analyse des résidus lourds.

Enfin, faisant la synthèse de tous les résultats précédents, nous avons proposé une méthodologie générale permettant d'aborder systématiquement le problème de la valorisation et de l'utilisation des résidus lourds : "l'approche globale". Cette méthode a été appliqué avec succès sur quatre résidus pétroliers et nous a permis d'envisager l'utilisation du résidu pétrolier B6 comme substitut de brai charbonnier moyennant des traitements de maturation thermique (afin d'augmenter son aromaticité).

La durée d'une thèse étant limitée, de nombreux projets en cours ne sont pas inclus dans ce rapport, mais seront poursuivis. Ce sont :

- la standardisation des conditions de l'extrographie (en collaboration avec nos partenaires espagnols et polonais), dont les premiers résultats seront publiés dans un futur proche.
- l'étude du comportement thermique de brais, incluant réactivité thermique isotherme, cinétique d'évolution des gaz dans des conditions non isothermes et propriétés des solides résultants (en collaboration avec la Pologne).

ANNEXES

ANNEXE 1**Détermination des QI - Méthode ISO 6791-1981****Principe**

Détermination des insolubles quinoléine supérieurs à 1,2 µm d'un goudron brut.

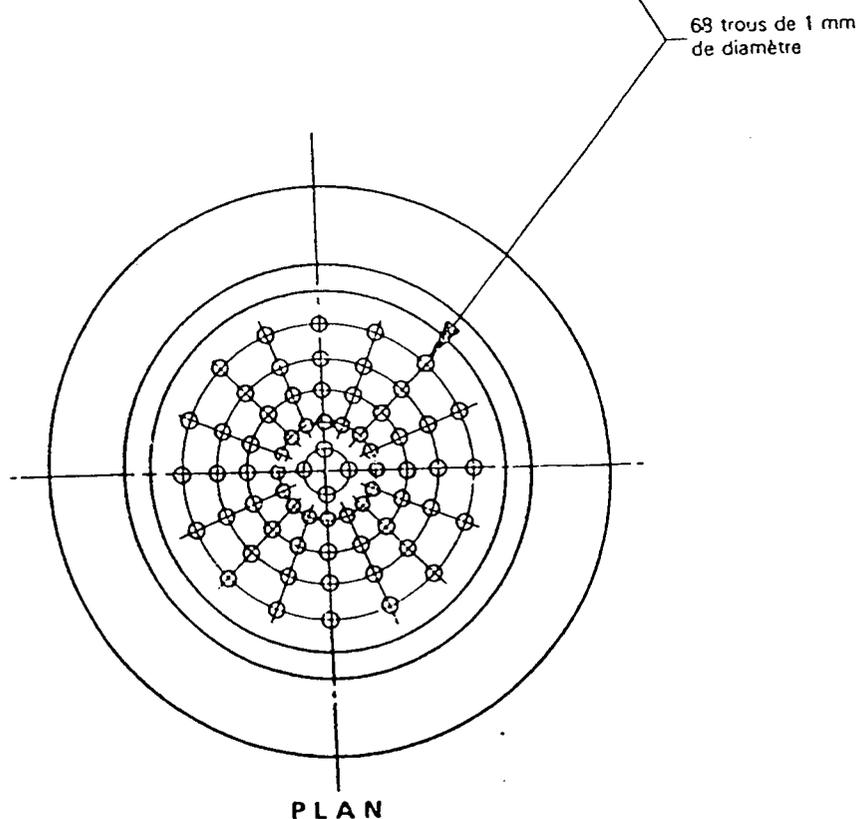
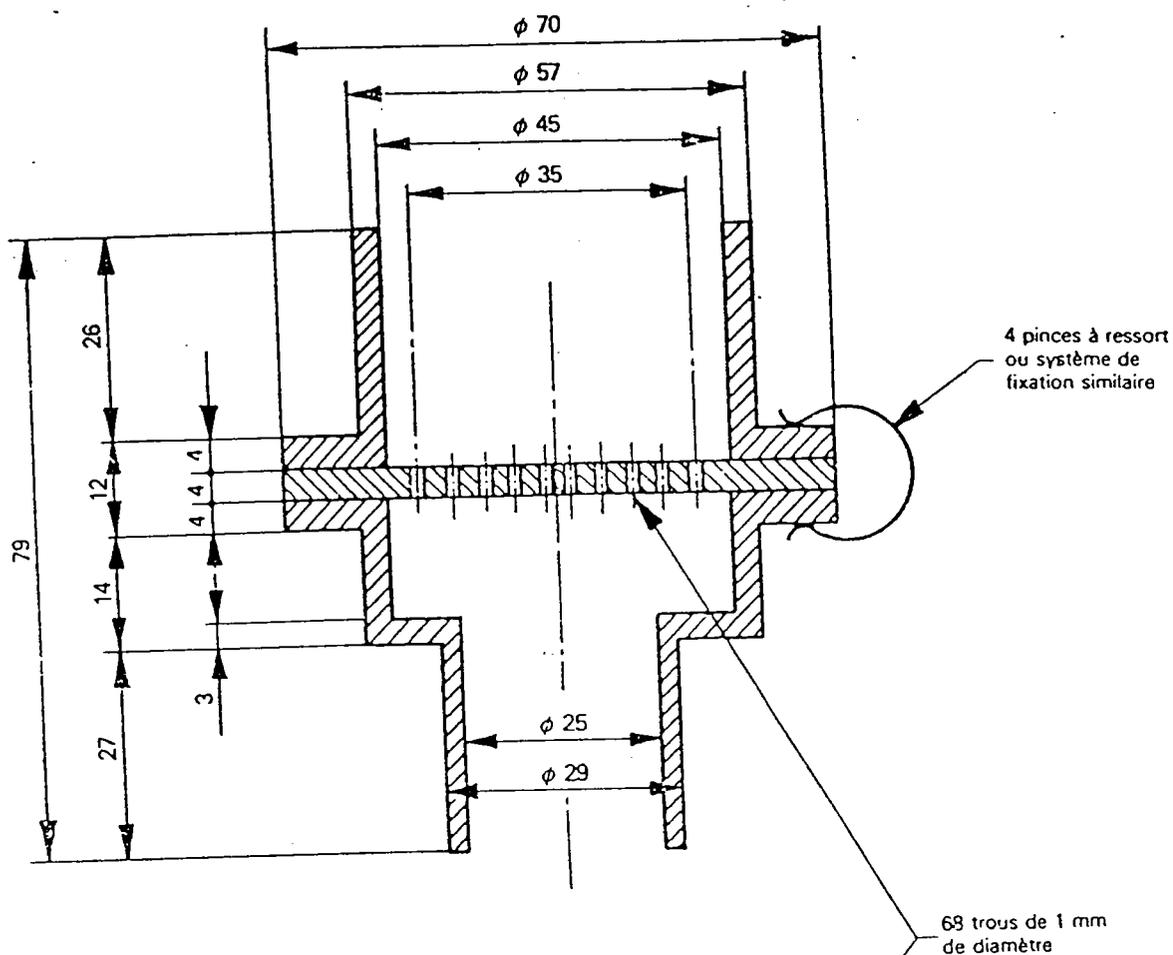
Appareillage et produits

- Matériel courant de laboratoire
- Bain d'eau réglable entre 70°C et 80°C
- Entonnoir de HARTLEY ou entonnoir d'un type équivalent, ayant un disque de 70 mm de diamètre, avec une rétention égale à 98% pour des particules de 1,2 µm
- Quinoléine
- Toluène

Mode opératoire

Peser à 0,005 g près, 1 g environ de l'échantillon pour essai. Ajouter 25 ml de quinoléine. Agiter le contenu du bécher et couvrir le bécher avec un verre de montre. Immerger partiellement le bécher dans le bain d'eau réglé entre 70°C et 80°C et en même temps immerger un autre bécher contenant environ 100 ml de quinoléine. Chauffer l'ensemble durant 20 minutes en agitant de temps en temps le contenu du bécher. Placer l'ensemble de filtration sur une fiole à filtrer. humidifier le tampon filtrant avec un peu de quinoléine chaude et appliquer à la fiole un dispositif d'aspiration. Dès que la quinoléine sera passée commencer la filtration de la prise d'essai. Quand la filtration est complète rincer le bécher avec environ 25 ml de quinoléine chaude. compléter éventuellement le rinçage à la quinoléine jusqu'à ce que le liquide de lavage devienne clair. Laver le bécher avec environ 50 ml de toluène. Sécher dans une étuve réglée entre 105°C et 110°C durant 1 heure. Le tampon sera placer dans un dessiccateur avant d'être pesé à nouveau.

Dimensions en millimètres



Matériau : Aluminium ou tout autre métal approprié

Finitions : Ajuster avec précision tous les trous polis et les faces jointives

Figure — Détails de l'entonnoir de Hartley

ANNEXE 2

La chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire.

Appareil: CARLO ERBA GC Vega Series 2

Gaz vecteur: hélium

Injecteur: "On column"

Caractéristiques de la colonne capillaire utilisée :

CP SIL 5 CB 25m x 0,32mm

phase stationnaire : méthyl silicone

Programmation de température:

température initiale: 60°C pendant 3 minutes

montée en température: 5°C/min

température finale: 320°C avec un palier de 20 minutes

Détecteur: à ionisation de flamme, température: 325°C

Acquisition et traitement des données: intégrateur SHIMADZU

ANNEXE 3

Les analyses élémentaires

L'analyse élémentaire % C, % H, % N est déterminée par combustion de l'échantillon à 1050°C, oxydation complète des gaz de combustion en CO₂, H₂O, N₂ et N_xO_y, réduction des oxydes d'azote, puis séparation de CO₂, H₂O et N₂ dans une colonne chromatographique. Un détecteur à conductibilité thermique produit un signal électrique proportionnel à la concentration, signal qui est transmis à un enregistreur potentiométrique.

ANNEXE 4

La masse moyenne en nombre

La masse moyenne en nombre est mesurée par osmométrie à tension de vapeur dans la pyridine. Cette valeur est obtenue par comparaison de la température d'une goutte de solution avec celle d'une goutte de solvant dans une atmosphère saturée de vapeur de solvant.

ANNEXE 5

La chromatographie supercritique

Conditions d'extraction :

Fluide supercritique utilisé pour l'extraction : CO₂

Température : 50°C

Pression : 285 bars

Durée : environ 30 minutes

Conditions de l'analyse :

Colonne utilisée : colonne remplie (300 x 4,6mm)

Phase stationnaire : C18

Température : 70°C

Pression : 285 bars

Détecteur : FID

Le schéma du système de couplage Extracteur Chromatographie en phase supercritique est donné page suivante

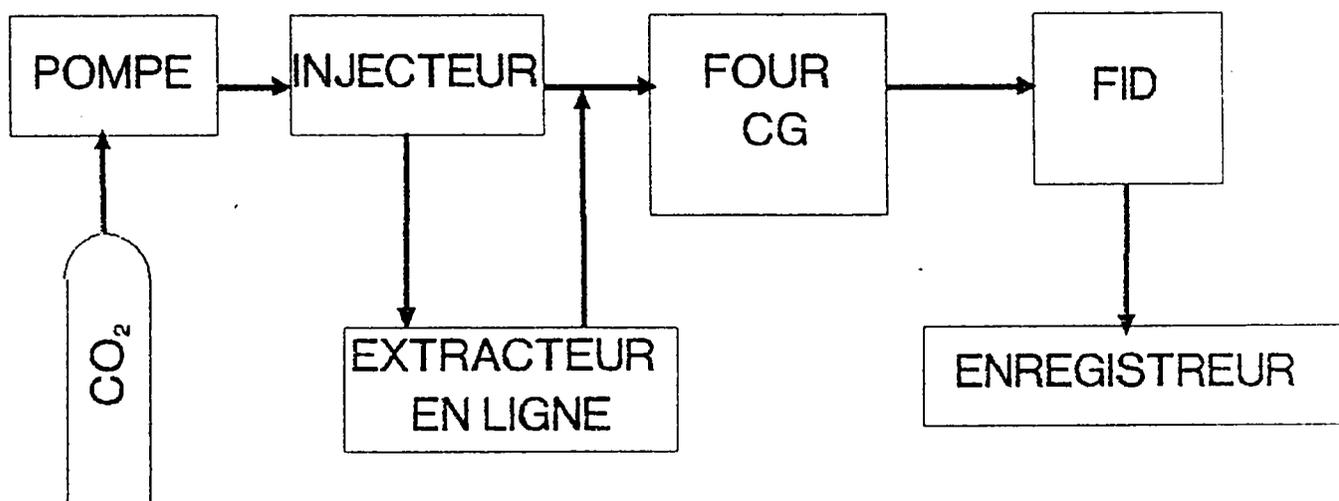


Schéma du système de couplage Extracteur-Chromatographie en phase supercritique

ANNEXE 6

L'extraction aux fluides supercritiques

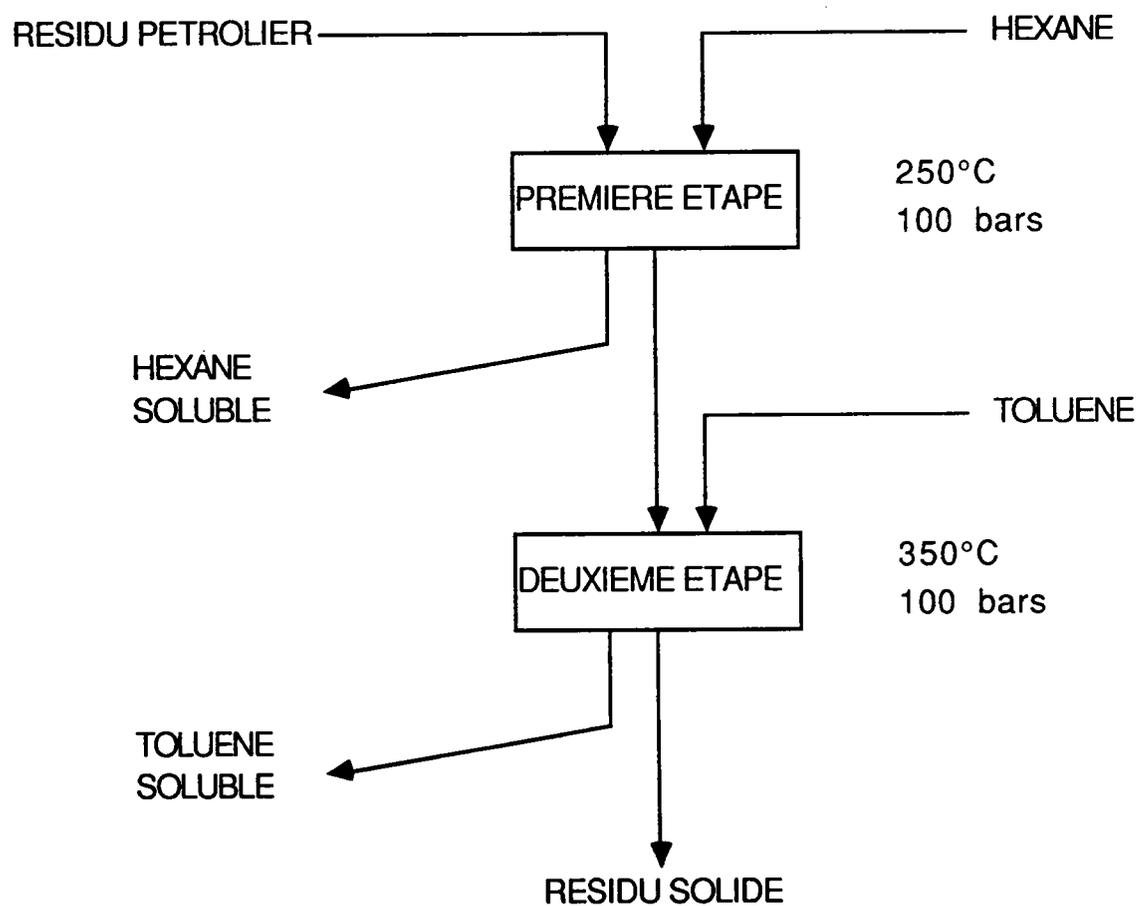
Température et pression supercritique des solvants utilisés

SOLVANT	VALEURS SUPERCRITIQUES *	
	Tc (°C)	Pc (bars)
HEXANE	234,3	30,12
TOLUENE	318,64	41,04

* D. AMBROSE, Vapour - Liquid Critical Properties, NPL Report Chem. 107, Février 1980

Mode opératoire

EXTRACTION AUX SOLVANTS SUPERCRITIQUES



ANNEXE 7

L'analyse pyro oxydante

Schéma du pyroanalyseur : voir page suivante

ANNEXE 8

La chromatographie capillaire couplée à la spectrométrie de masse

phase stationnaire de la colonne capillaire : Méthyl silicone

température initiale : 60°C pendant 3 minutes

température finale : 300°C pendant 10 minutes

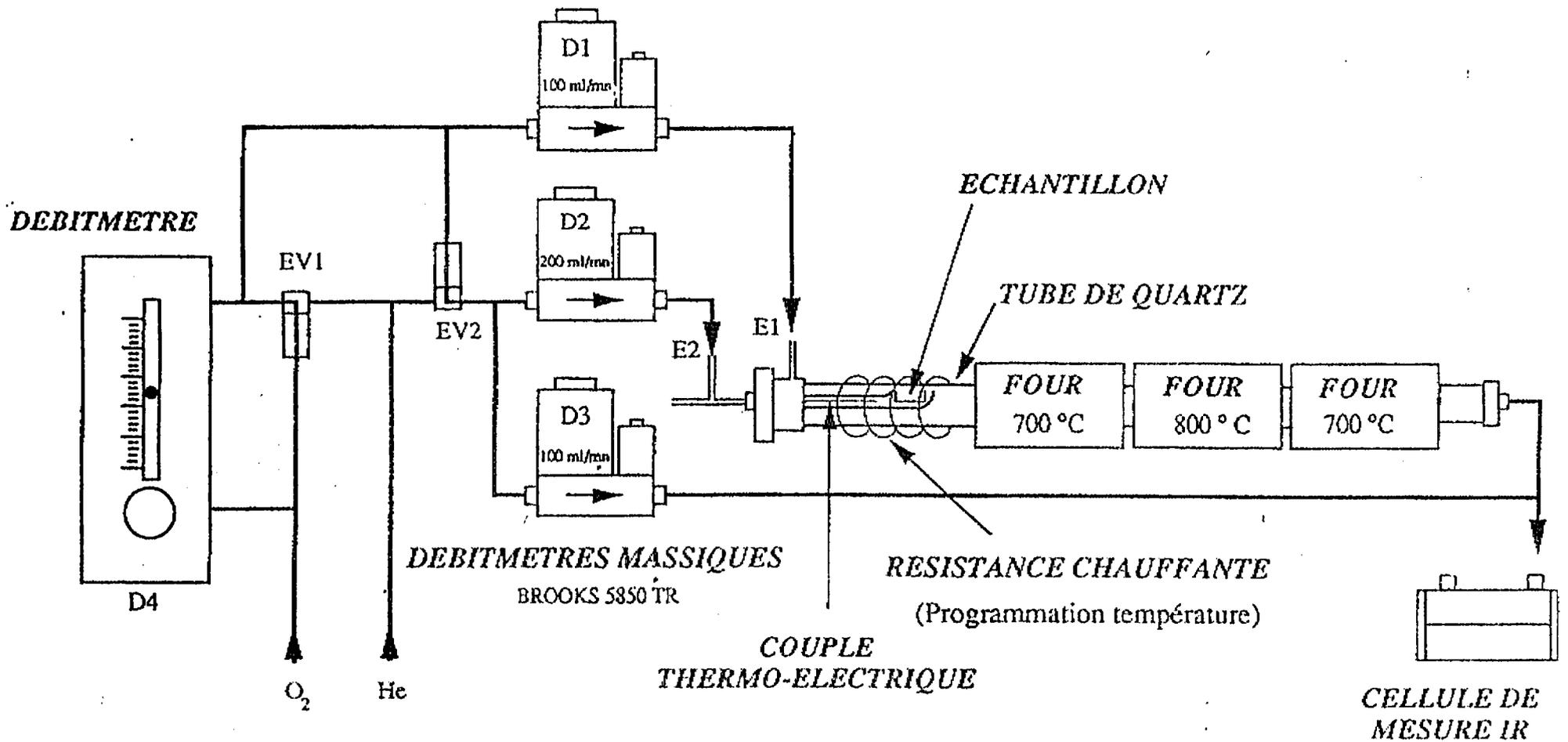
température de l'injecteur : 300°C

température du détecteur : 280°C

ANNEXE 9

L'extraction au solvant sélectif par sonication

2g de brai sont mélangés à 40ml de solvant (toluène, hexane ou tétrahydrofuranne), passés au bain d'ultrasons (SONOCLEAN type ref. RK103H) pendant 15 minutes à température ambiante et filtrés sur le filtre Millipore approprié. Le solvant de la fraction soluble est chassé au "rotavapor", les deux fractions solubles et insolubles sont séchées à l'étuve puis au dessiccateur sous vide jusqu'à poids constant.



	EV1 = 1 EV2 = 1	EV1 = 1 EV2 = 0	EV1 = 0 EV2 = 0
E1	He + O ₂	He + O ₂	O ₂
E2	He	He + O ₂	O ₂

ANNEXE 10

La chromatographie par perméation de gel

Conditions : Appareil WATERS 6 000, pression 1 500 psi, débit 1 ml/mn
Colonnes : micro styragel (1x500 A, 2x100 A)
Solvant : THF
Détection : réfractométrie différentielle

ANNEXE 11

La chromatographie sur couche mince

Les chromatogrammes sont obtenus sur un appareil IATROSCAN TH 10. Un microlitre d'une solution de CHCl_3 à 1% d'échantillon est déposé sur une baguette de silice CHROMAROD SIII. Une extrémité de la baguette est plongée dans du n-hexane. Lorsque le front de solvant a atteint l'autre extrémité de la baguette de silice on la sèche et on la plonge dans du Benzène.

Lorsque le front de solvant a parcouru 60% de la baguette, on sèche et on la plonge dans un mélange benzène/MeCH (50/50 en volume). Lorsque le front de solvant a parcouru 30% on sèche et on détecte par FID.

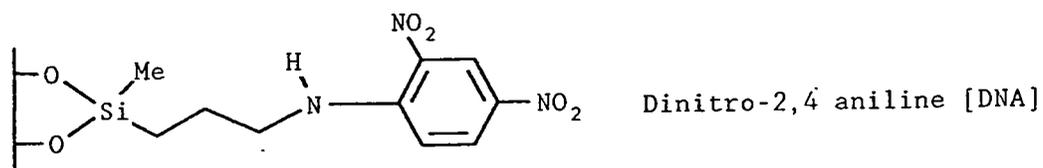
Temps de balayage d'une baguette : 30s

Pression d' H_2 (FID) : 2 atm

Débit d'air : 2000 ml/min

ANNEXE 12**La chromatographie liquide haute pression**

colonne utilisée : DNAP (accepteurs d'électrons moyens)



Cette silice greffée répare par individu les molécules ayant 1 à 3 cycles condensés, au dessus séparation suivant le nombre de cycles condensés.

phase mobile : 15 minutes à 100% hexane

30 minutes pour aller à 100% CH₂ Cl₂

débit des solvants : 1 ml/min

détection U.V.

l = 254 nm.

ANNEXE 13**La chromatographie SARA**

Un brai est fractionné par élution séquentielle à l'hexane, au toluène et au méthanol sur colonne d'alumine ou de silice en saturés, aromatiques et polaires. Le résidu sur colonne est perdu. 2 grammes de brai dissous dans 150 ml de dichlorométhane sont mélangés, à température ambiante, à 30 grammes de silice (ou d'alumine). La silice (KIESEGEL 60-70, 230 mesh) et l'alumine (MERCK activité neutre l 70-230 mesh) sont activées au préalable une heure à 110°C. Après évaporation du solvant, le mélange est placé en tête de colonne. Nous avons adopté le rapport pondéral échantillon/support: 2/100. Les fractions sont ensuite

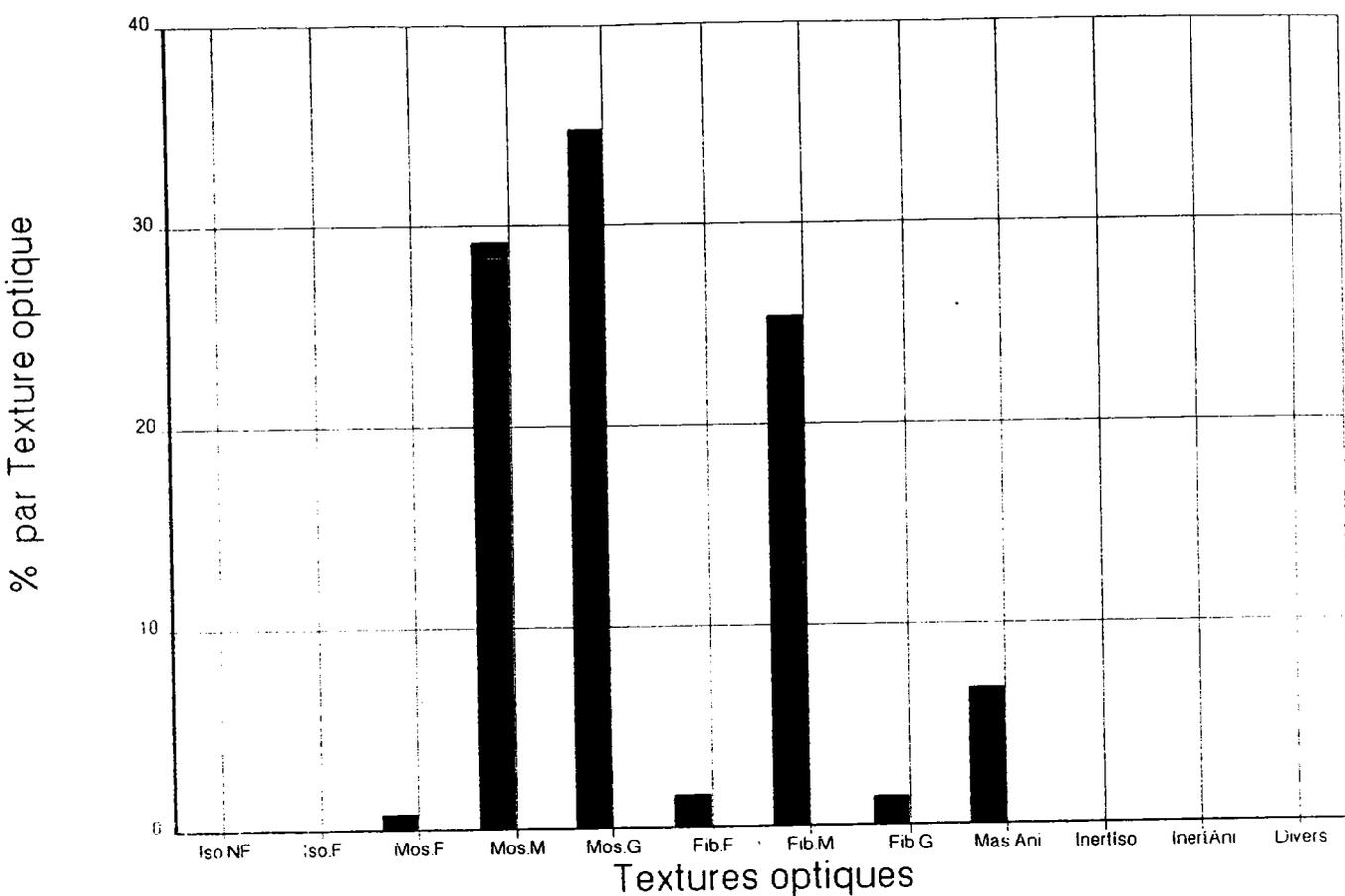
récupérées par élution séquentielle. Les volumes de solvants utilisés sont fournis ci-dessous.

ELUANT	HEXANE	TOLUENE	METHANOL
VOLUME VERSE	400 ml	800 ml	400 ml
COULEUR	incolore	rouge brique	noir
FRACTION	Saturés	Aromatiques	Polaires

ANNEXE 14

Histogrammes de la texture optique des cokes de carbonisation des résidus B3 à B6 (voir pages suivantes)

Brai B3

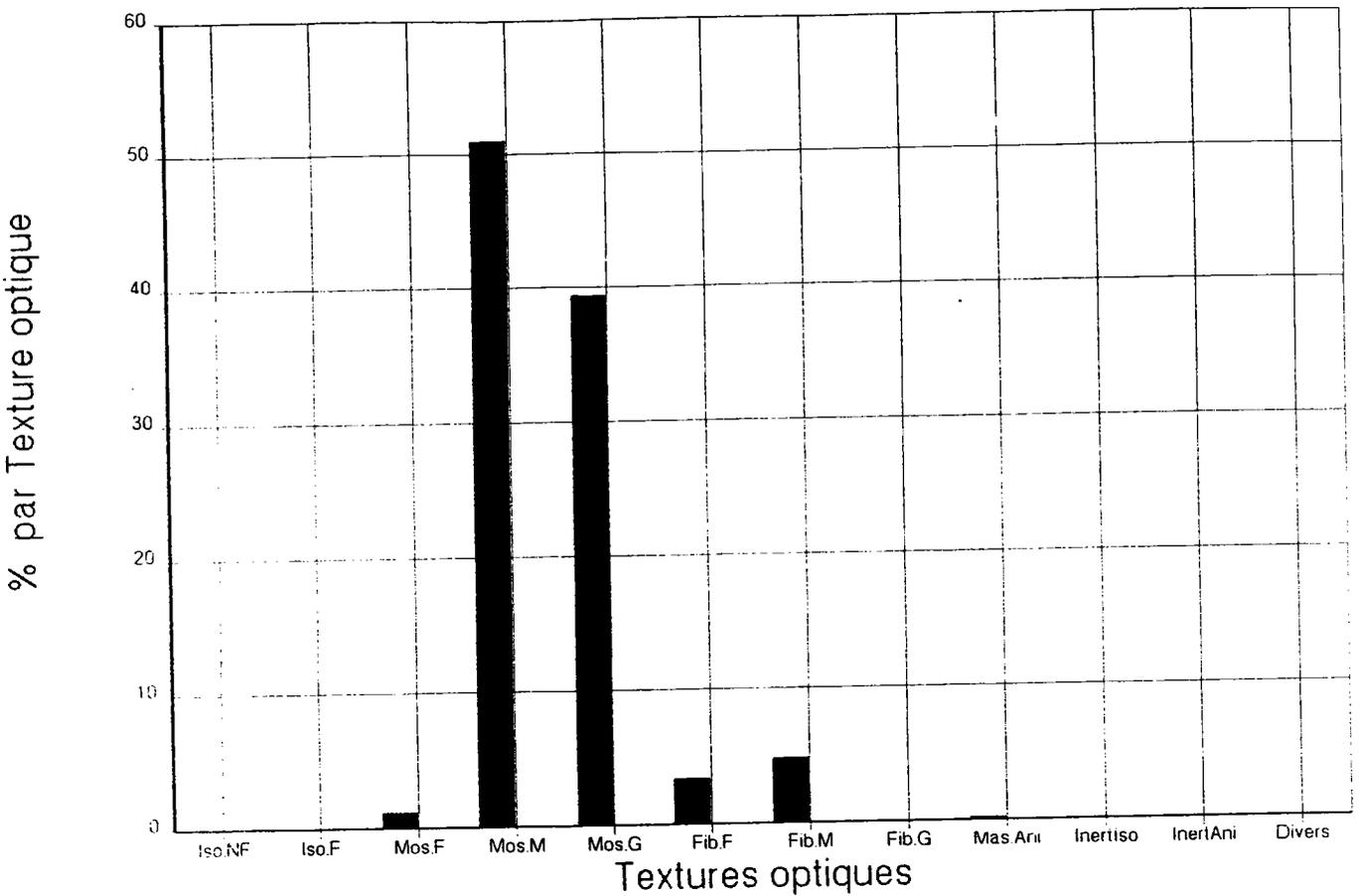


Isotropes Non Fondus	0.0 %
Isotropes Fondus	0.0 %
Mosaïques Fines	0.8 %
Mosaïques Moyennes	29.2 %
Mosaïques Grossières	34.8 %
Fibres Fines	1.6 %
Fibres Moyennes	25.4 %
Fibres Grossières	1.4 %
Massives anisotropes	6.8 %
Inertes Isotropes	0.0 %
Inertes Anisotropes	0
Divers	0.0 %
Total	100 %

OBSERVATIONS:

Aspect classique d'un
coke de Pétrole

Brai B4

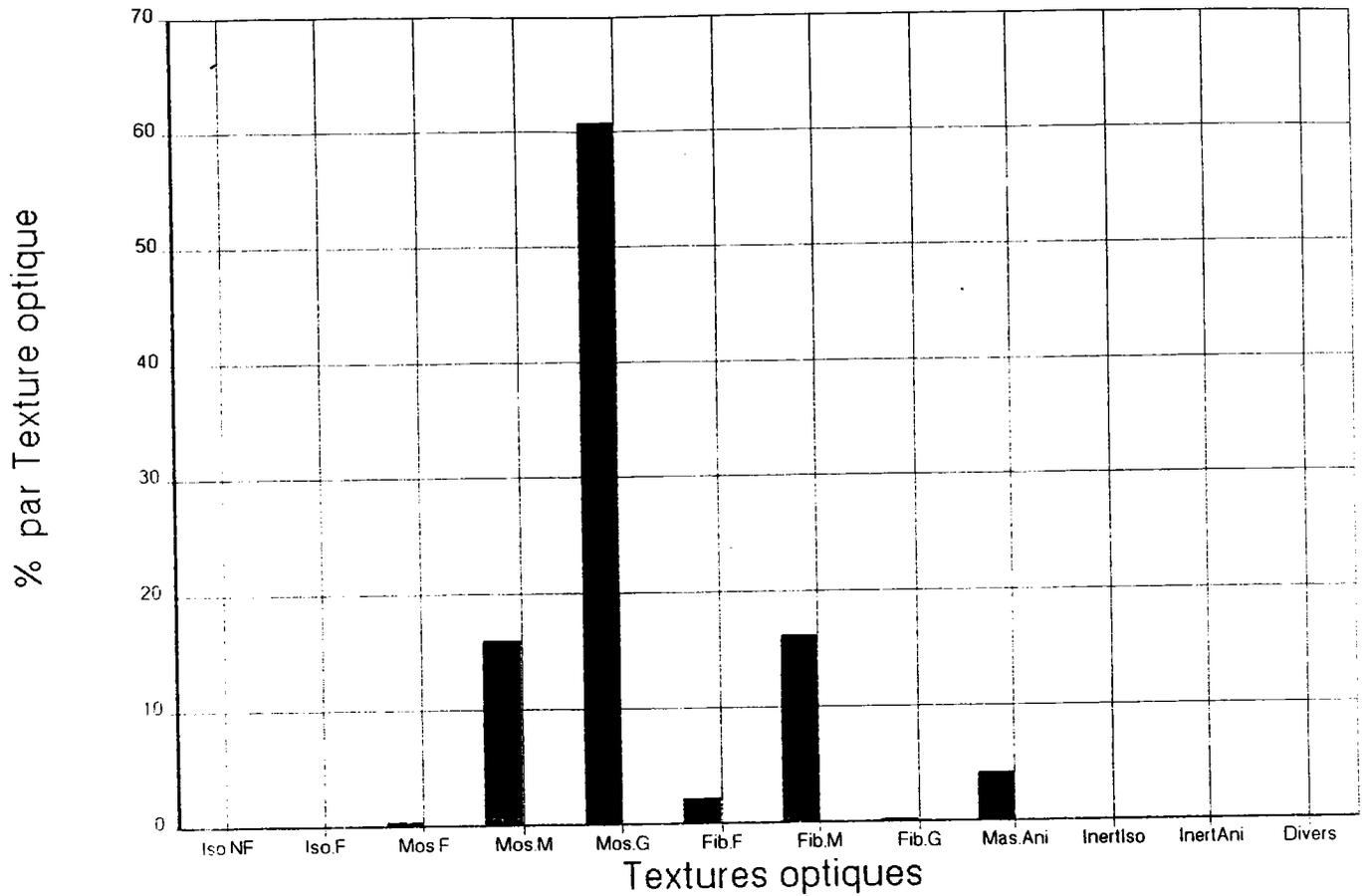


Isotropes Non Fondus	0.0 %
Isotropes Fondus	0.0 %
Mosaïques Fines	1.2 %
Mosaïques Moyennes	51.0 %
Mosaïques Grossières	39.4 %
Fibres Fines	3.4 %
Fibres Moyennes	4.8 %
Fibres Grossières	0.0 %
Massives anisotropes	0.2 %
Inertes Isotropes	0.0 %
Inertes Anisotropes	0
Divers	0.0 %
Total	100 %

OBSERVATIONS:

Aspect classique d'un
coke de Pétrole

Brai B5

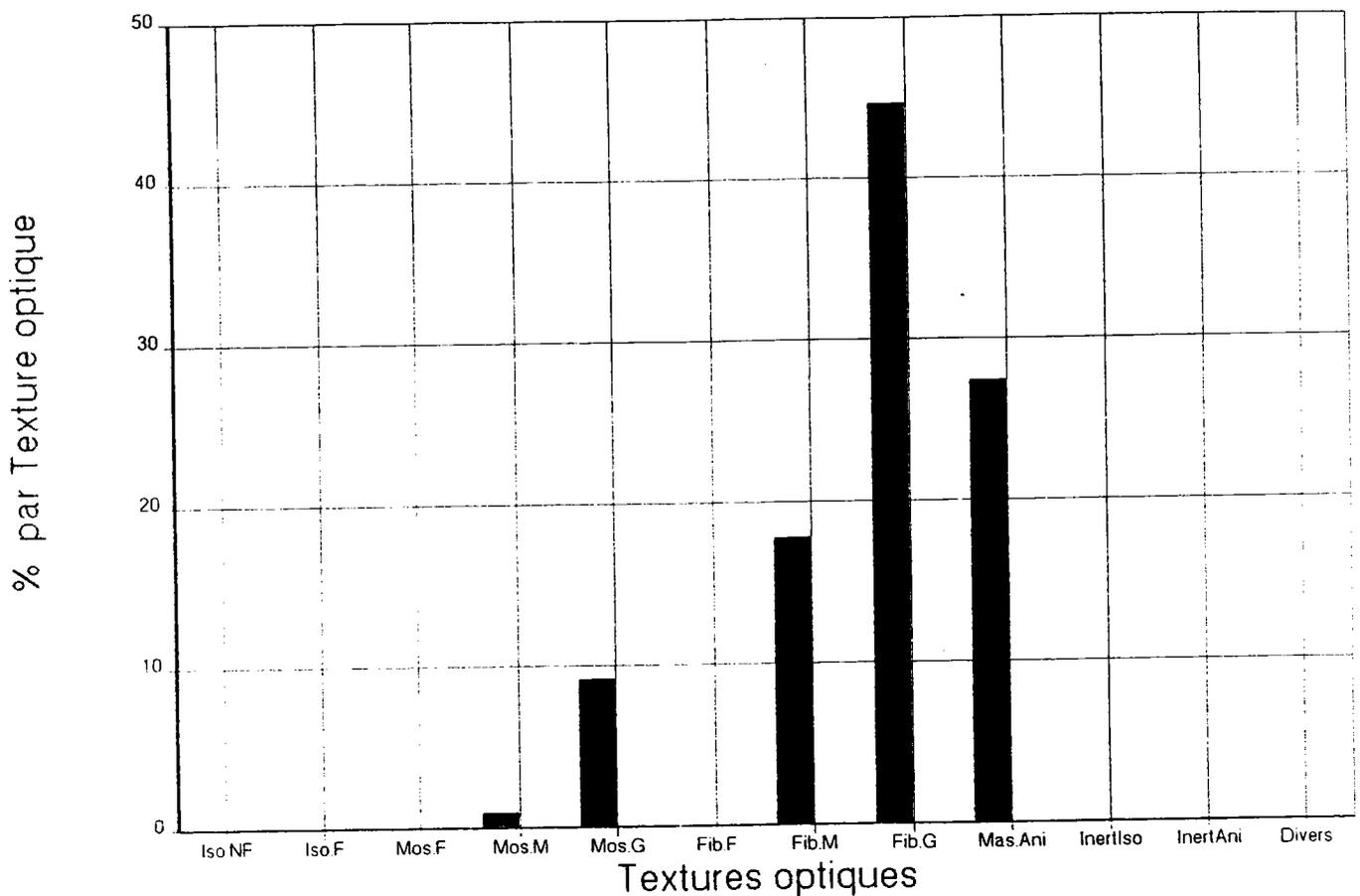


Isotropes Non Fondus	0.0 %
Isotropes Fondus	0.0 %
Mosaïques Fines	0.4 %
Mosaïques Moyennes	16.0 %
Mosaïques Grossières	60.8 %
Fibres Fines	2.2 %
Fibres Moyennes	16.2 %
Fibres Grossières	0.2 %
Massives anisotropes	4.2 %
Inertes Isotropes	0.0 %
Inertes Anisotropes	0.0 %
Divers	0.0 %
Total	100 %

OBSERVATIONS:

Aspect classique d'un
coke de Pétrole

Brai B6



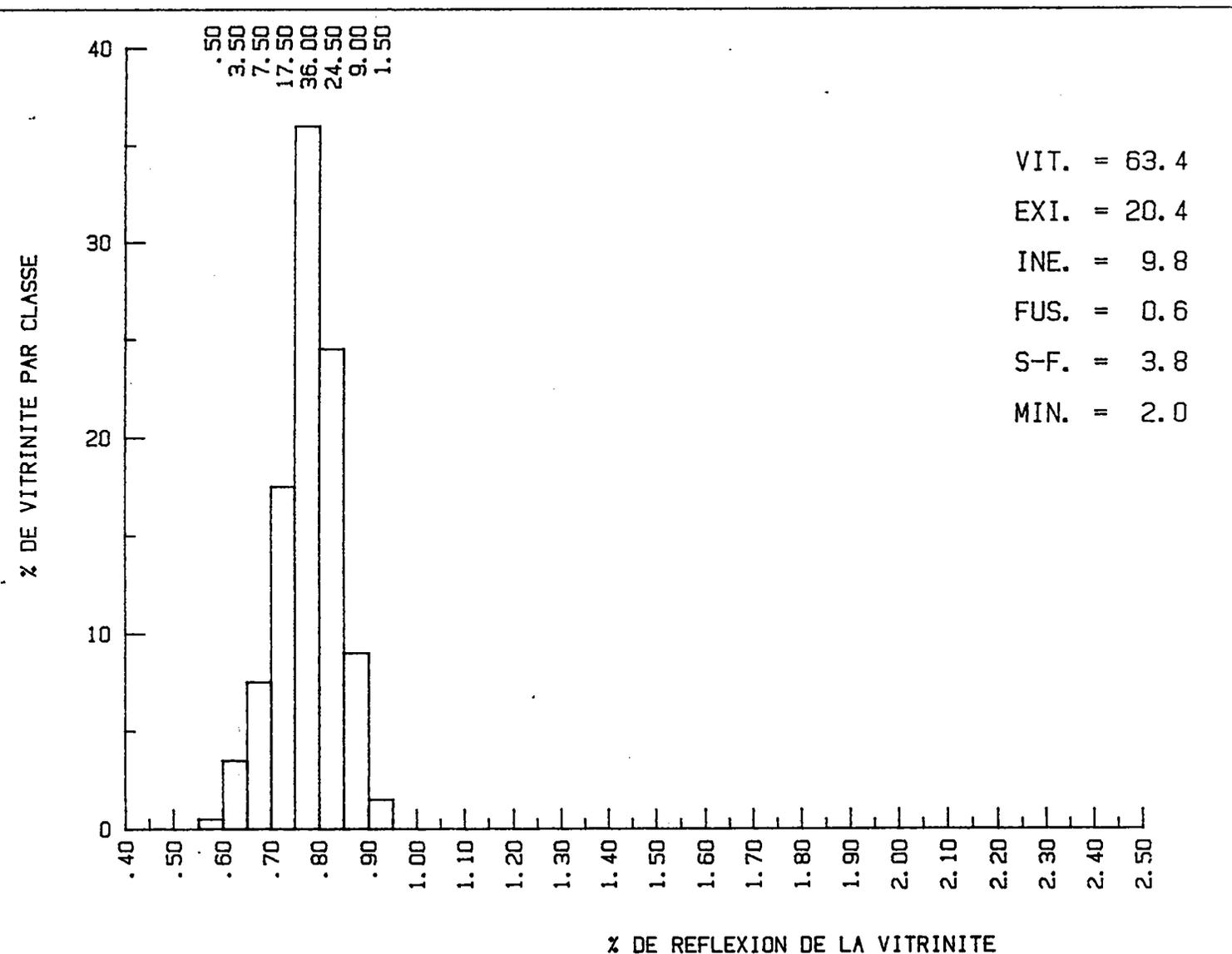
Isotropes Non Fondus	0.0 %
Isotropes Fondus	0.0 %
Mosaïques Fines	0.0 %
Mosaïques Moyennes	1.0 %
Mosaïques Grossières	9.2 %
Fibres Fines	0.0 %
Fibres Moyennes	17.8 %
Fibres Grossières	44.6 %
Massives anisotropes	27.4 %
Inertes Isotropes	0.0 %
Inertes Anisotropes	0.0 %
Divers	0.0 %
Total	100 %

OBSERVATIONS:

Aspect coke de pétrole
à grosses textures

ANNEXE 15

Composition macérale du charbon de MERLEBACH

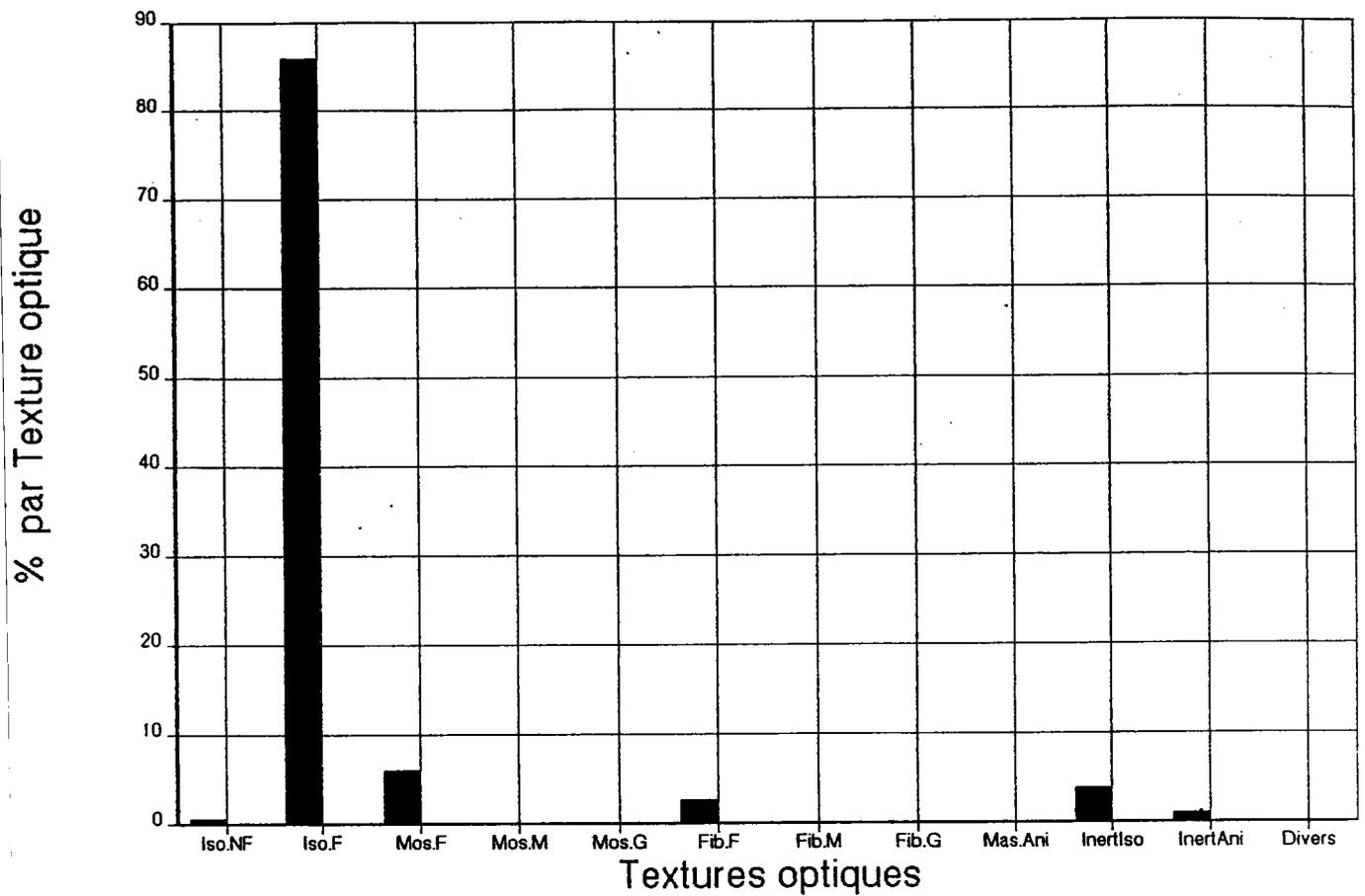


Nb. de points =	200	P.R.V. moyen =	0.77	Ecart type =	0.06
N.	4735	FKG MERLEBACH ME 100			12-06-91

ANNEXE 16

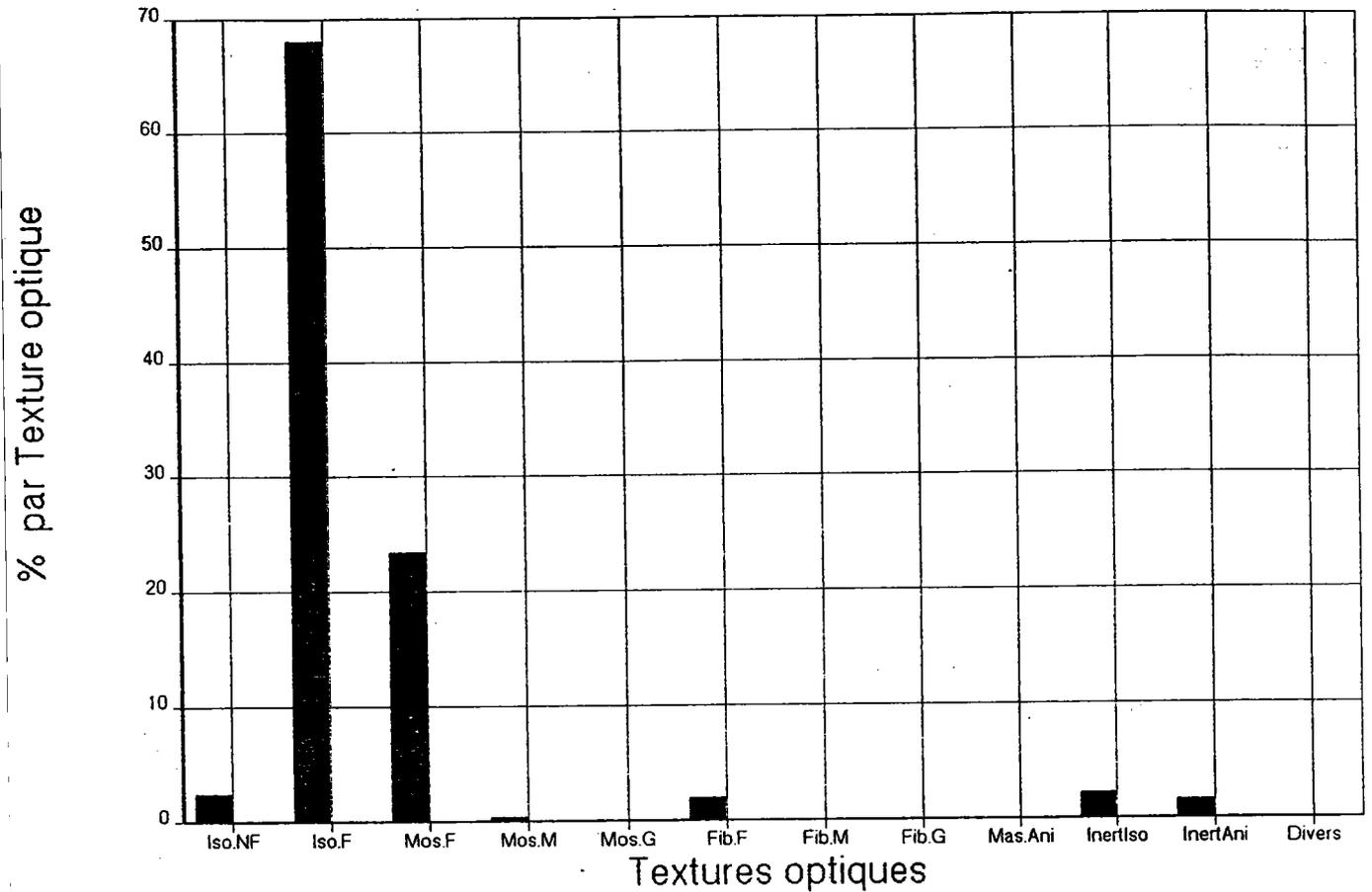
**Histogrammes de la texture optique des cokes de carbonisation
des cinq pâtes à cokes (voir pages suivantes)**

ESSAI 1



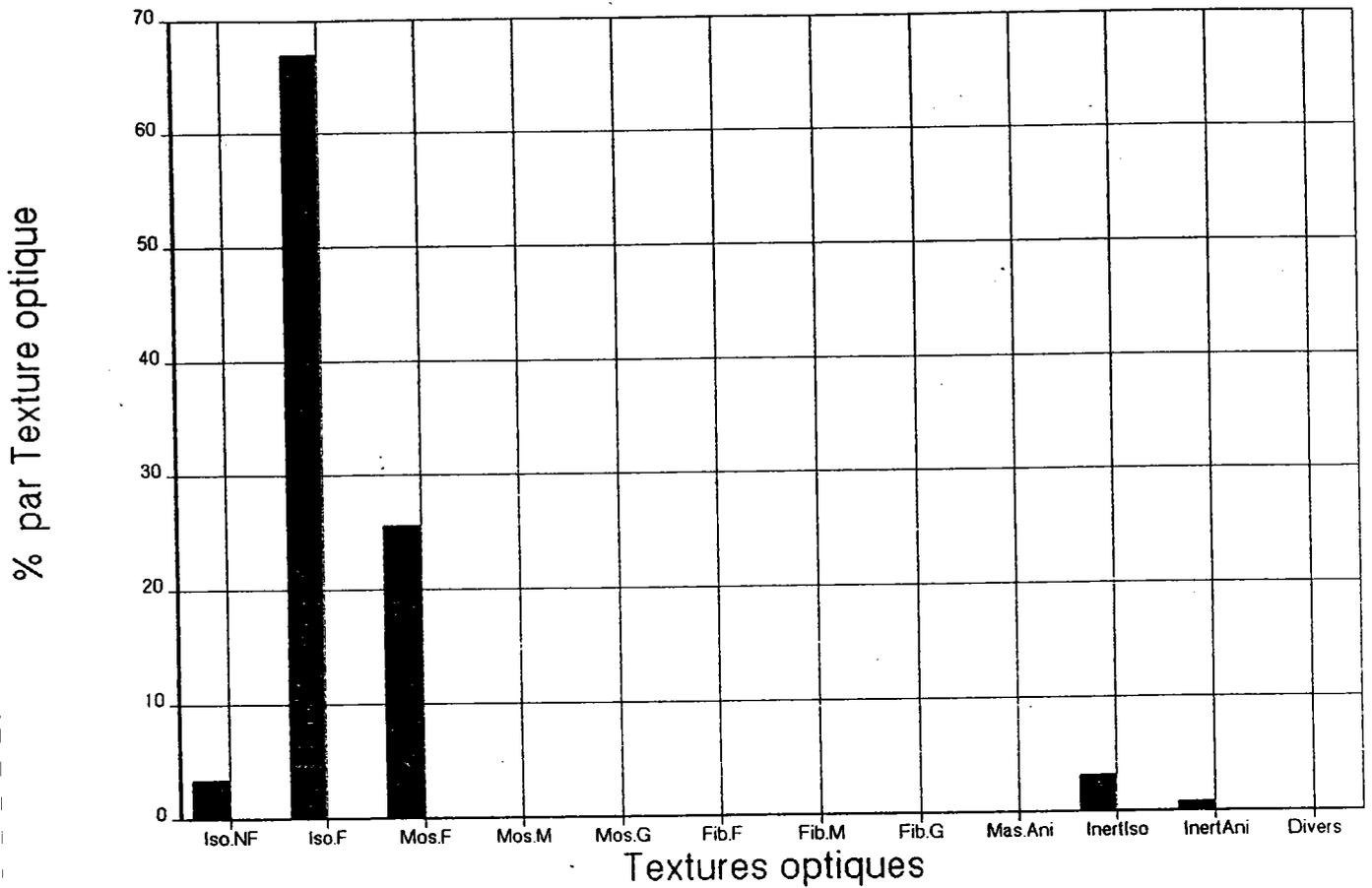
Isotropes Non Fondus	0.60	%
Isotropes Fondus	86.00	%
Mosaïques Fines	6.00	%
Mosaïques Moyennes	0.00	%
Mosaïques Grossières	0.00	%
Fibres Fines	2.60	%
Fibres Moyennes	0.00	%
Fibres Grossières	0.00	%
Massives anisotropes	0.00	%
Inertes Isotropes	3.80	%
Inertes Anisotropes	1.00	%
Divers	0.00	%
Total	100.00	%

ESSAI 2



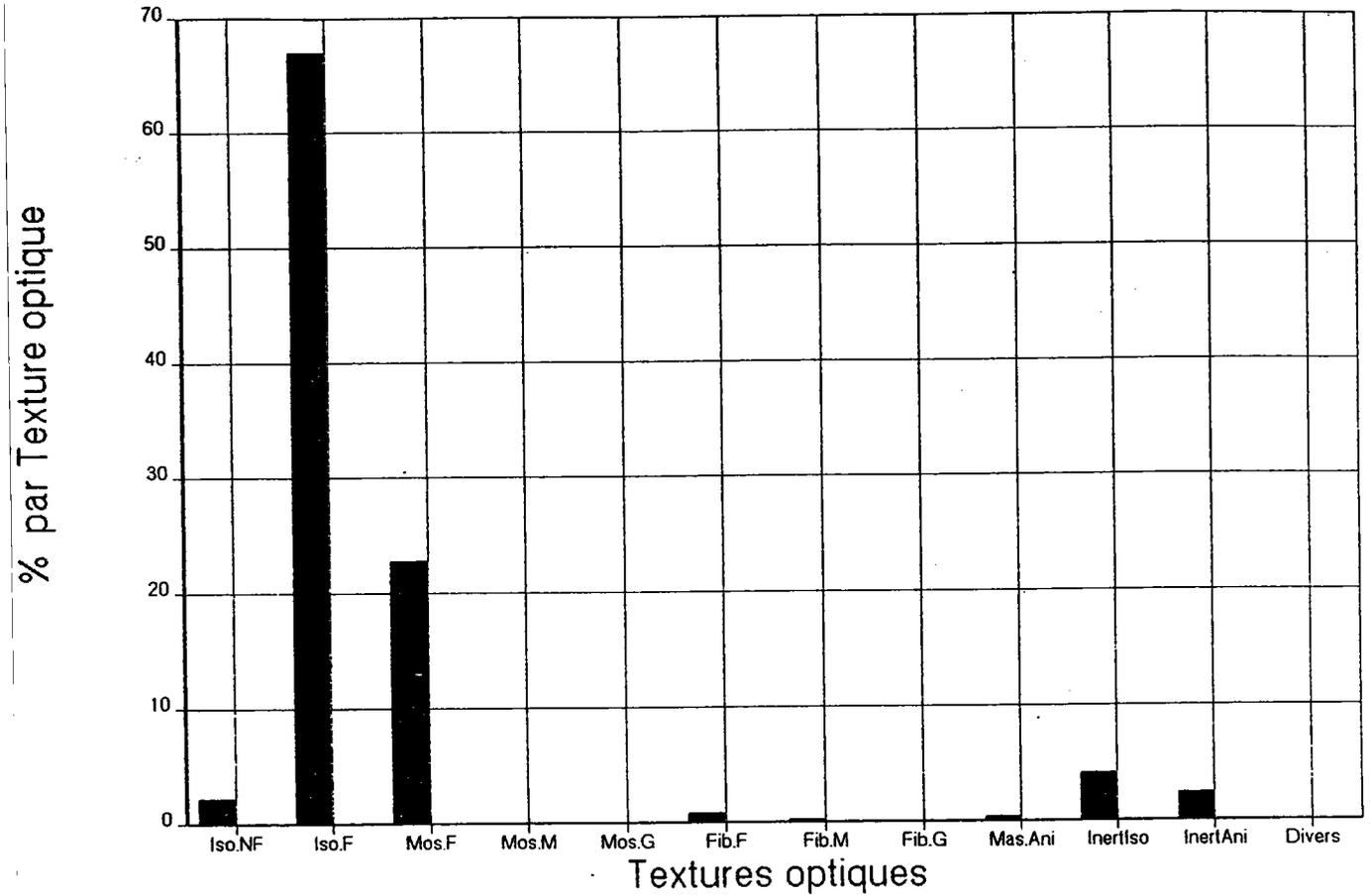
Isotropes Non Fondus	2.40 %
Isotropes Fondus	68.00 %
Mosaïques Fines	23.40 %
Mosaïques Moyennes	0.40 %
Mosaïques Grossières	0.00 %
Fibres Fines	2.00 %
Fibres Moyennes	0.00 %
Fibres Grossières	0.00 %
Massives anisotropes	0.00 %
Inertes Isotropes	2.20 %
Inertes Anisotropes	1.60 %
Divers	0.00 %
Total	100.00 %

ESSAI 3



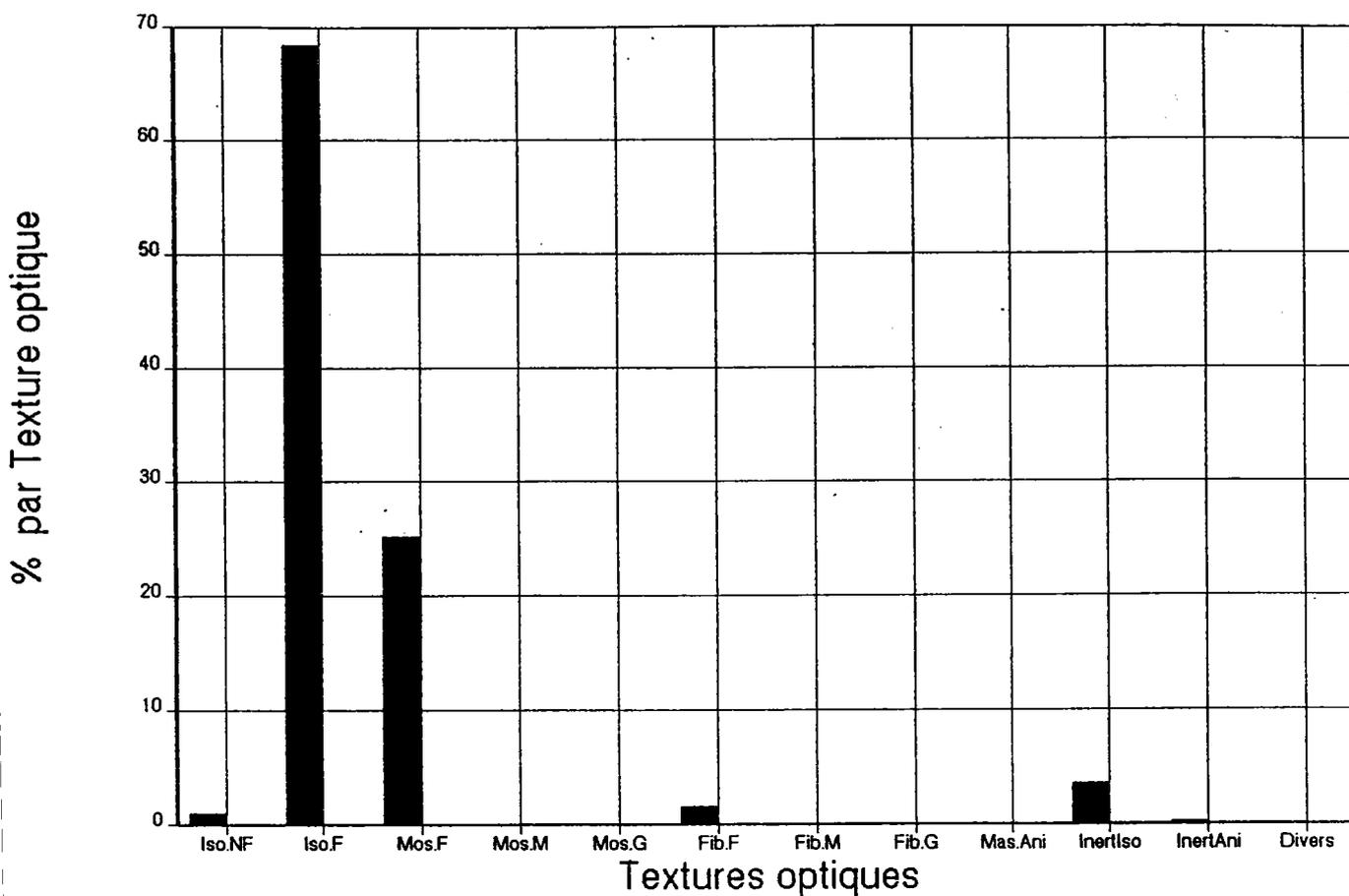
Isotropes Non Fondus	3.40 %
Isotropes Fondus	67.00 %
Mosaïques Fines	25.60 %
Mosaïques Moyennes	0.00 %
Mosaïques Grossières	0.00 %
Fibres Fines	0.00 %
Fibres Moyennes	0.00 %
Fibres Grossières	0.00 %
Massives anisotropes	0.00 %
Inertes Isotropes	3.20 %
Inertes Anisotropes	0.80 %
Divers	0.00 %
Total	100.00 %

ESSAI 4



Isotropes Non Fondus	2.20 %
Isotropes Fondus	67.00 %
Mosaïques Fines	22.80 %
Mosaïques Moyennes	0.00 %
Mosaïques Grossières	0.00 %
Fibres Fines	0.80 %
Fibres Moyennes	0.20 %
Fibres Grossières	0.00 %
Massives anisotropes	0.40 %
Inertes Isotropes	4.20 %
Inertes Anisotropes	2.40 %
Divers	0.00 %
Total	100.00 %

ESSAI 5



Isotropes Non Fondus	1.00 %
Isotropes Fondus	68.40 %
Mosaïques Fines	25.20 %
Mosaïques Moyennes	0.00 %
Mosaïques Grossières	0.00 %
Fibres Fines	1.60 %
Fibres Moyennes	0.00 %
Fibres Grossières	0.00 %
Massives anisotropes	0.00 %
Inertes Isotropes	3.60 %
Inertes Anisotropes	0.20 %
Divers	0.00 %
Total	100.00 %

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1 : *Evolutions des pourcentages de carbone et du pourcentage d'oxygène au cours de la formation du charbon.*

TABLEAU 2 : *Classement des brais suivant leur température de ramollissement (Echelle "bille et anneau").*

TABLEAU 3 : *Relations entre l'extraction des brais et leurs propriétés dans la fabrication des anodes utilisées dans la production d'aluminium.*

TABLEAU 4 : *Définitions et dénominations des extraits aux solvants sélectifs.*

TABLEAU 5 : *Correspondance entre indice de rétention et le nombre de noyaux aromatiques d'un composé.*

TABLEAU 6 : *Attributions des bandes en spectroscopie infra rouge.*

TABLEAU 7 : *Découpage des spectres RMN ^1H .*

TABLEAU 8 : *Découpage des spectres RMN ^{13}C .*

TABLEAU 9 : *Résumé des principales techniques d'identification structurales des brais et de leurs fractions.*

TABLEAU 10 : *Groupements structuraux rencontrés dans les dérivés charbonniers.*

TABLEAU 11 : *Quelques propriétés physico-chimiques des brais étudiés.*

TABLEAU 12 : *Résultats pondéraux des extractions aux solvants sélectifs.*

TABLEAU 13 : *Conditions opératoires de l'extrographie des brais.*

TABLEAU 14 : *Résultats pondéraux des extrographies des brais.*

TABLEAU 15 : *Analyses élémentaires des fractions d'extrographie sous azote du brai B1.*

TABLEAU 16 : *Analyses élémentaires des fractions d'extrographie du brai B1 (propulsion : pompe).*

TABLEAU 17 : *Analyses élémentaires des fractions d'extrographie du brai B2 (pompe).*

TABLEAU 18 : *Résultats des masses moyennes en nombre des fractions d'extrographie des brais.*

TABLEAU 19 : *Découpage des spectres RMN ^1H selon J. K. BROWN et W. R. LADNER.*

TABLEAU 20 : Résultats des RMN ^1H et ^{13}C du brai B1 et des fractions d'extrographies obtenues par propulsion des solvants avec la pompe (nd = non déterminé).

TABLEAU 21 : Résultats des RMN ^1H et ^{13}C du brai B2 et des fractions d'extrographie (nd = non déterminé).

TABLEAU 22 : Résultats des RMN ^1H et ^{13}C du brai B1 et des fractions d'extrographie obtenues par propulsion des solvants à l'azote (nd = non déterminé).

TABLEAU 23 : Résultats de la chromatographie en phase gazeuse de la fraction FI du brai B2.

TABLEAU 24 : Résultats de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse de la fraction FI du brai B1.

TABLEAU 25 : Attribution des principales bandes infra rouge.

TABLEAU 26 : Résultats du calcul du facteur d'aromaticité des fractions d'extrographie du brai B1 (obtenues avec la pompe).

TABLEAU 27 : Résultats du calcul du facteur d'aromaticité des fractions d'extrographie du brai B1 (obtenues sous azote).

TABLEAU 28 : Résultats du calcul des facteurs d'aromaticité des fractions d'extrographie du brai B2.

TABLEAU 29 : Résultats pondéraux de la chromatographie d'adsorption sur colonne mixte silice - alumine.

TABLEAU 30 : Masses moyennes en nombre des résidus B3, B4, B5 et B6.

TABLEAU 31 : Quelques propriétés physico-chimiques des résidus mesurées au centre de recherche TOTAL.

TABLEAU 32 : Quelques propriétés physico-chimiques des résidus mesurées par nous.

TABLEAU 33 : RMN ^1H des résidus B3, B4, B5 et B6.

TABLEAU 34 : Résultats pondéraux de la chromatographie SARA sur silice et sur alumine (pourcentage en poids).

TABLEAU 35: Conditions opératoires de l'extrographie.

TABLEAU 36 : Résultats des extrographies des résidus B3, B4, B5 et B6(% en masse).

TABLEAU 37 : RMN ^1H et ^{13}C des fractions d'extrographie.

TABLEAU 38 : Analyses élémentaires et masses moyennes en nombre des fractions d'extrographie des produits B3 à B6.

TABLEAU 39 : Facteurs d'aromaticité des résidus B3 à B6 et de leurs fractions d'extrographie calculés à partir des spectres Infra Rouge.

TABLEAU 40 : Résultats pondéraux des extractions aux fluides supercritiques (pourcentage en poids).

TABLEAU 41 : Analyses élémentaires et masses moyennes en nombre des extraits supercritiques.

TABLEAU 42 : Analyses des métaux lourds dans les extraits supercritiques.

TABLEAU 43 : Facteurs d'aromaticité des extraits supercritiques des brais B3, B4, B5 et B6 calculés par spectroscopie Infra Rouge.

TABLEAU 44 : Répartition en familles de protons des extraits supercritiques des brais B3, B4, B5 et B6 par RMN ^1H .

TABLEAU 45 : Comparaison de la composition chimique des fractions FI d'extrographie et HS supercritique des 4 résidus.

TABLEAU 46 : Conditions opératoires et résultats de l'étude par extrographie selon R. MENENDEZ.

TABLEAU 47 : Caractéristiques de l'huile anthracénique

TABLEAU 48 : Résultats de l'extrographie de l'huile anthracénique

TABLEAU 49 : Analyses élémentaires et masses moyennes en nombre des fractions d'extrographie (produit B7).

TABLEAU 50 : Résultats de la chromatographie en phase vapeur de l'huile anthracénique et de la CC/MS de la fraction FI d'extrographie.

TABLEAU 51 : Résultats de la RMN ^1H des fractions d'extrographies.

TABLEAU 52 : Conditions opératoires de l'extrographie (exercice interlaboratoires).

TABLEAU 53 : Série et volumes de solvants utilisés et résultats pondéraux des différentes fractions.

TABLEAU 54 : Analyses réalisées sur les sous fractions d'extrographie.

TABLEAU 55 : Résultats de la CC/MS des sous fractions F11, F110, F120 et F130.

TABLEAU 56 : Concentrations relatives des composés à 3, 4, 5 et 6 noyaux aromatiques dans les sous fractions.

TABLEAU 57 : Analyses élémentaires des sous fractions F130, F112, F1112, F1112 et F1116.

TABLEAU 58 : Résultats des RMN ^1H des sous fractions.

TABLEAU 59 : Facteur d'aromaticité de quelques sous fractions calculé à partir des spectres FTIR.

TABLEAU 60 : Résultats de l'étude par chromatographie sur couche mince.

TABLEAU 61 : Résultats des extrographies.

TABLEAU 62 : Résultats des analyses élémentaires des fractions d'extrographie de METZ.

TABLEAU 63 : Résultats de la RMN ^1H des fractions d'extrographie.

TABLEAU 64 : Résultats des facteurs d'aromaticité calculés par infra rouge.

TABLEAU 65 : Résultats pondéraux des extrographies des résidus B1, B8 et B9.

TABLEAU 66 : Résultats pondéraux des extractions séquentielles au soxhlet des résidus B1, B8 et B9.

TABLEAU 67 : Résultats des RMN ^1H du résidu B1, des fractions de soxhlet et des fractions d'extrographie.

TABLEAU 68 : Résultats des RMN ^1H du résidu B8, des fractions de soxhlet et des fractions d'extrographie.

TABLEAU 69 : Résultats des RMN ^1H du résidu B9, des fractions de soxhlet et des fractions d'extrographie.

TABLEAU 70 : Résultats des analyses élémentaires du résidu B1, des fractions de soxhlet et des fractions d'extrographie.

TABLEAU 71 : Résultats des analyses élémentaires du résidu B8, des fractions de soxhlet et des fractions d'extrographie.

TABLEAU 72 : Résultats des analyses élémentaires du résidu B9, des fractions de soxhlet et des fractions d'extrographie.

TABLEAU 73 : Facteur d'aromaticité des fractions de soxhlet et des fractions d'extrographie du brai B1 calculé par spectroscopie infra rouge.

TABLEAU 74 : *Facteur d'aromaticité du résidu B8, des fractions de soxhlet et des fractions d'extrographie calculé par spectroscopie infra rouge.*

TABLEAU 75 : *Facteur d'aromaticité du résidu B9, des fractions de soxhlet et des fractions d'extrographie calculé par spectroscopie infra rouge.*

TABLEAU 76: *Résultats des ATG des résidus lourds étudiés.*

TABLEAU 77 : *Résultats des ATG des fractions d'extrographie et de soxhlet des résidus lourds étudiés.*

TABLEAU 78 : *Résultats des masses résiduelles des fractions d'extrographie et de soxhlet à 950°C d'après les thermogrammes et calculées en respectant les pourcentages dans le brai initial.*

TABLEAU 79 : *Résultats des masses résiduelles des fractions d'extrographie et de soxhlet à 950°C d'après les thermogrammes et calculées en respectant les pourcentages dans le brai initial B1.*

TABLEAU 80 : *Résultats des ATG des sous fractions d'extrographie du brai B1.*

TABLEAU 81: *Résultats des Analyses Pyro oxydante des brais B1 à B6.*

TABLEAU 82: *Résultats des APO des fractions d'extrographie.*

TABLEAU 83 : *Résultats de la réactivité thermique et de la mésophase des brais B1 et B2.*

TABLEAU 84 : *Correspondance entre la dénomination des résidus danla publication et celle de ce mémoire.*

TABLEAU 85: *Résultats pondéraux de la chromatographie SARA.*

TABLEAU 86 : *Résultats pondéraux des extrographies des résidus B10 à B24.*

TABLEAU 87 : *Résultats de l'analyse thermogravimétrique (pourcentages en poids restants) en fonction de la température.*

TABLEAU 88 : *Résultats des analyses pyro oxydante.*

TABLEAU 89 : *Analyses élémentaires des brais.*

TABLEAU 90 : *Résultats de RMN 13C (facteur d'aromaticité fa)et RMN 1H (H α , H β , H γ , H δ) des brais.*

TABLEAU 91 : *Résultats des propriétés physicochimiques des brais (IOH, TI, Mn et DA).*

TABLEAU 92 : *Résultats de la plastométrie GIESELER.*

TABLEAU 93 : *Résultats de la texture optique des cokes (par microscopie optique).*

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1 : *Processus de formation du charbon.*

FIGURE 2 : *Modèles moléculaires du charbon proposés : (a) par WISER (b) par SCHINN (modèle biphasique, les pointillés délimitent la phase extractible).*

FIGURE 3 : *Bilan matière moyen de la carbonisation d'un charbon à 30% de matières volatiles.*

FIGURE 4 : *Bilan matière de la distillation des goudrons de cokéfaction.*

FIGURE 5 : *Quelques applications industrielles des brais.*

FIGURE 6 : *Schéma de principe d'une raffinerie.*

FIGURE 7 : *Exemple de méthodes d'extractions aux solvants sélectifs.*

FIGURE 8 : *Définition des fractions huile, asphaltène et préasphaltène en fonction du pourcentage de groupements OH, de la masse moyenne en nombre et du rapport CINT / CT.*

FIGURE 9 : *Droites d'étalonnage de la DO en fonction des concentrations en asphaltènes mesurée dans le tétrahydrofurane à des longueurs d'onde différentes.*

FIGURE 10 : *Exemple de protocole analytique d'étude de dérivés charbonniers.*

FIGURE 11a : *Rendements d'extraction d'un brai extrait au toluène supercritique en fonction de la pression et de la température.*

FIGURE 11b : *Evolution des structures moléculaires moyennes au cours de l'extraction d'un brai au toluène supercritique en fonction de la température.*

FIGURE 12 : *Exemple de modes opératoires de la méthode SARA.*

FIGURE 13 : *Exemples de modes opératoires des chromatographies d'adsorption sur colonne de silice, d'alumine, et colonne mixte silice - alumine.*

FIGURE 14 : *Schéma de principe de la chromatographie par perméation de gel.*

FIGURE 15 : *Exemple de fractionnement par HPLC sur aminosilane du brai charbonnier B1.*

FIGURE 16 : *Exemples de chromatogrammes sur couche mince du résidu pétrolier B6 et du brai pétrolier B9.*

FIGURE 17 : *Chromatogramme en phase gazeuse sur colonne capillaire d'une fraction*

légère du brai charbonnier basse température B10 (fraction FI d'extrographie).

FIGURE 18 : *Chromatogramme au CO₂ supercritique du brai pétrolier B6.*

FIGURE 19 : *Spectre infra rouge du brai charbonnier B8 et du résidu pétrolier B9.*

FIGURE 20 : (a) : *Identification de tryphénylène, de benzo (a) carbazole, et de phénanthridone par spectroscopie de phosphorescence dans une fraction de brai charbonnier (la partie hachurée correspond au spectre de phosphorescence de la molécule seule).*

(b) : *Spectre de phosphorescence d'un mélange de phénanthridone et de benzo (a) carbazole en présence et en absence de CH₃I.*

(c) : *Exemple de spectre de fluorescence UV/synchrone d'un mélange d'anthracène, de 9,10-diméthylanthracène, de pérylène, de dibenzo (b, def) chrysène et de naphhtacène; $\Delta\lambda = 3\text{nm}$.*

FIGURE 21 : *Spectres RMN ¹H des brais charbonniers B8 et pétrolier B9 (dans CDCl₃ - BRUCKER AM 400 - 400 MHz).*

FIGURE 22 : *Spectres RMN ¹³C du brai pétrolier B4 (dans CDCl₃ - BRUCKER AM 400 - 400 MHz).*

FIGURE 23 : *Thermogramme obtenu par ATG du brai pétrolier B9.*

FIGURE 24 : *Thermogramme obtenu par APO du brai charbonnier B1.*

FIGURE 25 : *Modélisation d'un extrait supercritique de charbon selon K. D. BARTLE et selon un logiciel informatique.*

FIGURE 26 : *Photographies des brais B1 et B2 (obtenues au microscope optique en contraste interférentiel (grossissement x600)). (a) : B1 ; (b) : B2..*

FIGURE 27 : *Evolutions du rapport H/C des brai B1 et B2 et de leurs fractions d'extrographie.*

FIGURE 28 : *Evolutions des rapports N/C des fractions d'extrographie des brais B1 et B2.*

FIGURE 29 : *Evolutions des masses moyennes en nombre des fractions d'extrographie.*

FIGURE 30 : *Chromatographie par perméation de gel des fractions d'extrographie des brais B1 et B2.*

FIGURE 31 : *Histogramme de la concentration par zones d'index de la fraction FI du brai B1.*

FIGURE 32 : *Déçoupage des spectres infra rouge.*

FIGURE 33 : *Spectres infra rouge des fractions d'extrographie des brais B1 et B2.*

FIGURE 34 : *Evolutions des rapports Hali/Har calculés par Infra Rouge.*

FIGURE 35 : *Chromatographie liquide haute pression des brais B1 et B2.*

FIGURE 36 : *Histogramme des résultats des masses moyennes en nombre des résidus B3, B4, B5 et B6.*

FIGURE 37 : *Histogramme des résultats d'extrographie des résidus B3, B4, B5 et B6.*

FIGURE 38 : *Spectres RMN 1H des fractions d'extrographie du résidu B3.*

FIGURE 39 : *Chromatogramme capillaire de la fraction FI du résidu B6.*

FIGURE 40 : *Résultats de l'étude par perméation de gel des fractions d'extrographie du résidu B6.*

FIGURE 41 : *Spectres infra rouge des fractions d'extrographie des résidus B3, B4, B5 et B6 (en pastille dans KBr).*

FIGURE 42 : *Chromatographie supercritique des résidus B3, B4, B5, B6 et de leurs fractions FI d'extrographie.*

FIGURE 43 : *Chromatogrammes en phase gazeuse des extraits supercritiques des résidus B3, B4 et B5.*

FIGURE 44 : *Evolutions des répartitions pondérales des fractions par SARA sur silice et alumine.*

FIGURE 45 : *Résultats de l'étude par chromatographie sur couche mince du résidu B6.*

FIGURE 46 : *Histogramme de la répartition pondérale des fractions d'extrographie de l'huile anthracénique.*

FIGURE 47 : *Chromatogramme en phase vapeur de la fraction FI de l'huile B7.*

FIGURE 48 : *Répartition pondérale des 77 sous fractions de 40ml de la fraction FI.*

FIGURE 49 : *Répartition pondérale des 39 sous fractions de 100ml de la fraction FII.*

FIGURE 50 : *Répartition pondérale des 39 sous fractions de 100ml de la fraction FIII.*

FIGURE 51 : *Répartition pondérale des 21 sous fractions de 100ml de la fraction FIV.*

FIGURE 52 : *Répartition pondérale des 33 sous fractions de 100ml de la fraction FV.*

FIGURE 53 : *Chromatogramme en phase gazeuse de la sous fraction FI_{1 0}.*

FIGURE 54 : *Evolutions des proportions de composés aromatiques à 3, 4, 5 et 6 cycles*

présents dans les différentes sous fractions.

FIGURE 55 : Spectres RMN ^1H des sous fractions FI_1 , FI_{10} , FII_2 et FIII_2 .

FIGURE 56 : Spectres infra rouge de quelques sous fractions étudiées.

FIGURE 57 : Résultats de l'étude par chromatographie sur couche mince des sous fractions.

FIGURE 58 : Evolutions des structures par chromatographie sur couche mince dans les sous fractions de la FI.

FIGURE 59 : Histogramme de la répartition pondérale des fractions d'extrographies trois résidus B1, B8 et B9.

FIGURE 60 : Schéma du soxhlet.

FIGURE 61 : Histogramme de la répartition pondérale des extraits au soxhlet des trois résidus B1, B8 et B9.

FIGURE 62 : Exemples de réactions ayant lieu au cours du traitement thermique d'un brai.

FIGURE 63 : Schéma de la carbonisation des composés organiques.

FIGURE 64 : Photographie de mésophases dans un brai charbonnier haute température (420°C - 2 heures). Influence des QI primaires.

FIGURE 65 : Schéma du montage d'analyse thermogravimétrique.

FIGURE 66 : Thermogrammes de l'ATG des brais B8 et B9.

FIGURE 67 : Thermogrammes de l'ATG des fractions d'extrographie et de soxhlet.

FIGURE 68 : Thermogrammes de l'ATG des sous fractions d'extrographie du brai B1.

FIGURE 69 : Loi de chauffe de l'APO.

FIGURE 70 : Corrélation entre le pourcentage en masse de la fraction FII obtenue par extrographie et le pourcentage en masse de résidu obtenu par analyse pyrooxydative pour les quatre produits.

FIGURE 71 : Evolution du pourcentage de carbone dans le palier P6 de l'APO.

FIGURE 72 : Evolutions des QI et TI des brais B1 et B2 en fonction du temps (isotherme 470°C).

FIGURE 73 : Thermogrammes de l'ATG d'un brai BT (B10), d'un brai HT (B17), et d'un brai pétrolier (B20).

FIGURE 74 : Programme de température de l'analyse pyro oxydante.

FIGURE 75 : Résultats des APO d'un brai BT (B10), HT (B17), et pétrolier (B20).

FIGURE 76 : Résultats de l'ACP

FIGURE 77 : Dendogramme de la CHA des résultats de la SARA sur alumine

FIGURE 78 : Résultats de l'ACP représentation en deux dimensions sur le plan principal.

FIGURE 79 : Photographies de semi cokes des résidus B3, B4, B5 et B6.

FIGURE 80 : Photographies de mésophases obtenues par pyrolyse des résidus B3 et B5.