Introduction à une étude des goudrons de distillation à basse température

(Ire suite) (*)

INSTITUT NATIONAL DE L'INDUSTRIE CHARBONNIERE

L. COPPENS.

Docteur en Sciences, Chef de Laboratoire J. BRICTEUX, Licencié en sciences

M. NEURAY, Docteur en Sciences

SAMENVATTING

Deze nota's vormen het eerste vervolg van een studie over de kwalitatieve samenstelling van teer gewonnen op lage temperatuur.

Aangetoond wordt dat het olefinisch deel van de onderzochte primaire teer hoofdzakelijk bestaat uit termen van de 1-, trans-2- en cis-2-olefinen. Van deze drie reeksen normale olefinen treft men al die termen aan die kunnen bestaan binnen de kooktemperaturen van de beschouwde fractie (\cong 140 à \cong 290° C). Kwantitatief zijn de 1-olefinen overwegend ; de trans-2-olefinen vertegenwoordigen slechts 50 % van de 1-olefinen en de verschillende cis-2-olefinen komen slechts in zeer kleine gehalten voor.

Door middel van chromatografische registrering van de gasfase, stelt men vast dat, voor een bepaald koolstofgetal, het verschijnen van de bijhorende normale olefinen wordt voorafgegaan door de veel meer uitgebreide aftekening van een complex geheel van olefinische vertakte isomeren. Men heeft kunnen aantonen dat hierin overwegend de termen van zes homologe reeksen aanwezig zijn. Men is thans bezig met de identificatie van deze reeksen.

RESUME

Ces notes constituent la première suite d'une étude ayant pour objet la composition qualitative des goudrons de basse température.

On y montre que la partie oléfinique du goudron primaire examiné est constituée essentiellement de termes des 1-, trans-2- et cis-2-oléfines. De ces trois séries d'oléfines normales, tous les termes compatibles avec le domaine des températures d'ébullition de la fraction étudiée (\cong 140 à \cong 290 °C) sont présents. Quantitativement, les 1-oléfines sont prédominantes, les trans-2-oléfines ne représentent que 50 % environ des 1-oléfines et la concentration relative des diverses cis-2-oléfines est faible.

Aux enregistrements chromatographiques en phase vapeur, on constate qu'à chaque niveau de carbone, l'élution des trois oléfines normales correspondantes est précédée d'une élution beaucoup plus étalée correspondant à un ensemble complexe d'isomères oléfiniques ramifiés. On y a pu mettre en évidence la présence prépondérante de termes appartenant à six séries homologues. Le travail d'identification de ces séries est en cours.

SOMMAIRE

o. PREAMBULE.

1. ISOLEMENT DE LA FRACTION OLEFINIQUE ETUDIEE.

2. ETUDE QUALITATIVE DE LA FRACTION OLEFINIQUE.

21. Les oléfines normales.

211. Repérage.

- 212. Mise en évidence des séries homologues et identification des oléfines normales.
- 22. Le problème des oléfines ramifiées : Premier travail d'approche,

5. CONCLUSIONS.

^(*) Ce texte a fait l'objet du Bulletin « Houille et Dérivés » Inichar nº 24; la première partie (Bulletin nº 21) a paru dans le numéro de février 1961 des A.M.B.

O. PREAMBULE

Dans cette Introduction à une Etude des Goudrons de Basse Température, nous avons d'abord examiné qualitativement la partie paraffinique d'un goudron industriel provenant de l'usine de carbonisation de Velsen (Sarre) [1].

Ce goudron primaire est produit à partir d'un mélange de charbons flambants (MV sur sec sans cendres : \cong 37.7 %) carbonisé vers 600 °C, dans des fours à parois métalliques fixes, du type Lurgi. Les installations de récolte et de traitement des sousproduits séparent les produits liquides en deux fractions :

Fraction 1 : Essence purifiée, distillant de 60 à 180 °C.

Fraction 2 : Goudron brut, étêté à 180 °C.

Les deux fractions sont obtenues respectivement à raison de \approx 1 kg et \approx 10,25 kg par 100 kg de charbon sec à \approx 9 % de cendres.

La fraction paraffinique, étudiée précédemment (fraction Nt_{c250}^{-} , schéma de rappel de la figure 1), couvrait un domaine de températures d'ébullition s'étendant en réalité de \approx 140 à \approx 290 °C (¹).

Les séparations chromatographiques en phase vapeur de cette fraction paraffinique ont montré qu'elle contient la suite ininterrompue des paraffines normales compatibles avec le domaine des températures d'ébullition de la fraction, soit huit termes depuis le n.nonane jusqu'au n.hexadécane. Les pics de ces huit hydrocarbures rectilignes se dégagent fortement d'un contexte de guelque 34 pics secondaires beaucoup moins importants quantitativement. Ces pics secondaires correspondent à des paraffines ramifiées et se reproduisent de façon régulière. Vingt-cinq termes ont été identifiés. Ils appartiennent respectivement à cinq séries homologues. Ce sont d'abord des isomères monométhylés appartenant aux séries des 2-méthyl, 3-méthyl et 4-méthylparaffines, puis quelques termes biméthylés représentant les séries des diiso et 2.2'-diméthylparaffines. Quantitativement. les termes des 3 séries monométhylées sont prédominants, surtout les 2-méthylparaffines.

En ce qui concerne la fraction oléfinique (Nt₂₈₀), objet de la présente étude, quelques remarques préliminaires s'imposent. Il y a d'abord lieu d'attirer l'attention sur le fait que dans la fraction oléfinique, l'isomérie peut être beaucoup plus complexe. A l'isomérie du substitution peut en effet s'ajouter celle résultant de la position de la ou des doubles liaisons, ainsi que l'isomérie géométrique.

D'autre part, pour les longueurs de chaînes auxquelles nous aurons affaire ici, les produits de référence, à l'exception des 1-oléfines, sont inexistants dans le commerce.

Dans la littérature, la même carence se présente en ce qui concerne les températures d'ébullition, dont la connaissance peut être d'un grand appoint dans l'orientation et la confirmation du travail d'identification. Toutefois, la littérature renseigne les températures d'ébullition des termes inférieurs (C < 9) de nombreuses séries oléfiniques homologues [5]). Comme nous le verrons au cours de l'exposé, ces données, bien que limitées, ne sont pas sans intérêt.

Terminons ce préambule en notant que la littérature signale des cas d'isomérisation de certaines oléfines complexes, au cours d'opérations de fractionnement, telles que celles effectuées sur gel de silice [6]. Nous n'avons pu observer de telles altérations au cours de la présente étude. Sans doute, dans les goudrons de basse température, le processus de carbonisation n'a-t-il laissé subsister que les termes oléfiniques les plus stables.

1. ISOLEMENT DE LA FRACTION OLEFINIQUE ETUDIEE

Afin de situer dans son contexte la fraction oléfinique étudiée dans ces notes, on a reproduit à la figure 1, le schéma d'isolement des huiles neutres du goudron brut et leur résolution en huiles paraffiniques, oléfiniques et aromatiques.

det

Les enregistrements de la figure 2 montrent le fractionnement en phase vapeur des huiles neutres Nt et des 3 fractions Nt ..., Nt ..., Nt ...,

Nt₂₈₀ et des 3 fractions Nt₂₈₀, Nt₂₈₀, Nt₂₈₀, Comme il est indiqué au tableau de rappel I. la fraction Nt₂₈₀ représente 1,03 % en poids du goudron brut.

⁽¹⁾ En réalité, le goudron brut, étêté à 180°, à l'usine, renfermait encore, en faibles quantités, des constituants bouillant notablement en dessous de la température d'étêtage.



Fig. 1 — Schéma d'isolement des huiles neutres et de leur résolution en huiles paraffiniques, oléfiniques et aromatiques.



Bilan matières après chaque stade des séparations préalables (%, en poids, rapportés au goudron brut).

Dé	braiage	Extrait et ba	acide sique	Distillat huiles	tion des neutres	Résolution F. fraction I	IA de la Nt _{<280}
		A ^{nt}	17.03	Nt<280	9.35	$\tilde{Nt}_{<280}$ $Nt_{<280}^{=}$ Nt^{0}	1,54 1,03 6,24
A	39,27	~360	-1195			Transitions Pertes	0,02 0,52
	-			Nt>280	8,58	\rightarrow	8,58
		A 40	20,95	\rightarrow	20.95	\rightarrow	20.95
		A_<360	0,22	\longrightarrow	0,22	\rightarrow	0,22
		Perfes	0,17	>	0,17	\longrightarrow	0,17
В	60.73		60.73	\rightarrow	60,73	\rightarrow	60,73
Σ	100		100	r i	100	1 · · · ·	100



Temps en minutes



Enregistrements chromatographiques en phase vapeur de la fraction de départ (Nt_{<280}) et des fractions paraffinique (Nt_{<280}),

oléfinique $(Nt_{<280}^{=})$ et aromatique $(Nt_{<280}^{0})$ obtenues.

Appareils : Fractomètre Perkin Elmer, type 116; colonne n° 39, de 592 cm (d.i.: 0,483 cm), à phase fixe constituée de graisse de silicone « Dow Corning High Vacuum Grease » traitée suivant Cropper et Heywood [10], sur support de Firebrick C_{22} aux dimensions de 246 à 495 μ (graisse : 20 %).

Conditions opératoires des quatre enregistrements: Température de fractionnement: 190°C; débit He: 35.0 Ncm³/min (34.9 Ncm³/min; pour E 2236); prise: \cong 20 μl ; tension pont: 8 V; S.E.: 1/4 (1/2 pour E 2236); déroulement enregistreur: 1/4 cm/min.

2. ETUDE QUALITATIVE DE LA FRACTION OLEFINIQUE

Dans le travail qualitatif d'attribution des divers pics oléfiniques, on procèdera comme pour la fraction paraffinique [1]. On recherchera donc d'abord la localisation et l'attribution des pics correspondant aux oléfines normales (division 21). On abordera ensuite le problème beaucoup plus complexe posé par les oléfines ramiliées (division 22).

21. Les oléfines normales.

La marche suivie implique, en premier lieu, le repérage de l'ensemble des pics correspondant aux oléfines rectilignes (division 211). Ces dernières sont ensuite classées suivant leur appartenance à l'une ou l'autre des séries homologues qui seront mises en évidence par la représentation log $T_R =$ f (nombre de C), suivant James et Martin [1] [2]. On procèdera finalement aux attributions individuelles (division 212); dans cette dernière étape, nous aurons recours à la spectroscopie infrarouge.

211. Repérage des oléfines normales.

Comme pour les paraffines normales, le repérage des oléfines rectilignes a été fait à l'aide de tamis moléculaires Linde 5A [1]. Rappelons simplement que la méthode consiste à soumettre la fraction étudiée à un fractionnement chromatographique en phase gazeuse, réalisé sur une colonne de partition ordinaire couplée à une colonne de tamis moléculaires. Cette dernière élimine plus ou moins complètement les hydrocarbures rectilignes. La localisation de ceux-ci peut ainsi être faite en comparant l'enregistrement obtenu avec un autre enregistrement réalisé à l'aide d'une simple colonne de partition.

Nous avons indiqué antérieurement les conditions opératoires que demande l'application de la méthode dans le cas de mélanges couvrant un domaine de températures d'ébullition étendu (voir [1], division 21). Dans le cas de la fraction oléfinique, la séparation suffisante des divers isomères rectilignes exige en outre des températures de fractionnement beaucoup plus faibles que dans le cas des paraffines.

Aussi, le repérage des oléfines rectilignes de la

fraction Nt₂₈₀ a-t-il été fait en opérant à trois températures de fractionnement différentes, soit 140, 156 et 184 °C respectivement. Des couples de chromatogrammes obtenus à ces trois températures, on a retenu à la figure 3, les parties alliant une bonne séparation et l'élimination quasi complète des isomères oléfiniques rectilignes.

La comparaison des divers enregistrements de cette figure montre que le passage sur tamis moléculaires élimine les 5 séries de pics portant les indications $n_1^{=}$, $n_2^{=}$ et $n_3^{=}$. Ces oléfines rectilignes, groupées en triplets, se reproduisent avec la même régularité que nous avons pu observer dans le cas des paraffines normales.

On remarquera que, dans chacun des triplets, les concentrations relatives décroissent régulièrement dans le sens $n_1^{=} \longrightarrow n_3^{=}$.

Certains pics d'oléfines rectilignes sont complexes et laissent un résidu qui doit être attribué à des composantes oléfiniques ramifiées. Ceci apparaît nettement dans le cas du pic 5²/₂ par exemple.

212. Mise en évidence des séries homologues et identification des oléfines normales.

Afin de clarifier l'exposé du travail d'attribution, nous en avons déjà résumé les résultats aux enregistrements E 2373 et E 2374 de la figure 4.

Voici la marche qui a été suivie :

a) Soit d'abord la série des pics 1 à 8

Ce sont les plus importants du point de vue quantitatif et leur position relative par rapport aux pics des paraffines normales (fig. 2, E 2240 et E 2241) suggérait que l'on avait affaire à la série des 1-oléfines, avec les termes allant du 1-nonène au 1-hexadécène.

Les produits de référence existant dans le commerce, la confirmation a été obtenue d'emblée.

b) Les pics 1_{2}^{-} à 7_{2}^{-} et 1_{3}^{-} à 7_{3}^{-}

La régularité dans la reproduction périodique des trois séries de pics $n_1^{=}$, $n_2^{=}$ et $n_3^{=}$ suggérait déjà a priori la présence de trois séries homologues, celle de la série des 1-oléfines (pics $n_1^{=}$) étant d'ailleurs déjà acquise et explicitée jusqu'aux attributions individuelles. En ce qui concerne les pics $n_2^{=}$ et $n_3^{=}$, leur attribution exigeait, comme préalable, la certitude de leur appartenance respective à deux autres séries homologues.

Cela étant, il fallait donc recourir au procédé graphique de James et Martin [1] et [2] et représenter pour l'ensemble des pics oléfiniques normaux, y compris les pics des 1-oléfines, les logarithmes des temps de rétention relatifs (T_R) en fonction du nombre d'atomes de carbone.

On a ainsi établi, pour les trois séries de pics $n_1^=$, $n_2^=$ et $n_a^=$, les temps de rétention corrigés pour l'air (T_r), les temps de rétention relatifs, par rapport au 1-dodécène (T_R) et les logarithmes de ces derniers. Le tableau II groupe l'ensemble de ces données numériques.







E 2370. Fractionnement sur la col de 606 cm (d.i. 0.483) à phase fixe Conditions opératoires: Températuum Grease » non traitée, sur support He: 31,6 Ncm³/min; prise: \cong 20, 20 %).

déroulement enregistreur : 1/4 cm/140 °C; débit He : 31,5 Ncm³/min ; E 2369. Fractionnement sur la colo_{2nt} enregistreur : 1/4 cm/min.

Conditions opératoires : Températt_{vec} une colonne de tamis moléculaires He : $32.8 \text{ Ncm}^3/\text{min}$; prise : $\cong 20.30 \text{ mesh}$, enduits de squalane - 1.6 % - déroulement enregistreur : 1/4 cm/

140 °C; débit He: 32,7 Ncm³/min; ent enregistreur: 1/4 cm/min.





and the second se









Fig. 7. - Examens spectroscopiques infrarouges des 2-heptène et 2-octène commerciaux.

Identification des constituants cis- et trans- piégés respectivement aux fractionnements chromatographiques en phase gazeuse. Conditions d'examen infrarouge ; Perkin Elmer modèle 21 ; prisme NaCl ; microcellule de 25 μ et solvant CS₂.

Tous les pics des oléfines rectilignes se trouvent ainsi attribués. Les pics n_1^{\pm} correspondent à la série homologue des 1-oléfines, les termes individuels allant du 1-nonène au 1-hexadécène ; les pics n_2^{\pm} représentent la série des trans-2-oléfines, avec les termes allant du trans-2-nonène au trans-2-pentadécène ; en ce qui concerne finalement les pics n⁼₃. ils correspondent à la série des cis-2-oléfines, les termes individuels se succédant du cis-2-nonène au cis-2-pentadécène. A notre connaissance, la présence de ces derniers isomères n'a pas encore été signalée dans les goudrons de basse température.



Temps en minutes

Fig. 8. — Etude des oléfines normales : Extrapolation des données expérimentales de la fraction Nt_{c280} vers les termes inférieurs en C_7 et C_8 .

E 2414. Conditions chromatographiques : Groupe de colonnes 48 et 49 ; température de fractionnement : 134 °C ; débit He : 28,6 Ncm³/min ; prise : $\simeq 20 \ \mu l$ d'un mélange constitué de la fraction Nt_{<280} et de 1-heptène, 2-heptène, 1-octène et 2-octène ; tension pont : 8 V ; S.E. : 1/2 ; déroulement enregistreur : 1/4 cm/min.



11e livraison

Ces attributions, si bien étayées qu'elles soient, appellent cependant une remarque importante : La systématique des températures d'ébullition, bien établie pour les oléfines inférieures (C < 9), montre que, dans le cas de la présence éventuelle d'oléfines rectilignes à doubles liaisons en position 5 et 4, ces isomères s'élueraient, selon toute vraisemblance, entre les 1-oléfines et les trans-2-oléfines. On ne peut ainsi exclure que, dans cet intervalle, ne puissent interférer, plus ou moins étalées, des élutions de termes appartenant à des séries oléfiniques à doubles liaisons en position plus interne que la position 2. Mais, la large prépondérance des 2-oléfines (cis et trans) est cependant mise en évidence par la rigueur avec laquelle celles-ci imposent les sommets des pics (cfr fig. 6).

La remarque que nous venons de faire mérite, toutefois, d'être retenue du point de vue quantitalif.

22. Le problème des oléfines ramifiées : Premier travail d'approche.

Le problème posé par les oléfines ramifiées de la fraction Nt₂₂₅₀ est encore actuellement à l'étude. On trouvera ci-dessous les premières indications de ce travail, ainsi que ses prespectives de développement.

Ici, la remarque par laquelle nous venons de terminer la division 212 prend tout son sens. C'est ainsi qu'à la figure 4. le groupe de quelque six pics précédant chaque triplet d'oléfines rectilignes n'émergent que difficilement de leur contexte. Celuici, selon toute vraisemblance, résulte de l'interférence d'un ensemble de pics mineurs correspondant à la multiplicité des isomères ayant pu résister aux conditions thermiques de la semi-carbonisation.

D'autre part, si on se limite aux seuls constituants prééminents dictant les sommets plus ou moins bien accusés des pics, on se retrouve encore, malgré tout, en face des difficultés déjà citées : ce sont les diflérences de polarité, l'absence de produits de référence et la carence de la littérature, tant en ce qui concerne les températures d'ébullition que le moyen de les calculer au départ des structures moléculaires.

Le problème posé par les oléfines ramifiées est donc extrêmement difficile, même si l'on ne considère que le seul point de vue qualitatif.

* * *

Ces réserves étant failes, voici les premières indications du travail encore en cours. Au stade actuel, on s'est limité à la mise en évidence de six séries homologues.

On a opéré sur une prise de la fraction Nt₂₈₀ enrichie en oléfines ramifiées par traitement à l'urée. On sait que l'urée, en présence d'une faible quantité de certains solvants organiques, forme des produits d'addition cristallisés avec les hydrocarbures aliphatiques rectilignes, entre autres. L'élimination du complexe, par filtration, et la distillation du solvant laissent un résidu, plus ou moins fortement enrichi en hydrocarbures ramiliés, suivant les conditions opératoires mises en œuvre (⁸) [7] [8] [9].

Sur la fraction Nt₂₈₀ enrichie, obtenue dans le cas présent, on a effectué trois fractionnements chromatographiques en phase gazeuse, E 2378, E 2380 et E 2379, aux températures de 160, 180 et 200 °C respectivement. Des trois enregistrements on a retenu à la figure 10 les parties qui entreront en ligne de compte dans ce qui suit.

Comme on le remarquera, l'élimination des oléfines rectilignes est loin d'être complète, mais l'enrichissement en oléfines ramifiées est néanmoins important dans l'ensemble, tout en variant suivant le nombre d'atomes de carbone (⁴).

Les mesures des temps de rétention nous ont donné le tableau expérimental V. Au tableau VI, on a déduit des données expérimentales correspondant aux températures de 160 et 200 °C, celles que l'on eût observées à 180 °C. Les relations de conversion étaient respectivement :

et

$$\log T_{p}^{180} = 1.096 \times \log T_{p}^{200}$$

 $\log T_{R}^{150} = 0.9108 \times \log T_{R}^{160}$

L'ensemble des valeurs de log T_R^{180} représentées en fonction du nombre d'atomes de carbone donnent le faisceau des six nouvelles droites homologues du diagramme de la figure 11.

Le travail d'identification des 6 séries homologues reste à faire. Pour le moins peut-on dire que, malgré la multiplicité des isomères oléfiniques ramifiés possibles, on ne se trouve pas devant une répartition sauvage. En d'autres termes, toute complexe que puisse être l'élution de la partie oléfinique ramifiéc, les réactions de découpage et de remembrement thermique ont, malgré tout, été orientées vers la prééminence de quelque six types moléculaires.

(4) L'élimination plus ou moins complète des oléfines rectilignes demande, en fait, plusieurs traitements successifs à l'urée. Nous avons du nous limiter à un seul traitement,

⁽⁸⁾ A 1 cc de la fraction Nt_{c280}^{-} placée dans un petit ballon de 50 cc, on ajoute 10 g d'urée finement broyée et mouillée par 25 cc de méthanol pur. Après avoir adapté un petit réfrigérant, on chauffe au bain-marie afin de dissoudre complétement l'urée. On laisse refroidir lentement en agitant fréquemment, afin d'obtenir la formation de cristaux très fins, facilement filtrables et pratiquement exempts d'occlusions. Après avoir laissé reposer pendant 24 h au frigo, on filtre sur büchner et lave 2 à 3 fois avec un peu d'isopentane froid. Le filtrat est ensuite lavé à l'eau afin d'éliminer l'alcool et l'urée en excès. On sèche sur Na₃SO₄ et distille finalement l'isopentane.

étant donné les faibles quantités de fraction $Nt^{=}_{c_{2}s_{0}}$ dont nous disposons.



Fig. 10. - Etude des oléfines ramifiées : Fractionnement sur le groupe de colonnes 48 et 49, à 160, 180 et 200 °C respectivement (E 2378, 2380 et 2379) de la fraction Nt_{<280} enrichie.

E 2378: Température de fractionnement: 160 °C; débit He: 28,4 Ncm³/min; prise: $\simeq 20 \ \mu l$; tension pont: 8 V; S.E.: 1/2; déroulement enregistreur: 1/4 cm/min. E 2380: Température de fractionnement: 180° C; débit He: 28,3 Ncm³/min; prise: $\simeq 20 \ \mu l$; tension pont: 8 V; S.E.: 1/2; déroulement enregistreur: 1/4 cm/min. E 2379: Température de fractionnement: 200 °C; débit He: 28,4 Ncm³/min: prise: $\simeq 20 \ \mu l$; tension pont: 8 V; S.E.: 1/2; déroulement enregistreur: 1/4 cm/min.



1169

TABLEAU	17
INDLEAU	v.

E 2378 : fraction Nt (160 °C)			E 2380: fraction $Nt_{<280}^{=}$ (180 °C)				E 2379: fraction $Nt_{<280}^{=}$ (200° C)				
Nº des pics	T _r (mm)	TR	$\log T_{\rm R}^{160}$	N° des pics	T _r (mm)	T _R	$\log T_{\rm R}^{180}$	Nº des pics	T _r (mm)	TR	log T _R ²⁰⁰
1-C12H24	543,1	1	0	1-C ₁₂ H ₂₄	314,1	1	0	1-C12H24	191.5	ĩ	o
1-C ₉ H ₁₈	128,3	0,236	-0,6271	1-C9H18	83,7	0,267	-0,5735	1-C ₉ H ₁₈	-	-	-
1-C10H20	203,0	0.374	-0.4271	1-C10H20	129.0	0,411	-0,3862	1-C10H20	84,9	0,443	— 0,353(
b c	182,8 175,2	0.337 0,323	- 0,4724 - 0,4908	1-C11H22	200,9	0,640	0,1938	1-C11H22	127,4	0,665	-0,177
d	166,1	0,306	-0,5143	1-C12H24	314,1	1	o	1-C12H24	191,5	1	o
1-C11H22 b	332.4 294,8	0,612 0,543	-0,2132 -0,2652	b c	270,5	0,880	- 0,0555 - 0,0675	1-C ₁₃ H ₂₆	288,4	1,506	0,177
d d	282.5 268,1	0,520 0,494	— 0,2840 — 0,3065	d e	259,4	0,820	- 0,0830	1-C14H28	430.5	2,248	0,351
1-C12H24	545.1	1	0	1	434.5	0,747	-0,1207	a b	404.8	2,114	0,325
a	507,6	0.935	-0,0292	1-C13H26	492,4	1,568	0,1954	c	576.6	1,967	0,293
c	477,4	0.879	-0,0500	Ь	437,1	1.392	0,1436	e	-	-	
d	442,8	0,815	- 0,0888	c	419.8	1.337	0,1261	ſ	326,5	1,705	0,231
f	420,4 393,5	0.705	-0,1051	1-C14H28	764.8	2,435	0,3865	1-C15H30	636,4 508.3	3,322	0,521
1-C13H26	885.7	1,631	0,2125	а	718.7	2,288	0,3595	Ь			
a	807.3	1.487	0,1723	ь	688,1	2,190	0,3404	c	564.1	2,946	0,469
b	779.9	1,430	0,1572	c	624.0	1.087	0,3195	d	546.9	2,856	0,455
d	742,9	1,308	0,1301	e	-		-	f	483.1	2,732	0,430
e	696,5	1,283	0,1082	f	563.4	1,794	0,2538		4-314		0,401
f	657.6	1,211	0,0831		1						
g	615.0	1,132	0,0539								

1170

Annales des Mines de Belgique

11^e livraison

N° des pics	$\begin{array}{c} \log \ T_R^{160} \\ (\text{valeurs expé-} \\ \text{rimentales}) \end{array}$	log T _R ¹⁸⁰ (=0,9108×log T _R ¹⁶⁰)	Nº des pics	$\log T_{\rm R}^{200}$ (valeurs expé- rimentales)	$\log T_{R}^{180}$ (=1,096×log T_{R}^{200}
1-C ₂ H ₁₈	-0,6271	-0,5712	1-C9H18	-	
1-C10H20	-0,4271	- 0.3890	1-C10H20	-0,3536	-0,3876
a	-				
Ь	-0,4724	0.4303	1-C11H22	-0.1772	-0,1942
С	-0,4908	-0.4470			
d	-0,5143	-0,4684	$1 + C_{12}H_{24}$	O	
1-C11H22	-0,2132	-0,1942	1-C13H26	0,1778	0,1949
a	-	—		2. SALATE # 40.	
Ь	-0,2652	-0,2415	1-C14H28	0,3518	0.3856
c	-0,2840	-0,2587	а	0,3251	0,3563
d	-0.3063	-0,2790	Ь	_	
			c	0,2938	0,3220
$1 - C_{12}H_{24}$	О		d	_	
a	-0,0292	-0,0266	e	-	
b	-0,0560	-0,0510	f	0,2317	0,2539
c	-0.0751	-0,0666		1.000	
Ь		- 0,0809	1-C15H30	0,5214	0,5715
e	-0,1051	-0,0957	а	0,4947	0,5422
F	-0.1397	-0,1272	Ь	-	
		and the state of t	Ċ	0,4692	0,5142
1-C13H26	0,2125	0,1936	Ь	0,4558	0.4996
a	0,1723	0.1569	e	0,4365	0,4784
Ъ	0,1572	0,1432	f	0,4019	0,4405
C	0,1361	0,1240			
d	0,1209	0,1101			
e	0,1082	0,0985			
£	0,0831	0.0757			
g	0,0539	0,0491		_	

TABLEAU VI.

En ce qui concerne l'identification des six séries d'oléfines ramifiées, les difficultés restent entières. Il semble toutefois que la voie à suivre doive partir de la connaissance préalable de la constitution de la partie oléfinique ramifiée, telle qu'elle se présente dans la fraction légère du goudron. Dans ce domaine de températures d'ébullition. l'aide d'assez nombreux produits de référence peut être acquise et dans la plupart des cas les températures d'ébullition sont renseignées dans la littérature. La constitution de la partie oléfinique ramifiée de la fraction légère étant élucidée, il y aura lieu d'examiner dans quelle mesure les séries homologues idenfifiées dans cette fraction se raccorderont à celles de la fraction Nt_200. En principe, la méthode consisterait donc à recourir au même artifice qui a permis d'identifier les séries des trans et cis-2-oléfines (cfr fig. 9)

3. CONCLUSIONS

La fraction oléfinique, Nt₂₈₆, que nous venons d'étudier, est constituée, en ordre principal, d'oléfines rectilignes appartenant aux séries des 1-, trans-2- et cis-2-oléfines.

Aux enregistrements chromatographiques en phase vapeur, les trois types d'hydrocarbures rectilignes non saturés se présentent sous la forme de triplets se reproduisant régulièrement à chaque niveau de carbone.

Les concentrations relatives des trois isomères rectilignes varient également de façon régulière à l'intérieur de chacun des triplets. C'est ainsi que la 1-oléfine y est largement prédominante, la trans-2oléfine ne représente plus que 50 % environ de la précédente et la concentration relative de la cis-2oléfine est très faible. Il faut y ajouter que, dans le domaine d'élution des 1- et trans-2-oléfines, pourraient intervenir des interférences de la part d'oléfines rectilignes à doubles liaisons plus internes que la position 2.

Tous les triplets d'oléfines rectilignes se dégagent fortement de l'élution plus étalée des constituants oléfiniques ramifiés. L'étude de cette dernière s'avère particulièrement difficile. Nous avons néanmoins pu montrer que, de la multiplicité de types ramifiés présents, des termes appartenant à 6 séries homologues émergent, malgré tout, et se reproduisent à chaque niveau de carbone.

L'identification de ces séries est en cours.

Nous remercions vivement M. W. FASSOTTE, Lic. Sc., qui a effectué les examens spectroscopiques cités au cours de cette étude.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] L. COPPENS, J. BRICTEUX et M. NEURAY. Introduction à une étude des goudrons de distillation à basse température. Bultec «Houille et Dérivés» Inichar, n° 21, 1960, novembre : Annales des Mines de Belgique, 1961, février, p. 121-137.
- [2] A.T. JAMES et A.J.P. MARTIN. Gas liquid partition chromatography: the separation and microestimation of volatile fatty acids from formic acid to dodecanoic acid. Bioch. Journ., 1952, pp. 679-690.
- [3] H. Mc MURRY et V. THORNTON. -- Correlation of infrared spectra: paraffins, olefins and aromatics with structural groups. Analytical Chemistry, 1952, février, pp. 318-334.
- [4] R.N. JONES et C. SANDORFY. The application of infrared and Raman spectrometry to the elucidation of molecular structure. A. Weissberger. — Technique of Organic Chemistry, vol. IX, pp. 378-379 (Interscience Publishers, Inc., New York, 1956).
- [5] Selected values of physical and thermodynamic properties of hydrocarbons and related compounds, — A.P.I., Research Project 44, Carnegie Institute of Technology, 1953, Pittsburgh, Penn.

- [6] W.S. GALLAWAY et M.J. MURRAY. Isomerization of certain olefins by silica gel at room temperature. Journal of the American Chemical Society, 1948. juillet, pp. 2584-2586.
- [7] D. SWERN. Urea and thiourea complexes in separating organic compounds. Ind. and Engng. Chem., 1955, pp. 216-221.
- [8] J. MARECHALL, et P. de RADZITZKY. Some aspects of urea dewaxing of middle and heavy distillates. The Journ. of the Inst. of Petroleum, 1960, pp. 33-45.
- [9] W.J. ZIMMERSCHIED, R.A. DINERSTEIN, R.W. WEITKAMP et R.F. MARSCHNER. — Crystalline adducts of urea with linear aliphatic compounds. A new separation process. Ind. and Engng. Chem. 1950. pp. 1300-1306.
- [10] F.R. CROPPER et A. HEYWOOD. Improvements in vapour phase chromatography at relatively high temperature. Nature, 1954, 4440.