

**MISE EN EVIDENCE
D'OLEFINES ISOPRENOIDES
DANS LES COUDRONS DE CARBONISATION
A BASSE TEMPERATURE**

INSTITUT NATIONAL DE L'INDUSTRIE CHARBONNIERE
NATIONAAL INSTITUUT VOOR DE STEENKOLENNIJVERHEID

J. BRICTEUX,

Docteur en Sciences,
Doctor in de Wetenschappen.

**HET VASTELLEN
VAN ISOPRENOIDE OLEFINEN
IN DE TEER VAN DE CARBONISATIE
OP LAGE TEMPERATUUR**

M. NEURAY,

Docteur en Sciences,
Doctor in de Wetenschappen.

RESUME

Les fractions oléfines isolées d'un goudron de carbonisation à basse température ont été hydrogénées. L'identification dans ces fractions hydrogénées de paraffines à squelette isoprénoléfines prouve que des oléfines possédant ce squelette et en particulier des 2.6.10-triméthyloléfinés et du 2.6.10.14-tétraméthylpentadécène (pristène) sont présents dans le goudron.

Ces oléfines ont pu se former au cours de la pyrolyse à la faveur de réactions de cracking et de déshydrogénation du 2.6.10.14-tétraméthylpentadécane (pristane) précédemment identifié dans le même goudron.

INHALTSANGABE

Die aus einem Schwelteer abgeschiedenen Olefinfraktionen wurden hydriert. In den hydrierten Fraktionen wurden Paraffine mit Isoprenoidskelett festgestellt, ein Beweis dafür, dass der Teer Olefine dieses Aufbaus enthält, vor allem 2.6.10-Trimethylolefine und 2.6.10.14-Tetramethylpentadecen (Pristen).

Diese Olefine konnten sich während der Pyrolyse durch Crack- und Dehydrierungsreaktionen von 2.6.10.14-Tetramethylpentadecan (Pristan) bilden, das vorher im gleichen Teer festgestellt worden war.

SAMENVATTING

De olefine fracties afgezonderd uit teer van carbonisatie op lage temperatuur werden gehydrogeneerd. Aangezien paraffinen met isoprenoïde bouw in deze gehydrogeneerde fracties aangetroffen werden, zijn er olefinen met deze bouw, en meer in het bijzonder de 2.6.10-trimethylolefinen en het 2.6.10.14-tetramethylpentadecanen (pristeen) in de teer aanwezig.

Deze olefinen konden tot stand komen tijdens de pyrolyse dank zij de cracking-reacties en de dehydrogenering van het 2.6.10.14-tetramethylpentadecanen (pristane) dat vroeger in dezelfde teer werden aangetroffen.

SUMMARY

The olefinic fractions isolated from a low temperature carbonisation tar were hydrogenated. The identification of paraffins of isoprenoid skeleton in these hydrogenated fractions proves that olefins possessing this skeleton, and in particular 2.6.10-trimethylolefins and 2.6.10.14-tetramethylpentadecane (pristane) are present in the tar.

These olefins were able to form during the pyrolysis in favour of cracking and dehydrogenation reactions of the 2.6.10.14-tetramethylpentadecane (pristane) previously identified in the same tar.

Des recherches ayant pour but d'obtenir une vue d'ensemble qualitative et quantitative de la composition des fractions neutres isolées d'un goudron industriel de carbonisation à basse température ont été entreprises à Inichar. Le goudron examiné au cours de ces recherches résulte de la carbonisation à 600 °C dans des fours du type Lurgi de mélanges de charbons flambants dont l'indice de matières volatiles se situe aux environs de 37-38 %. Les installations industrielles séparent les sous-produits liquides en deux fractions : une fraction légère « Essence » (Eb. : < 180 °C) et une fraction lourde « Goudron » (Eb. : > 180 °C qui représentent respectivement 1 et 10 % du charbon.

La première partie du travail a consisté à simplifier l'essence et le goudron et à en extraire des fractions qui ne contenaient plus que des composés neutres. Les schémas de fractionnement qui comportent principalement des distillations fractionnées et des extractions acides et basiques ont été décrits [1] [2]. A partir de l'essence, on a obtenu trois fractions neutres dont les limites des températures d'ébullition sont respectivement :

$$\begin{array}{l} < 60\text{ °C (Nt}_{<60}\text{)} & 60\text{-}125\text{ °C (Nt}_{60\text{-}125}\text{)} \\ & 125\text{-}195\text{ °C (Nt}_{125\text{-}195}\text{)} \end{array}$$

et à partir du goudron on en a obtenu deux, la limite adoptée pour la température d'ébullition de la fraction supérieure étant de 360 °C :

$$< 280\text{ °C (Nt}_{<280}\text{)} \quad 280\text{-}360\text{ °C (Nt}_{>280}\text{)}$$

Chacune de ces cinq fractions neutres a ensuite été résolue en ses constituants paraffiniques, oléfiniques et aromatiques par la méthode FIA (Fluorescent Indicator Adsorption Method) appliquée à l'échelle préparative; cinq fractions paraffiniques, cinq fractions oléfiniques et cinq fractions aromatiques ont été ainsi finalement isolées de de l'essence et du goudron [1] [2].

L'examen des fractions paraffiniques qui a été réalisé principalement par chromatographie en phase gazeuse et spectrographie infrarouge est maintenant terminé. Cette partie de la recherche a fait l'objet de plusieurs communications [1] [2] [3]. Les méthodes et modes opératoires adoptés pour l'analyse de ces fractions, les résultats obtenus et leur interprétation seront prochainement publiés sous forme de note détaillée [4].

En résumé, les fractions paraffiniques sont constituées principalement de paraffines normales — du propane au docosane — mais on y trouve également des paraffines ramifiées et des cycloparaffines. La plupart des paraffines ramifiées appartiennent à des familles homologues — 2-méthyl-, 3-méthyl-, 2,3-diméthyl-, 2,2-diméthyl-, 2,6-diméthyl-paraffines — et dans ces familles on rencontre, en général, tous les termes compatibles avec les domaines des températures d'ébullition des fractions. De plus, des hydrocarbures à sque-

Inichar heeft opzoekingen verricht met het doel een kwalitatief en kwantitatief overzicht te krijgen van de neutrale fracties die uit de ruwe teer van een carbonisatie op lage temperatuur voortkomt. De aldus behandelde teer kwam voort van de carbonisatie van een mengsel van vlamkolen met een gehalte aan vluchtige bestanddelen van bij de 37-38 %, op 600°C, in ovens van het type Lurgi. In de industriële installaties worden de vloeibare nevenprodukten gescheiden in twee fracties : een lichte fractie « Benzine » (Kp : < 180°C) en een zware fractie « Teer » (Kp : > 180°C), die respectievelijk 1 en 10 % van de kolen vertegenwoordigden.

Een eerste gedeelte van het werk bestond er in benzine en teer te vereenvoudigen en er fracties uit te halen die enkel uit neutrale verbindingen samengesteld zijn. De fractionneerschema's bestaan hoofdzakelijk uit gefractioneerde destillaties en zure en basische oplossingen, en werden reeds beschreven [1] [2]. Uit de benzine werden drie neutrale fracties bekomen met de volgende grenzen van kookpunten :

$$\begin{array}{l} 60\text{ °C (Nt}_{<60}\text{)} & 60\text{-}125\text{ °C (Nt}_{60\text{-}125}\text{)} \\ & 125\text{-}195\text{ °C (Nt}_{125\text{-}195}\text{)} \end{array}$$

uit de teer werden er twee bekomen met een bovenste grens van 360°C voor het kookpunt van de bovenste fractie :

$$< 280\text{ °C (Nt}_{<280}\text{)} \quad 280\text{-}360\text{ °C (Nt}_{>280}\text{)}.$$

Vervolgens werd elk van deze neutrale fracties ontbonden in haar paraffinische, olefinische en aromatische delen volgens de methode FIA (Fluorescent Indicator Adsorption Method) toegepast op kleine schaal. Op die manier werden uit de benzine en de teer vijf paraffinische, vijf olefinische en vijf aromatische fracties afgezonderd [1] [2].

Het onderzoek van de paraffinische fracties, dat hoofdzakelijk met chromatografie in de gasfase en infrarode spectrografie geschiedde is nu beëindigd. Hierover verschenen verschillende mededelingen (1) (2) (3). Over de methoden en werkwijzen aangewend bij de analyse van deze fracties, over de bekomen resultaten en hun interpretatie verschijnt binnenkort een gedetailleerde studie [4].

Men kan het resultaat samenvatten als volgt : de paraffinische fracties zijn hoofdzakelijk samengesteld uit normale paraffinen — propaan en decosaan — maar men vindt er ook vertakte en cycloparaffinen tussen. De meest vertakte behoren tot homologe families — 2-methyl-, 3-methyl-, 2,3-dimethyl-, 2,2-dimethyl-, 2,6-dimethyl-paraffinen — en in deze families vindt men gewoonlijk alle termen die kunnen bestaan in het kookpuntbereik der fracties. Bovendien vindt men koolwaterstoffen met isoprenoïde bouw zoals 2.6.10-undecaan, -duodecaan (farnesaaan), -tridecaan, -pentadecaan

lette isoprénoïde comme les 2.6.10-triméthyl-undécane, -dodécane (farnésane), -tridécane, -pentadécane et le 2.6.10.14-tétraméthylpendadécane (pristane) sont également présents. Parmi les cycloparaffines on trouve, outre le cyclopentane et le cyclohexane, des alkylcyclopentanes, des alkylcyclohexanes et des dérivés mono-, di- et tri-méthylés.

L'examen des fractions oléfiniques est encore en cours. Dans le cas d'une fraction du goudron, nous avons pu montrer que les hydrocarbures normaux — 1-oléfines et 2-oléfines — étaient largement prépondérants [5]. Quantitativement, les 1-oléfines sont prédominantes, les trans-2-oléfines ne représentent que 50 % environ des 1-oléfines, tandis que la concentration relative des cis-2-oléfines est très faible. Par chromatographie en phase gazeuse, plusieurs familles homologues ont également pu être mises en évidence. Les problèmes posés par l'identification de ces hydrocarbures ramifiés sont très complexes et, à l'époque, nous n'avons pu identifier aucune des familles homologues présentes [5].

Le problème de l'identification des oléfines ramifiées a été repris à partir des fractions oléfiniques hydrogénées. L'hydrogénation conduit en effet à des fractions isomériquement beaucoup plus simples, permettant de tirer certaines conclusions quant à la constitution des fractions de départ [6].

Les fractions oléfiniques isolées de l'essence ont été hydrogénées, puis examinées en chromatographie en phase gazeuse dans des conditions opératoires identiques à celles adoptées dans l'étude des fractions paraffiniques isolées de la même essence. Nous avons déjà signalé que les chromatogrammes obtenus à partir des fractions oléfiniques hydrogénées et ceux obtenus à partir des fractions paraffiniques présentaient des profils d'éluion semblables [7]. Les oléfines et paraffines ramifiées et cycliques de l'essence possèdent des squelettes carbonés identiques et l'on trouve donc dans l'essence des 2-méthyl-, 3-méthyl-, 2.2-diméthyl-, 2.3-diméthyl-oléfines, ainsi que le cyclohexène, le cyclopentène et nombre de leurs dérivés mono-, di- et tri-méthylés.

La position de la double liaison est indéterminée, plusieurs oléfines isomères pouvant produire la même paraffine. C'est ainsi qu'au cours des premières tentatives d'identification individuelle, nous avons pu identifier tous les 2-méthyl-butènes : 2-méthyl-1-butène, 2-méthyl-2-butène, 3-méthyl-1-butène, hydrocarbures qui produisent par hydrogénation le 2-méthylbutane.

Les 2-méthyl-1- et 2-méthyl-2-butène apparaissent comme étant les premiers termes des familles homologues des 2-méthyl-1- et 2-méthyl-2-oléfines et l'on rencontre probablement dans l'essence la

en 2.6.10.14-tetramethylpentadecaan (pristaan). Bij de cycloparaffinen vindt men buiten cyclopentanaan en cyclohexaan ook alkylcyclopentanen, alkylcyclohexanen en hun mono-, di- en tri-gemethyleerde afgeleiden.

Het onderzoek van de olefinische fracties is nog bezig? Bij een teersoort hebben wij kunnen aantonen dat de normale koolwaterstoffen — 1-olefinen en 2-olefinen — veruit in de meerderheid waren [5]. Kwantitatief zijn de -olefinen de sterkste; de trans-2-olefinen maken slechts 50 % van de 1-olefinen uit, en de betrekkelijke concentratie van cis-2-olefinen is zeer zwak. Langs chromatografie in de gasfase kon het bestaan aangetoond worden van verschillende homologe families. Het identificeren van deze vertakte koolwaterstoffen stelt zeer complexe problemen en tot op dit ogenblik hebben wij geen enkele van de aanwezige homologe families kunnen terechtbrengen (5).

Het probleem van het identificeren der vertakte olefinen werd opnieuw aangevat langs de gehydrogeneerde olefinische fracties. Het hydrogeneren geeft immers fracties die als isomeer veel eenvoudiger zijn en waaruit men besluiten kan trekken in verband met de fracties waaruit men vertrokken is [6].

De uit de benzine afgezonderde olefinische fracties werden gehydrogeneerd en vervolgens onderzocht door chromatografie in de gasfase in dezelfde omstandigheden als de paraffinische fracties die uit dezelfde benzine werden afgezonderd. Wij hebben reeds gezegd dat de chromatogrammen van de gehydrogeneerde olefinische fracties en die van de paraffinische fracties dezelfde lichtprofielen vertonen [7]. De vertakte en cyclische paraffinen en olefinen van benzine hebben identieke koolstofskeletten en bijgevolg vindt men in de benzine 2-methyl-, 3-methyl-, 2.2-diméthyl-, 2.3-diméthyl-olefinen, evenals cyclohexeen, cyclopenteen en talrijke van hun mono-, di- en tri-gemethyleerde afgeleiden.

De ligging van de dubbele binding is onbepaald, daar verschillende isomere olefinen dezelfde paraffine kunnen voortbrengen. Zo hebben wij tijdens de eerste proeven tot identificatie der individuen al de 2-methylbutenen kunnen ontdekken: 2-methyl-1-buteen, 2-methyl-2-buteen, 3-methyl-1-buteen, koolwaterstoffen die door hydrogenering 2-methylbutaan voortbrengen.

Het 2-methyl-1- en het 2-methyl-2-butaan schijnen de eerste termen te zijn van de homologe families der 2-methyl-1- en 2-methyl-2-olefinen en waarschijnlijk vindt men de meeste termen van deze families in de benzine. Wij hopen dat onze huidige proeven deze mening zullen bevestigen en ons bovendien zullen leiden tot de identificatie van andere families.

plupart des termes de ces familles. Nous espérons que les essais en cours confirmeront ce point et permettront, en outre, l'identification d'autres familles.

Les deux fractions oléfiniques isolées du goudron ont également été hydrogénées suivant une technique voisine de celle décrite par Mitchell et coll. [8]. Les fractions hydrogénées ont ensuite été examinées en chromatographie en phase gazeuse dans les conditions opératoires adoptées lors de l'examen des fractions paraffiniques correspondantes [2]; les chromatogrammes présentent, ici aussi, des profils d'élution semblables.

Les chromatogrammes obtenus à partir de la fraction paraffinique de température d'ébullition inférieure à 280 °C ($Nt_{<280}$) et de la fraction oléfinique correspondante ($Nt_{<280}$) hydrogénée sont comparés dans la figure 1. Il apparaît immédiatement que l'on retrouve dans l'un et l'autre cas les mêmes hydrocarbures. Dans la fraction paraffinique, les identifications ont été réalisées, soit à l'aide d'hydrocarbures de référence, soit à l'aide de procédés graphiques, soit à l'aide de la spectrographie infrarouge [2]; voici la liste des paraffines qui ont été identifiées, les nombres se rapportant au chromatogramme de la fraction $Nt_{<280}$ (fig. 1) :

1) 2-méthyl-octane + éthylcyclohexane + propylcyclopentane; 2) 3-méthyl-octane; 3) nonane; 4) non identifié; 5) non identifié; 6) 2-méthyl-nonane + propylcyclohexane + butylcyclopentane; 7) 3-méthyl-nonane; 8) décane; 9) non identifié; 10) 2.6-diméthyl-nonane; 11) non identifié; 12) 2-méthyl-décane + butylcyclohexane + pentylcyclopentane; 13) 3-méthyl-décane; 14) undécane; 15) 2.6-diméthyl-décane; 16) 2.9-diméthyl-décane; 17) 2.3-diméthyl-décane; 18) 2-méthyl-décane + pentylcyclohexane + hexylcyclopentane; 19) 3-méthyl-décane; 20) dodécane; 21) 2.6-diméthyl-undécane; 22) 2.10-diméthyl-undécane; 23) non identifié; 24) 2.3-diméthyl-undécane; 25) 2-méthyl-dodécane + hexylcyclohexane + heptylcyclopentane; 26) 2.6.10-triméthyl-undécane + 3-méthyl-dodécane; 27) tridécane; 28) 2.6-diméthyl-dodécane; 29) non identifié; 30) 2.11-diméthyl-dodécane; 31) non identifié; 32) 2.3-diméthyl-dodécane; 33) 2-méthyl-tridécane + heptylcyclohexane + octylcyclopentane; 34) 3-méthyl-tridécane; 35) 2.6.10-triméthyl-dodécane (farnésane); 36) tétradécane; 37) 2.6-diméthyl-tridécane; 38) 2.12-diméthyl-tridécane; 39) 2.3-diméthyl-tridécane; 40) 2-méthyl-tétradécane + octylcyclohexane + nonylcyclopentane + 2.6.10-triméthyl-tridécane (?); 41) 3-méthyl-tétradécane; 42) non identifié; 43) pentadécane; 44) 2.6-diméthyl-tétradécane; 45) 2.13-diméthyl-tétradécane; 46) 2.3-diméthyl-tétradécane; 47) 2-méthyl-pentadécane (?) + nonylcyclohexane + décylcyclopentane (?); 48) 3-méthyl-pentadécane; 49) hexadécane.

De twee uit de teer afgezonderde olefinische fracties werden eveneens gehydrogeneerd volgens een techniek gelijkend op die welke wordt uiteengezet door Mitchell en zijn medewerkers [8]. Daarna werden de gehydrogeneerde fracties onderzocht door chromatografie in gasfase in dezelfde omstandigheden als het onderzoek op de overeenkomende paraffinische fracties [2]; ook hier vertonen de chromatogrammen gelijkende lichtprofielen.

De chromatogrammen voortkomend van de paraffinische fractie met kookpunt onder 280°C ($Nt_{<280}$) en de overeenkomende gehydrogeneerde olefinische fractie ($Nt_{<280}$) worden in figuur 1 met elkaar vergeleken. Het is onmiddellijk duidelijk dat men in beide gevallen dezelfde koolwaterstoffen aantreft. Bij de paraffinische fractie werd de identificatie doorgevoerd ofwel met referentiekoolwaterstoffen, ofwel langs grafische weg, ofwel met behulp van infrarode spectrografie [2]; hier volgt de lijst van de geïdentificeerde paraffinen; de getallen hebben betrekking op het chromatogram van de fractie $Nt_{<280}$ (fig. 1) :

1) 2-methyloctaan + ethylcyclohexaan + propylcyclopentaan; 2) 3-methyloctaan; 3) nonaan; 4) niet geïdentificeerd; 5) niet geïdentificeerd; 6) 2-methylnonaaan + propylcyclohexaan + butylcyclopentaan; 7) 3-methylnonaaan; 8) decaan; 9) niet geïdentificeerd; 10) 2.6-dimethylnonaaan; 11) niet geïdentificeerd; 12) 2-methyldecaan + butylcyclohexaan + pentylcyclopentaan; 13) 3-methyldecaan; 14) undecaan; 15) 2.6-dimethyldecaan; 16) 2.9-dimethyldecaan; 17) 2.3-dimethyldecaan; 18) 2-methyldecaan + pentylcyclohexaan + hexylcyclopentaan; 19) 3-methyldecaan; 20) dodecaan; 21) 2.6-dimethylundecaan; 22) 2.10-dimethylundecaan; 23) niet geïdentificeerd; 24) 2.3-dimethylundecaan; 25) 2-methyl-dodecaan + hexylcyclohexaan + heptylcyclopentaan; 26) 2.6.10-trimethylundecaan + 3-methyl-dodecaan; 27) tridecaan; 28) 2.6-dimethyl-dodecaan; 29) niet geïdentificeerd; 30) 2.11-dimethyl-dodecaan; 31) niet geïdentificeerd; 32) 2.3-dimethyl-dodecaan; 33) 2-methyl-tridecaan + heptylcyclohexaan + octylcyclopentaan; 34) 3-methyl-tridecaan; 35) 2.6.10-trimethyl-dodecaan (farnesaaan); 36) tetradecaan; 37) 2.6.10-dimethyl-tridecaan; 38) 2.12-dimethyl-tridecaan; 39) 2.3-dimethyl-tridecaan; 40) 2-methyl-tetradecaan + octylcyclohexaan + nonylcyclopentaan + 2.6.10-trimethyl-tridecaan (?); 41) 3-methyl-tetradecaan; 42) niet geïdentificeerd; 43) pentadecaan; 44) 2.6-dimethyl-tetradecaan; 45) 2.13-dimethyl-tetradecaan; 46) 2.3-dimethyl-tetradecaan; 47) 2-methyl-pentadecaan (?) + nonylcyclohexaan + decylcyclopentaan (?); 48) 3-methyl-pentadecaan; 49) hexadecaan.

Uit figuur 2 blijkt eenzelfde toestand in het geval van de paraffinische fracties ($Nt_{>280}$) en gehydrogeneerde olefinische fracties ($Nt_{>280}$) met

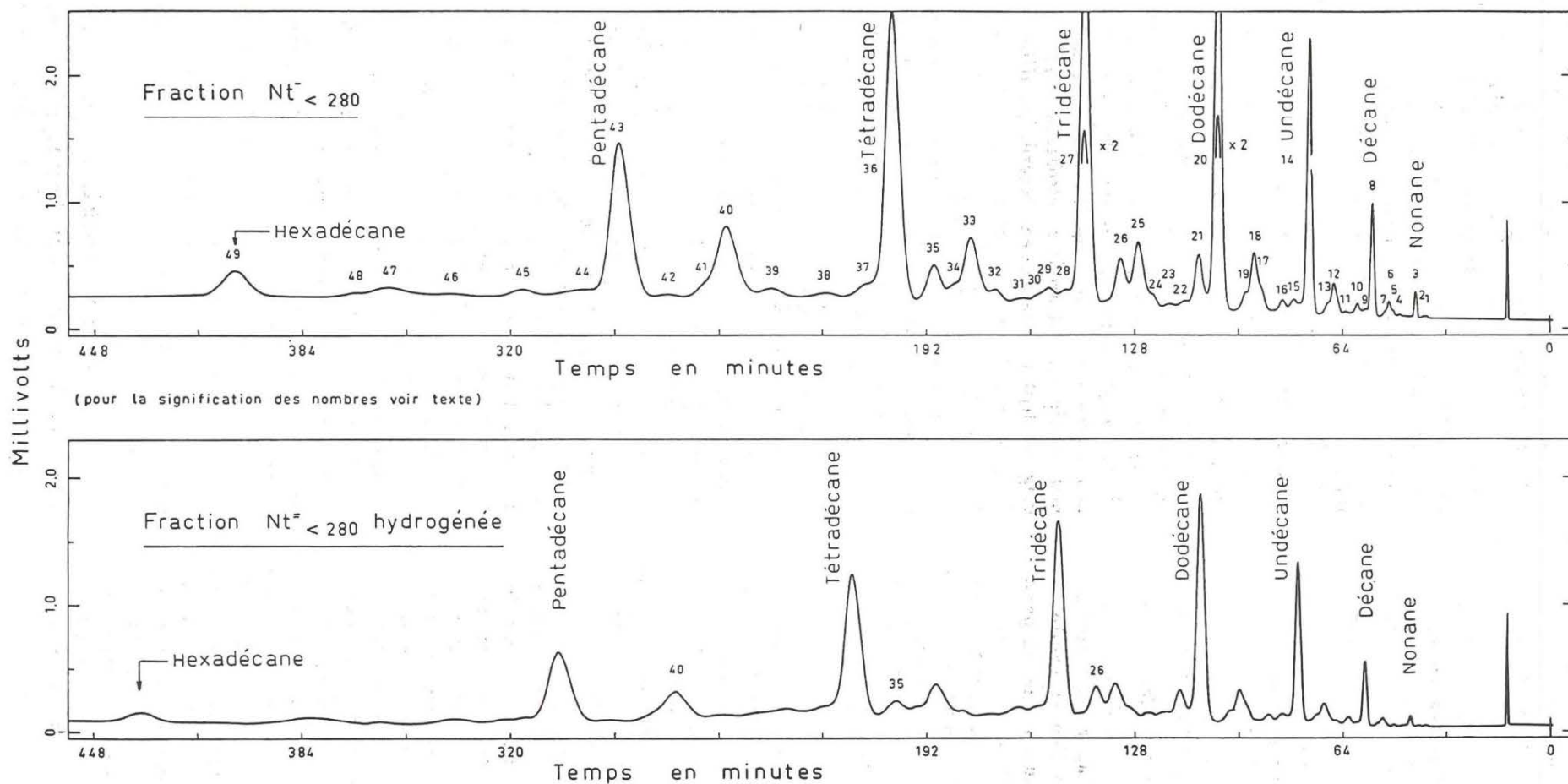


Fig. 1.

Comparaison des chromatogrammes obtenus à partir des fractions paraffiniques ($Nt_{⁻₂₈₀}$) et des fractions oléfiniques ($Nt_{⁼₂₈₀}$) hydrogénées de températures d'ébullition inférieures à 280°C. Conditions opératoires : col. graisse de silicone (18 mètres) ; Température : 200°C ; Débits He : 31,4 ($Nt_{⁻₂₈₀}$) et 30,9 ($Nt_{⁼₂₈₀}$ hydrog.) Ncm^3/min .

Vergelijking tussen de chromatogrammen bekomen met de paraffinische fracties ($Nt_{⁻₂₈₀}$) en de gehydrogeneerde olefinische fracties ($Nt_{⁼₂₈₀}$) met kookpunt van minder dan 280°C.

Gegevens betreffende de proef : bindm. : siliconenvet (18 m) ; temperatuur : 200°C ; debiet He : 31,4 ($Nt_{⁻₂₈₀}$) en 30,9 ($Nt_{⁼₂₈₀}$ waterst.) Ncm^3/min .

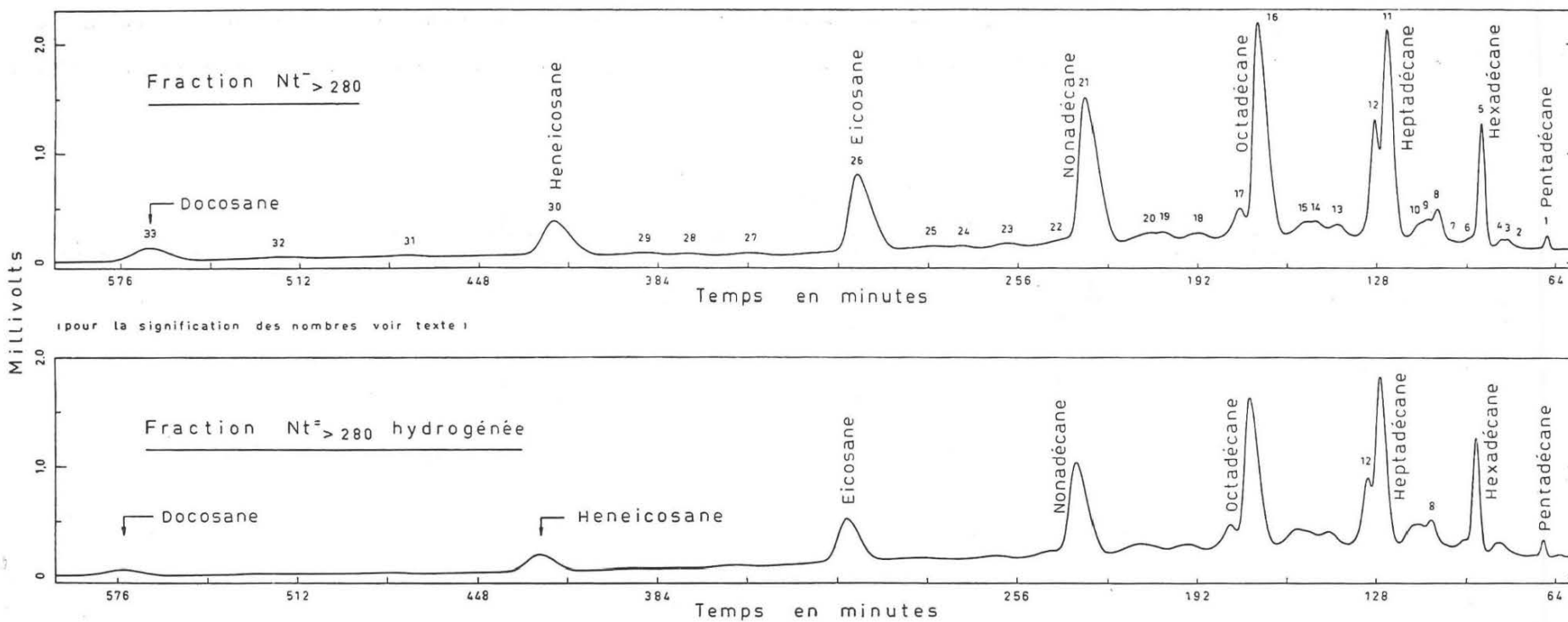


Fig. 2.

Comparaison des chromatogrammes obtenus à partir des fractions paraffiniques ($N_{t_{>280}}^-$) et des fractions oléfiniques ($N_{t_{>280}}^=$) hydrogénées de températures d'ébullition comprises entre 280 et 360°C (Pristane = pic 12). Conditions opératoires: col.: graisse de silicone (10 mètres); Temp.: 225°C; Débits He: 31,6 ($N_{t_{>280}}^-$) et 31,0 ($N_{t_{>280}}^=$ hydrog.) Ncm³/min. Vergelijking tussen de chromatogrammen bekomen met de paraffinische fracties ($N_{t_{>280}}^-$) en de gehydrogeneerde olefinische fracties ($N_{t_{>280}}^=$) met kookpunt begrepen tussen 280 en 360°C (pristaan = punt 12). Gegevens betreffende de proef: bindm.: siliconenvet (10 m); temperatuur: 225°C; debiet He: 31,6 ($N_{t_{>280}}^-$) en 31,0 ($N_{t_{>280}}^=$ waterst.) Ncm³/min.

Comme le montre la figure 2, la situation se présente de façon identique dans le cas des fractions paraffiniques ($Nt_{>280}$) et oléfiniques ($Nt_{>280}$) hydrogénées de température d'ébullition comprise entre 280 et 360 °C. Dans la fraction paraffinique, les hydrocarbures suivants ont été identifiés [2], les nombres se rapportant au chromatogramme de la fraction $Nt_{>280}$ (fig. 2) :

1) pentadécane; 2) 2.3-diméthyltétradécane; 3) 2-méthylpentadécane; 4) 3-méthylpentadécane; 5) hexadécane; 6) 2.6-diméthylpentadécane; 7) non identifié; 8) 2.6.10-triméthylpentadécane (?); 9) 2-méthylhexadécane; 10) 3-méthylhexadécane; 11) heptadécane; 12) 2.6.10.14-tétraméthylpentadécane (pristane); 13) 2.3-diméthylhexadécane; 14) 2-méthylheptadécane; 15) 3-méthylheptadécane; 16) octadécane; 17) 2.6-diméthylheptadécane (?) + 2.6.10.14-tétraméthylhexadécane (phytane) (?); 18) 2.3-diméthylheptadécane; 19) 2-méthylloctadécane; 20) 3-méthylloctadécane; 21) nonadécane; 22) non identifié; 23) 2.3-diméthylloctadécane; 24) 2-méthylnonadécane; 25) 3-méthylnonadécane; 26) eicosane; 27) 2.3-diméthylnonadécane; 28) 2-méthyleicosane; 29) 3-méthyleicosane; 30) heneicosane; 31) 2.3-diméthyleicosane; 32) 2-méthylheneicosane; 33) docosane.

Ainsi, aussi bien dans le cas du goudron que dans celui de l'essence, les compositions des fractions paraffiniques et des fractions oléfiniques hydrogénées sont pratiquement les mêmes et l'on retrouve donc, dans toutes les fractions oléfiniques, des hydrocarbures de structures identiques à celles mises en évidence dans les fractions paraffiniques correspondantes.

Les oléfines se sont probablement formées au cours de la pyrolyse :

Les 1-oléfinis normales ont pu prendre naissance lors du cracking des paraffines normales dérivant elles-mêmes des acides ou alcools saturés des cires; des isomérisations par migration d'atomes d'hydrogène qui sont possibles à 600 °C ont pu alors transformer une partie des 1-oléfinis normales en 2-oléfinis normales. La répartition générale des paraffines et oléfines normales nous a permis de montrer [2] [3] que le mécanisme suivant lequel se réalisait la décomposition des hydrocarbures dans le four à coke était probablement du type thermique catalysé tel qu'il a été défini par Greensfelder et coll. [9].

Les oléfines ramifiées, quant à elles, proviennent probablement des paraffines ramifiées, soit par rupture de la chaîne carbonée, soit par déshydrogénation. La déshydrogénation est en effet une réaction importante du cracking thermique des paraffines ramifiées suite à la présence dans ces hydrocarbures d'atomes d'hydrogène tertiaires. Dans ces conditions, on peut dire que l'hydrogénation ultérieure des fractions oléfiniques a pour

kookpunt tussen 280 en 360°C. In de paraffinische fracties werden de volgende koolwaterstoffen geïdentificeerd (2); de getallen hebben betrekking op het chromatogram van de fractie $Nt_{>280}$ (fig. 2) :

1) pentadecaan; 2) 2.3-dimethyltetradecaan; 3) 2-methylpentadecaan; 4) 3-methylpentadecaan; 5) hexadecaan; 6) 2.6-dimethylpentadecaan; 7) niet geïdentificeerd; 8) 2.6.10-trimethylpentadecaan (?); 9) 2-methylhexadecaan; 10) 3-methylhexadecaan; 11) heptadecaan; 12) 2.6.10.14-tetramethylpentadecaan (pristaan); 13) 2.3-dimethylhexadecaan; 14) 2-methylheptadecaan; 15) 3-methylheptadecaan; 16) octadecaan; 17) 2.6-dimethylheptadecaan (?) + 2.6.10.14-tetramethylhexadecaan (phytaan) (?); 18) 2.3-dimethylheptadecaan; 19) 2-methyloctodecaan; 20) 3-methyloctodecaan; 21) nonadecaan; 22) niet geïdentificeerd; 23) 2.3-dimethyloctodecaan; 24) 2-methylnonadecaan; 25) 3-methylnonadecaan; 26) eicsaan; 27) 2.3-dimethylnonadecaan; 28) 2-methyleicsaan; 29) 3-methyleicsaan; 30) heneicsaan; 31) 2.3-dimethyleicsaan; 32) 2-methylheneicsaan; 33) docosaan.

Men ziet dus dat de verbindingen der paraffinische en gehydrogeneerde olefinische fracties zowel in het geval van teer als in dat van benzine praktisch dezelfde zijn; men vindt in al de olefinische fracties koolwaterstoffen terug met structuren die identiek zijn aan die van de overeenkomende paraffinische fracties.

De olefinen zijn waarschijnlijk bij de pyrolyse ontstaan :

De normale 1-olefinen konden ontstaan bij de cracking van de normale paraffinen die zelf voortkomen van de verzadigde zuren of alkolen van lakken; door isomerisatie tengevolge van de verschuiving van waterstofatomen die mogelijk is bij 600°C kon dan een gedeelte van de normale 1-olefinen omgezet worden in normale 2-olefinen. Uit de brede spreiding der normale paraffinen en olefinen hebben wij kunnen aantonen [2] [3] dat het ontbinden van de koolwaterstoffen in de cokesoven waarschijnlijk verliep volgens een mechanisme van het gekatalyseerd thermisch type zoals het beschreven wordt door Greensfelder en zijn medewerkers [9].

De vertakte olefinen komen waarschijnlijk voort van de vertakte paraffinen, hetzij door breuk van de koolstofketen, hetzij door deshydrogenatie. De deshydrogenatie is in feite een belangrijke reactie bij de thermische cracking van vertakte paraffinen, die optreedt als gevolg van de aanwezigheid van tertiaire waterstofatomen in de koolwaterstoffen. In die omstandigheden kan men zeggen dat de latere hydrogenering van de olefinische fracties althans ten delen zekere effecten

conséquence de supprimer, en partie du moins, certains effets des réactions se passant au cours de la carbonisation.

Dans le cas des hydrocarbures à squelette isoprénoïde, la présence dans les fractions oléfiniques hydrogénées de 2.6-diméthylparaffines, de 2.6.10-triméthylparaffines et de 2.6.10.14-tétraméthylpentadécane prouve que des 2.6-diméthyloléfines, des 2.6.10-triméthyloléfines et en particulier des 2.6.10-triméthyl-undécènes, -dodécènes, -tridécènes, -pentadécènes et des 2.6.10.14-tétraméthylpentadécènes (pristène) sont présents dans le goudron. Des 2.6.10.14-tétraméthylhexadécènes (phytène) sont probablement aussi présents, mais nous n'avons pu identifier le 2.6.10.14-tétraméthylhexadécane de façon définitive. Ces oléfines sont sans doute présentes sous plusieurs formes isomériques suite aux possibilités de position de la double liaison.

La plupart des oléfines citées ci-dessus proviennent probablement directement ou indirectement du pristane. Après avoir été mis en évidence dans les pétroles, le pristane a été identifié dans les goudrons de carbonisation à basse température à différentes reprises [2] [10] [11]; il provient probablement du phytol, alcool en $C_{20}H_{39}OH$ qui fait partie de la molécule de chlorophylle. Au cours de la pyrolyse, des réactions de rupture de la chaîne carbonée ont pu produire les 2.6-diméthyl- et 2.6.10-triméthyl-paraffines; nous avons montré [2] [3] que la présence de ces hydrocarbures dans les goudrons pouvait s'expliquer en appliquant au cas particulier du pristane le mécanisme radicalaire qui se trouve à la base de la décomposition thermique des paraffines. A côté de ces réactions de rupture de chaîne, des réactions de déshydrogénation ont pu donner naissance au pristène et aux autres oléfines à squelette isoprénoïde. Ainsi le pristane, à travers ses réactions de décomposition et de déshydrogénation, a pu donner naissance à toute une série d'hydrocarbures saturés et non saturés et prendre une part importante dans la composition finale des goudrons. Suivant les conditions de carbonisation, il est d'ailleurs possible que l'une ou l'autre des réactions soit favorisée et que les quantités respectives de produits de rupture et de déshydrogénation diffèrent fortement d'un goudron à l'autre.

Boyer et Payen [11] ont signalé tout récemment que le phytène pourrait être présent dans la fraction éthylénique d'un goudron et Blaustein, Metlin et Wender [12] estiment qu'il est possible que l'oléfine renfermant 19 atomes de carbone, qu'ils ont mise en évidence dans divers goudrons, corresponde à un des isomères du pristène. Nous apportons, quant à nous, des arguments positifs quant à la présence dans les goudrons de basse température d'oléfines à squelette isoprénoïde.

van de reacties die tijdens de carbonisatie optreden vernietigt.

In het geval van de koolwaterstoffen met isoprenoïde bouw wordt door de aanwezigheid van de gehydrogeneerde olefinische fracties van 2.6-dimethylparaffinen, van 2.6.10-trimethylparaffinen en van 2.6.10.14-tetramethylpentadecaan bewezen dat er 2.6-dimethylolefinen, 2.6.10-trimethylolefinen en bijzonder 2.6.10-trimethylundecenen, -dodecenen, -tridecenen, -pentadecenen en 2.6.10.14-tetramethylpentadecenen (pristeen) in de teer zijn. Ook 2.6.10.14-tetramethylhexadecenen (phyteen) zijn er waarschijnlijk, maar wij hebben het 2.6.10.14-tetramethylhexadecaan niet definitief kunnen identificeren. Wegens de verschillende mogelijkheden voor de plaatsing van de dubbele binding, lijdt het geen twijfel dat deze olefinen onder verschillende isomere vormen aanwezig zijn.

De meeste van de voorheen opgesomde olefinen komen waarschijnlijk rechtstreeks of onrechtstreeks voort van het pristaan. Na in petroleum te zijn aangetroffen, werd het pristaan herhaaldelijk gevonden in de teer van de carbonisatie op lage temperatuur [2] [10] [11]; waarschijnlijk komt het voort van phytol, een alcohol met formule $C_{20}H_{39}OH$ die deel uitmaakt van de chlorophylmolecule. Tijdens de pyrolyse geven bepaalde reacties door het breken van de koolstofketting aanleiding tot het ontstaan van de 2.6-dimethylen 2.6.10-trimethyl-paraffinen; wij hebben aangetoond dat de aanwezigheid van deze koolwaterstoffen in de teer kon verklaard worden [2] [3] door de toepassing van de verschijnselen die aan de basis liggen van de thermische ontbinding der paraffinen op het bijzonder geval van het pristaan. Bij dit doorbreken van de ketting voegde zich de deshydrogenatie waardoor pristeen en andere olefinen met isoprenoïde bouw konden ontstaan. Zo heeft het pristaan door ontbinding en deshydrogenatie het ontstaan gegeven aan een ganse reeks verzadigde en onverzadigde koolwaterstoffen en een groot aandeel gehad in de uiteindelijke samenstelling van de teer. De omstandigheden waarin de carbonisatie plaats vindt kunnen ten andere voor de éne of de andere reactie gunstig zijn en de respectievelijke hoeveelheden voortkomend van het breken en van het deshydrogeneren kunnen naargelang van de teer sterk verschillende.

Boyer en Payen [11] hebben er onlangs op gewezen dat phytteen zou kunnen gevonden worden in de ethylenische fractie van teer en volgens Blaustein, Metlin en Wender [12] is het mogelijk dat een olefine met 19 koolstofatomen, zoals zij er in verschillende teersoorten hebben aangetroffen, overeenkomt met een isomeer van pristeen. Wij voeren positieve argumenten aan ten gunste van de aanwezigheid van olefinen met isoprenoïde bouw in de lagetemperatuur-teer. Het betreft

Ces arguments sont de nature indirecte mais nous espérons bientôt, tout comme nous l'avons fait pour le pristane [2], isoler le pristène et apporter ainsi la preuve définitive de la présence de cet hydrocarbure dans les goudrons de carbonisation à basse température.

uiteraard onrechtstreekse argumenten doch wij hopen, evenals wij voor het pristaan gedaan hebben [2], weldra het pristeen te isoleren en daarvoor definitief te bewijzen dat dit koolwaterstof aanwezig is in de teer van de carbonisatie op lage temperatuur.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] L. COPPENS, J. BRICTEUX et M. NEURAY. — Bull. Techn. « Houille et Dérivés », Inichar, n° 21, 1960. — *Annales des Mines de Belgique*, 121, février 1961.
- [2] J. BRICTEUX. — Thèse de doctorat. Université de Liège. 1965.
- [3] J. BRICTEUX et M. NEURAY. — 6^e Conférence Internationale sur la Science du Charbon. Münster 1965.
- [4] J. BRICTEUX et M. NEURAY. — *Annales des Mines de Belgique* : à paraître.
- [5] L. COPPENS, J. BRICTEUX et M. NEURAY. — Bull. Techn. « Houille et Dérivés », Inichar, n° 24, 1961. — *Annales des Mines de Belgique*, 1156, novembre 1961.
- [6] K.H. NELSON, W.J. HINES, M.D. GRIMES et D.E. SMITH. — *Analyt. Chem.* 32, 1110, 1962.
- [7] L. COPPENS, J. BRICTEUX et M. NEURAY. — *Annales des Mines de Belgique*, 969, septembre 1963.
- [8] J. MITCHELL Jr, I.M. KOLTHOFF, E.S. PROSKAUER et A. WEISSBERGER. — *Organic Analysis*, Vol. III, 256. Interscience Publ. New-York 1956.
- [9] B.S. GREENSFELDER, H.H. VOGEL et G.H. GOOD. — *Ind. and Engineering Chem.* 41, 2575, 1949.
- [10] K. KOCHLOEFL, P. SCHNEIDER, R. REVICHA, M. HORAK et V. BAZANT. — *Chemistry and Industry* 692, 1963.
- [11] A.F. BOYER et P. PAYEN. — *Chimie et Industrie* 92, 367, 1964.
- [12] B.D. BLAUSTEIN, S.J. METLIN et I. WENDER. — *Preprints*, Vol. 8, n° 1, Division of Fuel Chemistry, American Chemical Society, 147th National Meeting, Philadelphia, Pa. 1964.
-