

La chromatographie en phase gazeuse et l'étude des goudrons*

Par P. FERRERO, Genève**

Summary

Analysis by gas chromatography of the heavy fractions of coal tar calls for working temperatures up to 400°C. A method is described to execute gas chromatography at such high temperatures and the interpretation of the diagrams obtained is discussed. By a selection of analysis carried out under those

conditions the possibilities are demonstrated which high temperature gas chromatography offers in the study of coal tars and their components.

* Conférence présentée le 3 février 1961 à la Société chimique de Genève.

** Adresse de l'auteur: Dr PAUL FERRERO, 14, rue Albert-Gos, Genève.

Introduction

L'analyse des mélanges complexes d'hydrocarbures aromatiques, comme ceux rencontrés dans les produits résultant de la cokéfaction de la houille, est très difficile par les méthodes classiques, sinon impossible.

On doit, en effet, faire appel à des méthodes fort lentes de distillation fractionnée, suivies du traitement des fractions obtenues, par cristallisation, chromatographie liquide, transformations chimiques, etc.

Dans ces conditions, on ne peut espérer obtenir une image qualitative et quantitative exacte de ces mélanges, et le contrôle technologique des produits du goudron doit se satisfaire de résultats approximatifs résultant de méthodes empiriques.

Nous nous sommes alors demandé si la chromatographie en phase gazeuse ne pourrait pas, dans ce domaine aussi, apporter la solution ?

Lorsque nous avons abordé en Belgique la question, au Service de Recherches de la Société Carbochimique (en 1956), nous nous sommes rapidement rendu compte qu'il n'existait pas de dispositif chromatographique susceptible d'opérer régulièrement aux températures exigées pour la résolution de mélanges d'hydrocarbures polynucléaires, températures de l'ordre de 250° à 400°.

La température de régime d'une colonne chromatographique est limitée par la résistance thermique des matériaux qui ont servi à sa construction, par la stabilité des détecteurs et par le comportement de la phase stationnaire. Les points particulièrement délicats sont constitués par les raccords et les isolants électriques des détecteurs.

Le dispositif que nous allons décrire, et qui permet donc d'atteindre 400°C, résoud très aisément ces difficultés, il constitue de plus, ce que nous considérons comme fort important du point de vue du contrôle industriel, un ensemble simple et facile à construire à peu de frais¹.

Chromatographe carbochimique

La colonne chromatographique, y compris les détecteurs, est entièrement en verre pyrex soudé, ce qui évite l'emploi de tout raccord, l'ensemble étant installé dans un four horizontal.

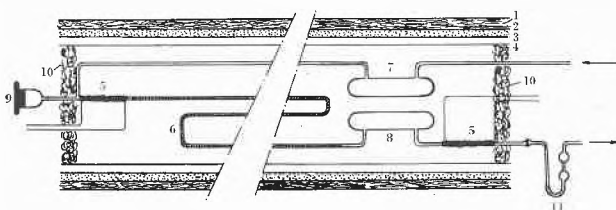


Fig. 1. Colonne chromatographique. 1 Amiante. 2 Enroulement de chauffage. 3 Tube pyrex. 4 Blindage. 5 Chauffage d'appoint. 6 Colonne proprement dite. 7 Catharomètre d'entrée. 8 Catharomètre de sortie. 9 Bouchon de serum. 10 Ouate de verre. 11 Piège

¹ F. DUPIRE et G. BOTQUIN, *Anal. Chim. Acta* 18 (1958) 282.

La figure 1 précise la disposition des détecteurs d'entrée et de sortie et montre les chauffages d'appoint prévus pour la vaporisation instantanée des échantillons et le maintien en phase vapeur des produits que l'on désire piéger.

Pour les détecteurs, compte tenu des températures à atteindre et du désir de pouvoir piéger les produits élués, le choix s'est porté sur des catharomètres montés comme indiqué à la figure 2, équipés soit avec des fils de platine de 20 microns de diamètre et de 10 cm de longueur, soit avec des fils de tungstène de 12 microns de diamètre et de même longueur, ce qui double la sensibilité et la rend suffisante pour tous les problèmes envisagés. Ces fils sont chauffés sous des tensions constantes, tensions qui dépendent de la température de régime de la colonne chromatographique.

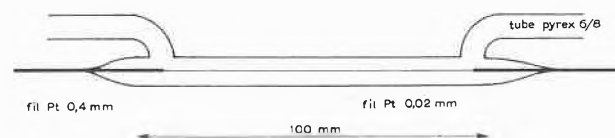


Fig. 2. Catharomètre en verre

Comme phase mobile (gaz vecteur), on peut prendre l'azote, l'hydrogène, l'argon ou l'hélium, ce dernier conduisant à la sensibilité maxima.

La phase stationnaire est constituée par un support en brique réfractaire (Sil-O-Cell C 22 de Johns-Mansville, U. S. A.) broyée, traitée par de l'eau régale, lavée, séchée puis tamisée de façon à réaliser des calibres allant de 200 à 600 microns, suivant le cas. Ce support est alors imbibé de graisse de silicone (Dow Corning High Vacuum) à raison de 30 %.

Cette phase stationnaire est en général portée, dans la colonne chromatographique, à 360° pendant un à deux jours pour en éliminer les parties volatiles.

Lorsqu'il est nécessaire de faire appel à une phase de caractère polaire, on peut avantageusement utiliser, jusque vers 300°, le Réoplex 400 (un polyester d'acide sébacique livré par Geigy-Angleterre).

Une colonne de 6 m de longueur (diamètre de 6 à 8 mm) garnie de graisse de silicone, comme indiqué, correspond à 3500 plateaux théoriques, calcul fait sur le pic du chrysène.

Signalons qu'une première série prototype de chromatographes pour hautes températures vient d'être réalisée en France, inspirée du dispositif carbochimique².

Deux types de fours ont été étudiés :

l'un de relativement faible inertie thermique, susceptible de rapidement atteindre la température voulue, mais nécessitant, le cas échéant, l'intervention d'un stabilisateur de tension,

l'autre de grande inertie thermique, utilisable sans stabilisateur de tension, destiné alors aux travaux routiniers de contrôle ne demandant pas des possibilités rapides de changements de températures.

Rappelons, ici, que l'analyse chromatographique peut être avantageusement complétée par un examen spectral *infra-rouge* des produits élués de la colonne.

Pour ce faire les produits sont piégés dans 0,5 ml de benzène, et la solution obtenue est versée sur 250 g de KBr : on broie en laissant le benzène s'évaporer et prépare la pastille de KBr selon la technique connue. On obtient ainsi de très beaux spectres qui permettent même des analyses quantitatives (tel le dosage du mélange anthracène-phénanthrène).

² Société ARAM, 12, quai Rambaud, Lyon.

Interprétation des chromatogrammes

Les chromatogrammes obtenus sur les produits du goudron sont évidemment très complexes, aussi l'application des techniques chromatographiques aux problèmes du goudron a-t-elle dû être précédée de travaux d'approche, notamment pour l'identification des pics.

Ayant mis notre chromatographe à disposition des intéressés en France et en Allemagne, avec la seule condition d'un échange réciproque des résultats, il a été constitué un Groupe d'études qui s'est réuni à Paris en 1958, à Essen en 1959 et à Paris en 1960. Grâce à cette collaboration nous avons pu disposer de 144 produits purs tirés du goudron, dont certains très rares.

Nous avons établi, dans notre appareil, leurs temps de rétention aux températures de 130°, 185°, 260° et 360° par rapport à l'indène, au naphthalène et à l'anthracène, ainsi que leurs spectres infra-rouges, et diffusé ces renseignements à tous les membres du Groupe d'études.

A titre d'exemple, donnons les temps de rétention relatifs à 360°, de quelques composés aromatiques lourds (dans une colonne de 6 m de longueur avec phase stationnaire à 30% de silicone, le gaz vecteur étant de l'hélium):

Tableau I: Temps de rétention relatifs

Composés	Temps ret. rel.	T. ébull.
Acénaphène.....	0,71	276,9°
Phénanthrène.....	1,00	336,8°
Anthracène.....	1,00	340,7°
2-Phényl-naphthalène.....	1,18	359,8°
Fluoranthène.....	1,43	383,5°
Pyrène.....	1,57	393,5°
1,2-Benzfluorène.....	1,74	407°
Chrysène.....	2,38	440,7°
Pérylène.....	4,28	460°
1,2-Benzpyrène.....	4,45	492,9°

Ajoutons que des considérations théoriques permettent de relier le point d'ébullition des produits élués (de

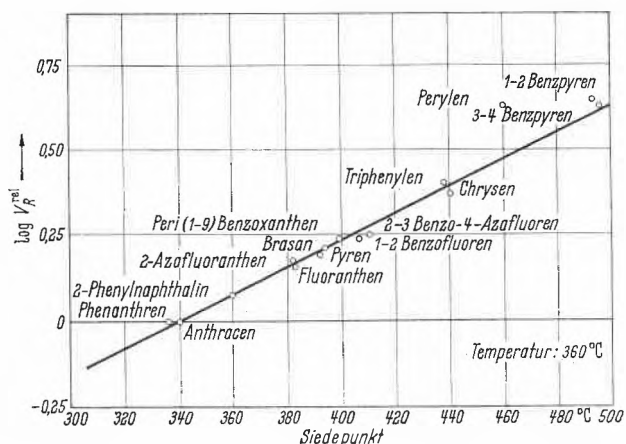


Fig. 3. Relation entre le logarithme du temps relatif de rétention et le point d'ébullition

même famille chimique) au log de leur temps relatif de rétention, ce qui aide à leur identification, ainsi que le montre le graphique de la fig. 3, établi dans les mêmes conditions que ci-dessus.

Quant à l'interprétation quantitative, on y peut parvenir en comparant la surface d'un pic donné à la surface totale de l'ensemble des pics, mais la mesure de la surface d'un pic peut parfois présenter des difficultés, aussi la remplace-t-on alors par le produit obtenu en multipliant le temps de rétention de la substance considérée par la hauteur de son pic.

L'intervention d'étalons internes conduit évidemment aux résultats les plus précis et permet même l'interprétation de chromatogrammes seulement partiellement connus, mais les étalons doivent être judicieusement choisis³:

de constitution chimique proche de celle du produit à doser,

intervenir en concentration du même ordre de grandeur, et avoir un pic distinct, mais voisin.

Enfin, par analyse d'un mélange synthétique connu, aussi proche que possible du mélange inconnu à examiner, on peut établir les facteurs de correction à apporter à la surface des pics correspondants, facteurs dépendant du mode opératoire. On⁴ a observé que ces facteurs de correction sont de l'ordre de 0,81 à 0,92 pour les phénols, et de l'ordre de 1,00 à 1,14 pour les hydrocarbures.

Voici un exemple d'analyse d'un mélange synthétique:

Tableau II: Analyse d'un mélange synthétique

N°	Composant (éb.)	% réel	% trouvé
1	acétone (56,3°)	1,00	0,9
2	benzène (80,2°)	11,23	12,9
3	toluène (110,6°)	11,36	13,0
4	ortho-xylène (144,4°)	6,62	6,6
5	pseudo-cumène (169,3°)	12,00	12,2
6	indène (183,1°)	6,79	5,4
7	naphthalène (217,9°)	5,48	4,5
8	β -méthyl-naphthalène (241,0°)	6,65	6,5
9	α -méthyl-naphthalène (244,6°)	3,42	3,5
10	diphényle (254,9°)	2,82	2,8
11	2,6-diméthyl-naphthalène (262°)	2,00	2,1
12	1,2-diméthyl-naphthalène (271,4°)	4,95	4,8
13	acénaphène (276,9°)	6,50	6,4
14	oxyde de diphényle (285,1°)	2,38	2,5
15	fluorène (297,9°)	2,11	2,0
16	phénanthrène (336,8°)	2,32	2,0
17	fluoranthène (383,5°)	1,81	1,9
18	pyrène (393,5°)	6,35	6,5
19	1,2-benzfluorène (407°)	0,93	0,6
20	chrysène (440,7°)	1,56	1,6
21	pérylène (environ 460°)	1,72	1,3
		100,00	100,0

³ A. KREYENBUHL, Cerchar (Paris 1960).

⁴ H. RITTER, N. SCHNIER, Rheinlbe Bergbau AG (Essen 1959).

Donnons également une idée de la reproductivité des résultats susceptible d'être atteinte :

Tableau III: Reproductibilité des résultats

	% réels	% trouvés					
Indène	15,9	15,6	16,1	15,7	14,8	14,1	12,4
Naphtalène	17,3	18,3	18,6	18,1	17,7	17,5	17,5
2-méthylnaphtalène	20,0	20,3	20,1	19,8	19,3	19,6	19,9
1,2-diméthylène-naphtalène	15,8	16,4	16,2	16,3	16,2	17,2	16,5
Oxyde de diphenylène	9,5	9,8	10,1	9,4	9,8	10,0	10,5
Fluorène	9,9	10,3	10,1	10,1	10,4	10,2	11,1
Anthracène	11,6	9,3	8,8	10,6	11,8	11,4	12,1
Paramètres de la colonne :							
Température °C		217	216	215	239	237	241
Hélium ml/min.		42	42	30	30	54	54
Prise en mg		10	8	8	8	8	15

Quelques résultats

I. Analyse d'un goudron brut

Il s'agit de la première analyse qui ait été faite d'un goudron par chromatographie; cette analyse date de 1957 et comporte encore beaucoup d'inconnues (voir tableau IV).

Le résultat a été obtenu en quatre chromatogrammes successifs; montrons, à titre d'exemple, le chromatogramme enregistré à 260° (fig. 4).

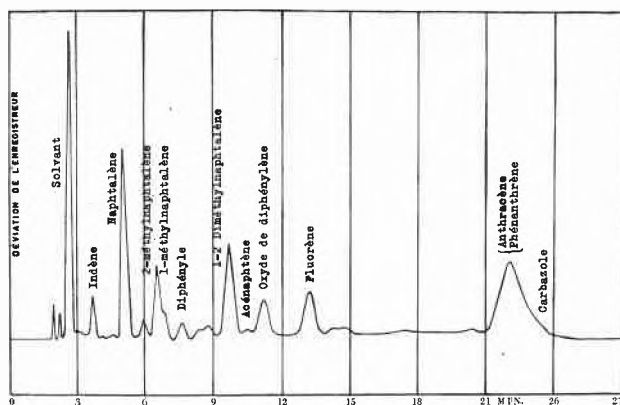


Fig. 4. Chromatogramme d'un goudron brut à 260°

II. Comparaison de trois goudrons

Il est comparé des goudrons préparés respectivement à 800°, 900° et 1025° (températures prises au sommet des saumons de coke).

On a opéré sur coupures 0/180°, 180/220°, 220/250°, 250/300° et 300/360° après enlèvement des bases et des phénols, lesquels ont été chromatographiés à part.

Voici l'évolution observée pour les principaux produits :

Tableau IV : Analyse d'un goudron brut de cokerie

N°	Produit	%
1	?	traces
2	benzène	0,5
3	toluène	0,4
4	meta- et para-xylènes	0,4
5	ortho-xylène	0,3
6	mésytilène	0,3
7	pseudo-cumène	0,2
8	indène	1,7
9	?	0,1
10	durène	0,1
11	méthylindène ?	0,1
12	naphtalène	12,3
13	diméthylindène ? + quinoléine	0,3
14	β-méthylnaphtalène	1,1
15	α-méthylnaphtalène	0,5
16	diphényle	0,3
17	2,6-diméthylnaphtalène	0,2
18	autres diméthylnaphtalènes ...	0,3
19	1,5-diméthylnaphtalène	2,0
20	acénaphthène	0,2
21	oxyde de diphenylène	0,9
22	fluorène	1,3
23	?	0,3
24	?	0,3
25	méthylfluorènes ?	0,2
26	?	0,2
27	anthracène + phénanthrène ..	3,6
28	carbazole	1,2
29	?	0,7
30	?	0,5
31	méthylantracène ?	0,5
32	fluoranthène	1,7
33	pyrène	1,2
34	benzfluorène	0,7
35	?	0,4
36	?	0,4
37	chrysène	1,3
38	benz-carbazole ?	0,4
39	?	0,3
40	?	0,3
41	?	0,7
42	pérylène + benzpyrènes	0,6
43	picène	0,3
44	?	0,6
45	?	0,7
46	non volatils	59,4

Tableau V: Comparaison de la composition de 3 goudrons

Température de préparation	800°	900°	1025°
Indène	2,6%	1,4%	1,2%
Naphtalène	10,2	11,7	25,3
Anthracène-phénanthrène	5,0	8,0	13,8
Phénols	15,0	14,0	7,0
Bases	4,0	4,0	4,0
Mono-méthylés	24,0	24,0	20,0
Di-méthylés	13,0	12,0	6,0
Tri-méthylés	5,0	3,0	1,0

III. Examen des huiles naphtalénique, de lavage et anthracénique

Le chromatogramme de la figure 5 montre la composition d'une huile naphtalénique comportant 86% de naphtaline et 10% de méthyl-naphtalènes.

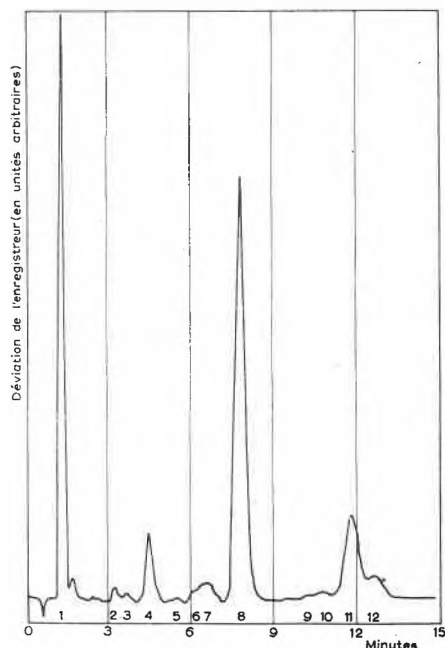


Fig. 5. Chromatogramme d'huile naphtalénique. 1 Solvant. 2 Pseudo-cumène. 3 Hémellitène? 4 Indène. 5 Durène. 6 ortho- et meta-Crésols? 7 Méthylindène? 8 Naphtalène. 9 Pseudo-cuménol? 10 Oxy-coumarone? 11 β-Méthylnaphtalène. 12 α-Méthylnaphtalène

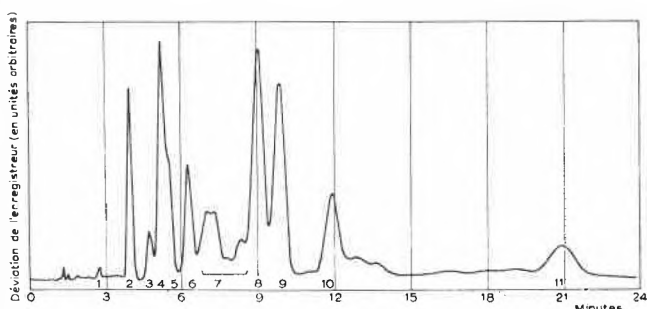


Fig. 6. Chromatogramme d'huile de lavage. 1 Indène. 2 Naphtalène. 3? 4 β-Méthylnaphtalène. 5 α-Méthylnaphtalène. 6 Diphényle. 7 Diméthylnaphtalènes. 8 Acénaphène. 9 Oxyde de diphénylène. 10 Fluorène. 11 Phénanthrène et anthracène

Le chromatogramme de la figure 6 concerne une huile de débenzologie de qualité correcte ; on y note la présence de 7% de naphtalène, 22% de β-méthylnaphtalène, 11% d'α-méthylnaphtalène, 7% de diphényle, 10% de diméthylnaphtalènes, 21% d'acénaphène, 11% d'oxyde de diphénylène et 5% de fluorène.

Le troisième (fig. 7), a trait à une huile anthracénique, on y rencontre notamment : 6% de naphtalène, 4% d'acénaphène, 6% d'oxyde de diphénylène, 10% de fluorène, 27% d'anthracène + phénanthrène, 10% de fluoranthène, 7% de pyrène, etc.

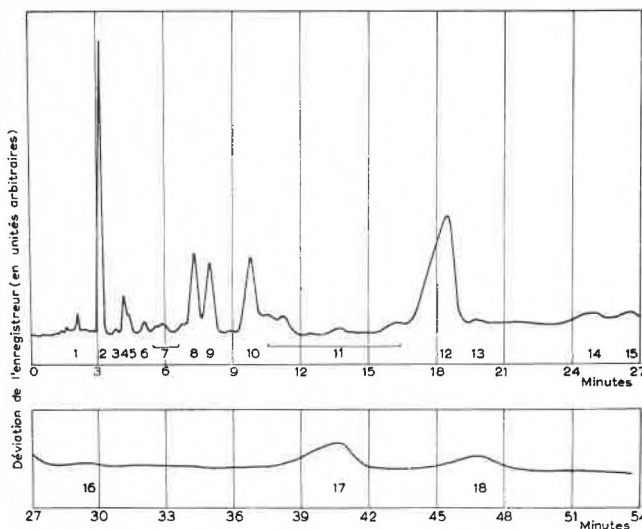


Fig. 7. Chromatogramme d'huile anthracénique. 1 Indène. 2 Naphtalène. 3? 4 β-Méthylnaphtalène. 5 α-Méthylnaphtalène. 6 Diphényle. 7 Diméthylnaphtalènes. 8 Acénaphène. 9 Oxyde de diphénylène. 10 Fluorène. 11? 12 Phénanthrène et anthracène. 13 Carbazol? 14? 15 Méthylantracène? 16 Méthylcarbazol? 17 Fluoranthène. 18 Pyrène

IV. Huiles indéniques

Il s'agit des huiles distillant de 180 à 220°, déphénolées, dont on obtient les résines dites « coumaroniques » par polymérisation avec H₂SO₄.

Le rendement en résine susceptible d'être atteint ne pouvait jusqu'ici être estimé que par un essai préalable de polymérisation.

La chromatographie a révélé :

1. l'absence pratique de coumarone dans ces huiles !
2. que le % de polymérisation à attendre correspond très exactement au % en indènes que comporte l'huile, ce qui permet dès lors un contrôle très aisé et rapide de la matière première.

Voici quelques résultats observés :

Tableau VI: Huiles indéniques

Huile	a	b	c	d
% Indènes	41,6	54,1	63,3	69,0
% Polymérisation	43,7	55,1	64,6	71,2

V. Purification du naphthalène

Le naphthalène est l'hydrocarbure principal du goudron de cokerie, il en referme environ 12%. Il sert de matière première pour nombreuses synthèses organiques et sa valeur commerciale est donc fonction de sa pureté.

Pour déterminer celle-ci on ne dispose guère que du critère « point de fusion ». Ce critère fournit bien une idée de la teneur globale en impuretés mais ne renseigne en rien sur la nature de celles-ci, donnée cependant souhaitée pour parfaire le contrôle de fabrication et guider le traitement de purification.

Ici aussi la chromatographie a apporté les précisions attendues. Montrons, par un exemple, comment évoluent les principales de ces impuretés au cours du processus de purification :

Tableau VII : Analyse de divers échantillons de naphthalène

Point de fusion	80,1°	79,7°	79,3°	79,0°	78,9°	78,7°
Indène	—	—	0,2	0,3	0,4	0,4
Thionaphtène	0,6	0,9	1,0	1,4	1,7	1,8
2-Méthyl-naphtalène	—	—	0,3	0,5	0,6	0,8
Diphényle	—	—	—	—	0,1	0,1
Somme des bases	—	—	—	0,1	0,1	0,5
Somme des acides	—	—	—	—	—	—

VI. Examen des huiles lourdes du brai

Il est opéré à 360°, mais avec une colonne dont la longueur est réduite à 2,5 m; le support de la phase stationnaire est tamisé de façon à réaliser des calibres allant de 200 à 300 microns et ne comporte que 10% de graisse de silicone. Le débit d'hélium peut alors, sans perte de charge supplémentaire, être porté de 25 à 50 ml/min., ce qui réduit sensiblement de moitié le temps de rétention. Les catharomètres sont montés avec fil de tungstène de 12 microns de diamètre.

Voici quelques temps de rétention observés par rapport au chrysène, ainsi que les points d'ébullition que l'on en peut déduire, comparés à ceux donnés dans la littérature :

Tableau VIII : Temps de rétention relatifs de quelques hydrocarbures aromatiques polycycliques

	Temps ret. rel.	P. ébull. déduit	P. ébull. litt.
Anthracène	0,48	340°	340,7°
Pyrène	0,71	393°	393,5°
Chrysène	1,00	440°	440,7°
1,2-Benzopyrène	1,62	493°	492,9°
Picène	2,45	538°	518°
Pentacène	2,74	551°	?
Coronène	4,32	602°	525° ?

Dans les conditions précédentes de travail (colonne de 6 m de longueur, etc.), on obtenait 20,5% de produits volatiles d'un brai donné, comportant le benz-

pyrène comme produit le plus lourd, à raison de 2,2% du brai.

Dans les présentes conditions on obtient, du même brai, 27,8% de produits volatiles, soit un gain de 7,3% par rapport au brai, comportant, toujours par rapport au brai et énumérés par rang de volatilité diminuante :

0,7%	inconnu
1,5%	picène
1,6%	pentacène
0,9%	inconnu
0,7%	coronène

et 1,9% de produits plus lourds, correspondant à des températures d'ébullition allant de 640 à 720°.

VII. Composition d'un goudron pour routes

L'étude des mélanges complexes que sont les goudrons pour routes était, jusqu'ici, tout particulièrement, tributaire de méthodes fort laborieuses et empiriques de contrôle.

La chromatographie en phase gazeuse des divers constituants et du mélange correspondant permet enfin d'établir les relations voulues entre la composition réelle du goudron pour routes à constituer et les propriétés recherchées de ce goudron.

Le tableau IX indique les proportions des divers constituants, huiles et brai, qui ont servi à la préparation d'un goudron pour routes type 2, ainsi que la composition de ces constituants et du goudron en résultant, cette dernière étant comparée aux résultats recalculés d'après la composition des huiles et du brai de départ, compte tenu des proportions dans lesquelles ils sont intervenus.

On voit la bonne concordance de l'ensemble de ces analyses.

Nous pourrions encore multiplier les exemples d'application de la chromatographie en phase gazeuse à l'étude des goudrons et de leurs dérivés.

Nous nous contenterons d'achever cet exposé des possibilités scientifiques et pratiques ouvertes par la technique de chromatographie que nous avons développée, en citant les conclusions présentées, en novembre 1959 au colloque d'Essen, par Monsieur J. AUBRY des Houillères du Bassin de Lorraine :

« La mise en service du chromatographe carbochimique pour le contrôle systématique de la préparation des phénols a révélé nombre d'anomalies dans les installations, expliqué des irrégularités et souligné les erreurs importantes faites lors de l'utilisation des anciens contrôles classiques.

Il est possible maintenant :

- d'enregistrer immédiatement et de façon précise l'influence des conditions de travail,
- de séparer les phénols bruts en continu, en un seul passage, cela de façon très serrée,

Tableau IX: Composition et analyse d'un goudron pour routes type 2

Constituants	A	B	C	D	E	F
Naphtalène	34,6%	13,5%	2,5%	—	4,7%	5,1%
β -Méthylaphtalène	11,3	3,1	0,4	—	1,5	1,5
α -Méthylaphtalène	4,1	1,5	0,2	—	0,6	0,6
Acénaphène	3,3	7,9	1,2	0,4%	1,0	1,1
Oxyde de diphenylène	3,1	7,7	0,9	0,1	0,8	0,9
Fluorène	6,7	8,7	1,5	0,2	1,5	1,6
Anthracène	1,8	1,4	0,7	0,2	0,6	0,7
Phénanthrène	16,6	21,3	8,1	1,5	5,2	5,3
Carbazole	2,5	0,8	2,6	0,4	1,2	1,2
Fluoranthène	—	7,2	11,5	2,2	5,1	4,3
Pyrène	—	3,6	8,6	1,9	3,8	3,3
Chrysène	—	0,6	8,9	3,3	4,2	4,1
Benz-fluoranthènes	—	—	2,6	2,7	2,0	2,3
Pérylène	—	—	1,0	2,2	1,3	1,6
Non volatils	—	—	25,1	79,5	53,1	55,3

A = huile d'enrichissement d'anthracène 11,6%
 B = huile d'essorage d'anthracène 3,7%
 C = huile anthracénique II 22,9%

D = brai dit à 70°C - 61,8%
 E = goudron pour routes type 2
 F = le même goudron recalculé

- c) de diminuer l'importance des fractions intermédiaires lors des distillations et des recyclages,
- d) d'obtenir directement un mono-*para*-crésol exempt d'*ortho*,
- e) d'assurer une plus grande constance de qualité des produits,
- f) de préparer aisément et rapidement tous les mélanges spéciaux.

Dans le domaine du contrôle des huiles de goudron, de gros progrès ont également pu être réalisés :

L'huile de débenzolage posait de nombreux problèmes qui ont été résolus, l'examen systématique des huiles

légères, phénoliques, naphthaléniques, etc. a déjà permis de mieux voir les possibilités offertes par les installations et d'en tirer un meilleur profit.

Le dispositif chromatographique carbochimique s'est montré particulièrement stable, de bonne sensibilité, livrant des indications reproductibles, il est de plus aisé à monter, robuste, demande peu d'entretien, il a fonctionné au continu depuis des mois en donnant toute satisfaction.»

Il me reste à remercier mes collaborateurs, le Dr F. DUPIRE à qui est due la mise au point de la méthode de travail, et M. E. GRAND'RY qui, lui, s'est occupé de ses applications dans la pratique industrielle.