

CHROM. 8065

## Note

### Identification des produits de craquage thermique du *n*-décane par couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse

C. BRAEKMAN-DANHEUX et P. BREDÆEL

*Université Libre de Bruxelles, Faculté des Sciences Appliquées, Chimie Générale et Radioactivation\*, 50, Av. F. D. Roosevelt, 1050-Bruxelles (Belgique)*

(Reçu le 7 octobre 1974)

Le craquage thermique à pression atmosphérique du *n*-décane, étudié dans notre laboratoire<sup>1</sup>, fournit des mélanges très complexes d'hydrocarbures, constitués à la fois d'alcane à courte chaîne, d'alcènes et d'hydrocarbures aromatiques. Les proportions de ces différentes familles évoluent en fonction de la température de craquage et du temps de séjour dans le réacteur.

L'analyse des mélanges de craquage par chromatographie en phase gazeuse au moyen d'un détecteur à ionisation de flamme n'a pas permis d'identifier l'ensemble des produits.

L'utilisation du spectromètre de masse comme détecteur de chromatographie n'est pas neuve. Un cas typique d'utilisation du couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse à l'analyse d'un mélange très complexe d'hydrocarbures a été récemment décrit par Santoro<sup>2</sup> et Freedman *et al.*<sup>3</sup>.

L'analyse qualitative des composés formés lors du craquage du *n*-décane à 850°, à différents temps de séjour dans le réacteur, a été réalisée en utilisant un spectromètre de masse Varian CH5, couplé à un équipement chromatographique Varian. Le choix des mélanges étudiés est tel qu'ils sont les plus représentatifs de l'ensemble des produits obtenus par craquage du *n*-décane et donc les plus complexes.

L'emploi du spectromètre de masse comme détecteur de chromatographie nécessite l'utilisation, entre ces deux appareils, d'un séparateur moléculaire destiné à la fois à éviter une pression trop élevée, due au gaz vecteur de chromatographie, dans la chambre d'ionisation du spectromètre de masse, et à enrichir l'éluat en composés destinés à l'analyse.

Le séparateur moléculaire à verre fritté à deux étages, type Biemann, utilisé au cours de ce travail, atteint sa limite d'efficacité à 180° pour un flux de gaz vecteur de 60 ml/min. Son emploi est donc absolument nécessaire lors de l'utilisation, pour la séparation chromatographique, de colonnes classiques à remplissage de phase liquide adsorbée sur un support inerte qui permettent une grande capacité d'injection et donc une grande sensibilité, mais exigent des débits de gaz vecteur de l'ordre de 40-60 ml/min.

\* Directeur: Professeur R. Cyprès.

Par contre, dans le cas d'analyses effectuées sur colonnes capillaires, qui imposent de très faibles débits de gaz vecteur, le séparateur moléculaire n'est pas nécessaire, à condition que la capacité du système de pompage soit suffisante pour éliminer l'excès de pression due au système chromatographique.

## CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

### *Analyses sur colonnes classiques de remplissage*

*Chromatographie en phase gazeuse.* Le chromatographe en phase gazeuse utilisé est de marque Varian Aérograph Série 2700. Les différents échantillons, injectés à raison de 0.5  $\mu$ l, ont été analysés sur une colonne en acier inoxydable de  $\frac{1}{8}$  in. de diamètre et de 2 m de longueur remplie avec 5% d'Apiezon L sur Chromosorb P 80-100 mesh.

La colonne, maintenue à 60° pendant les 15 premières minutes d'analyse, est ensuite chauffée jusqu'à 230° à la vitesse de 10°/min. Cette température est alors maintenue jusqu'à la fin de l'analyse qui dure 90 min. Le gaz vecteur est de l'hélium.

*Séparateur moléculaire.* Le séparateur moléculaire à verre fritté à deux étages de type Biemann, est maintenu à 175°. Le vide dans l'espace annulaire est assuré par une pompe mécanique de marque Edwards, débitant 53 l/min.

*Spectromètre de masse.* Le spectromètre de masse utilisé est un appareil Varian CH5, équipé d'une source à bombardement électronique à géométrie ouverte. La source est maintenue à 200°, la tension d'ionisation est de 70 eV, l'intensité du courant d'émission est de 300  $\mu$ A. La chambre d'ionisation est équipée d'un système de pompage puissant de 600 l/sec.

L'enregistrement du chromatogramme se fait par l'intermédiaire de la mesure du courant ionique total. L'enregistrement des spectres de masse est effectué sur papier photographique à grande vitesse de déroulement avec une vitesse de balayage du spectre élevée (1.5 sec pour les masses de 0  $\rightarrow$  200).

### *Analyses sur colonne capillaire*

Les analyses chromatographiques ont été effectuées également sur une colonne capillaire de 20 m de longueur et de 0.25 mm de diamètre, remplie de squalane, maintenue à 50° sous un débit réel d'hélium de 0.5 ml/min.

L'éluat est introduit directement dans la chambre d'ionisation du spectromètre de masse sans l'intermédiaire d'un séparateur.

Les conditions de spectrométrie de masse sont les mêmes que dans le cas des analyses sur colonne classique.

## RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

### *Analyses sur colonne classique d'Apiezon L*

Les Figs. 1-3 représentent les diagrammes d'analyse obtenus par la mesure du courant ionique total en spectrométrie de masse de mélanges de craquage du *n*-décane à 850°, respectivement pour 0.27, 0.36 et 0.67 sec de temps de séjour dans le réacteur. Les spectres de masse relevés ont été interprétés à l'aide de tables de référence<sup>4</sup>.

Les résultats de l'identification par spectrométrie de masse sont indiqués dans le Tableau I. Les numéros renvoient aux différents pics des diagrammes. Cette identi-

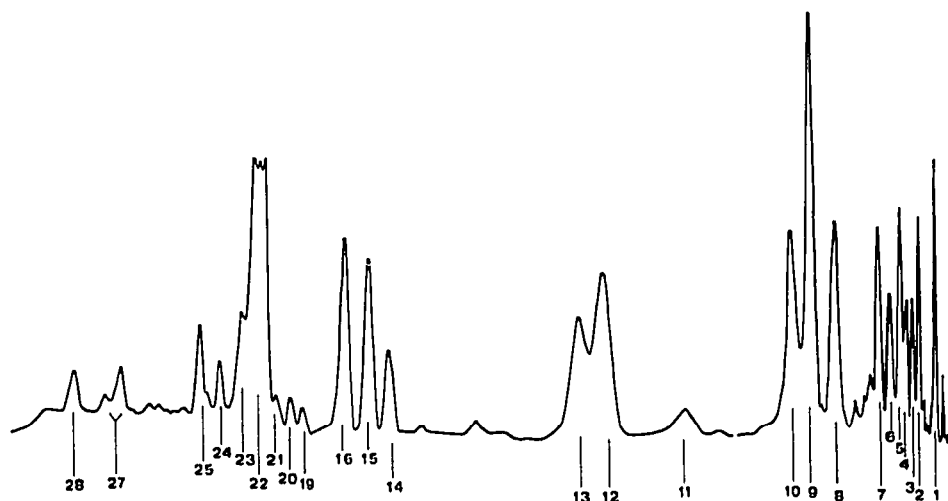


Fig. 1. Couplage GC-MS. Analyse sur colonne d'Apiezon L de 2 m. Température de 60–200°. Produits de craquage à 850° et 0.27 sec de temps de contact du *n*-décane.

fication est dans chaque cas en bon accord avec les indices de rétention chromatographique.

#### *Analyse sur colonne capillaire de squalane*

Certains pics des diagrammes obtenus sur la colonne d'Apiezon L ayant été reconnus comme multiples, l'analyse est alors effectuée sur une colonne capillaire de squalane dans les conditions décrites ci-dessus.

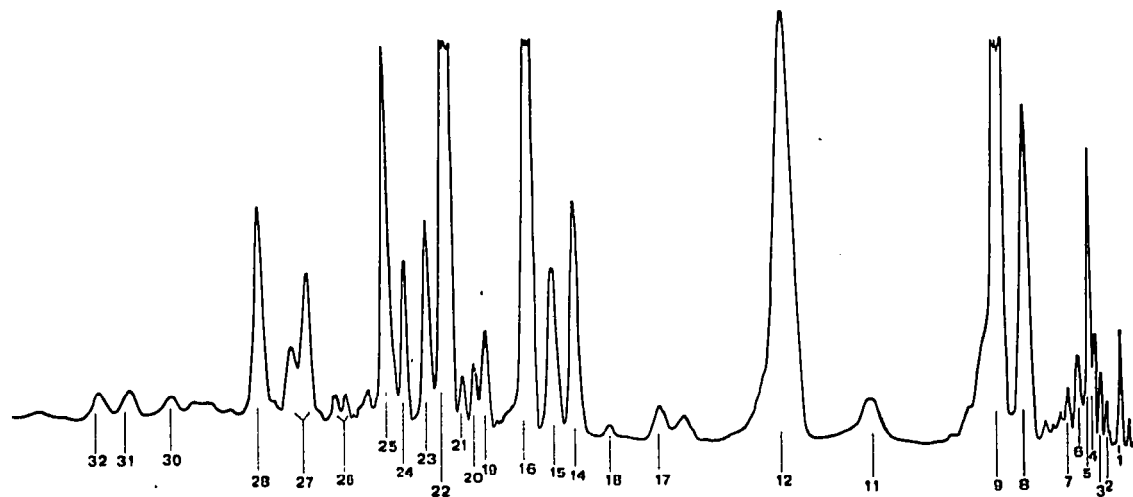


Fig. 2. Couplage GC-MS. Analyse sur colonne d'Apiezon L de 2 m. Température de 60–200°. Produits de craquage à 850° et 0.36 sec de temps de contact du *n*-décane.

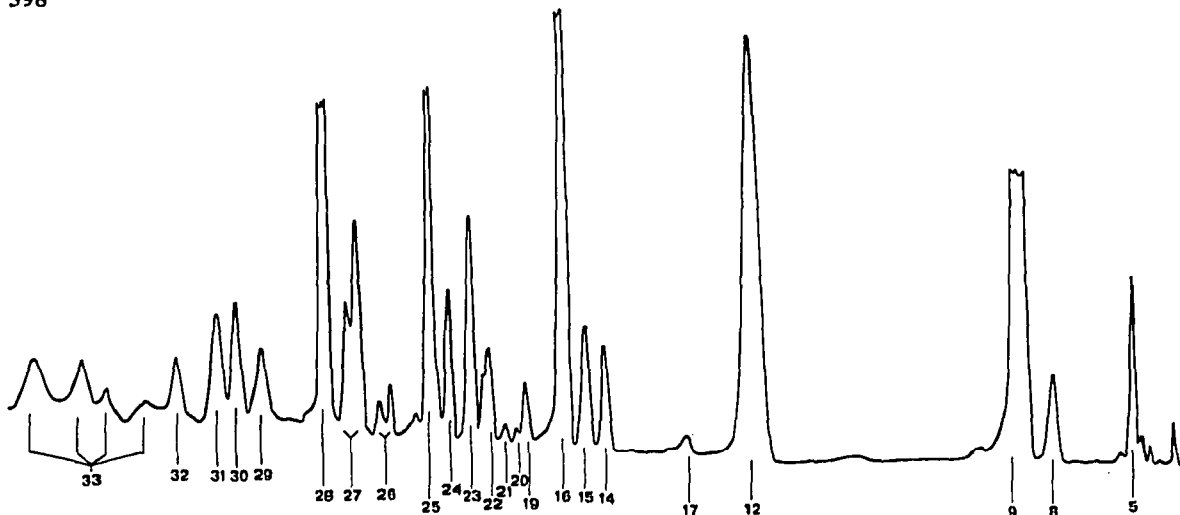


Fig. 3. Couplage GC-MS. Analyse sur colonne d'Apiezon L de 2 m. Température de 60–200°. Produits de craquage à 850° et 0.67 sec de temps de contact du *n*-décane.

TABLEAU I  
IDENTIFICATION PAR SPECTROMÉTRIE DE MASSE DES DIFFÉRENTS PRODUITS DE  
CRAQUAGE DU *n*-DECANE

No. de pic	$M^+$	Formule brute	Structure probable
1	56	$C_4H_8$	(1,2)-butènes
2	68	$C_5H_8$	2-méthyl-1,3-butadiène
3	70	$C_5H_{10}$	(1,2)-pentènes
4	68	$C_5H_8$	1,4-pentadiène
5	66	$C_5H_6$	1,3-cyclopentadiène
6	68	$C_5H_8$	cyclopentène
7	84	$C_6H_{12}$	(1,2)-hexènes
8	80	$C_6H_8$	1,3-cyclohexadiène
9	78	$C_6H_6$	benzène
10	98	$C_7H_{14}$	(1,2)-heptènes
11	96	$C_7H_{12}$	4-méthyl-1-cyclohexène
12	92	$C_7H_8$	toluène
13	112	$C_8H_{16}$	(1,2)-octènes
14	106	$C_8H_{10}$	éthylbenzène
15	106	$C_8H_{10}$	<i>o</i> -xylène
16	104	$C_8H_8$	styrène
17	92	$C_7H_8$	1,3,5-cycloheptatriène
18	108	$C_8H_{12}$	4-vinyl-1-cyclohexène
19	118	$C_9H_{10}$	<i>o</i> -méthylstyrène
20	120	$C_9H_{12}$	<i>n</i> -propylbenzène
21	120	$C_9H_{12}$	isopropylbenzène
22	142	$C_{10}H_{22}$	<i>n</i> -décane
23	118	$C_9H_{10}$	$\beta$ -méthylstyrène
24	118	$C_9H_{10}$	indane
25	116	$C_9H_8$	indène
26	130	$C_{10}H_{10}$	( <i>m,p</i> )-divinylbenzènes
27	130	$C_{10}H_{10}$	(?)-méthylindène
28	128	$C_{10}H_8$	naphtalène
29	142	$C_{11}H_{10}$	2-méthylnaphtalène
30	142	$C_{11}H_{10}$	1-méthylnaphtalène
31	154	$C_{12}H_{10}$	diphényle
32	154	$C_{12}H_{10}$	acenaphtène
33	156	$C_{12}H_{12}$	diméthylnaphtalènes

Tous les multiplets examinés se sont avérés être constitués essentiellement d'isomères de position de la double liaison des oléfines de  $C_5$ - $C_9$ .

La Fig. 4 représente le diagramme obtenu par la mesure du courant conique total correspondant à la séparation sur colonne de squalane des multiplets dus aux octènes et aux heptènes.

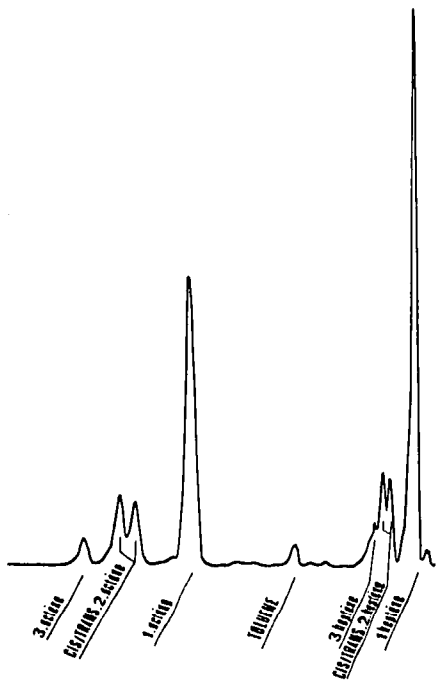


Fig. 4. Couplage GC-MS. Exemple de séparation d'isomères sur colonne capillaire de squalane de 25 m à 50°. Produits de craquage à 850° et 0,18 sec de temps de contact du *n*-décane.

## CONCLUSIONS

Ce travail d'application du couplage de la chromatographie en phase gazeuse à la spectrométrie de masse, aux produits de craquage du *n*-décane, a permis d'éviter le fastidieux travail de comparaison, nécessité par les méthodes d'identification par référence aux paramètres purement chromatographiques.

On a ainsi éliminé l'erreur toujours possible due à des temps de rétention identiques pour des produits différents, surtout dans le cas de mélanges complexes d'hydrocarbures. On a pu également réaliser immédiatement la multiplicité des pics observés.

L'emploi du couplage de la chromatographie en phase gazeuse à la spectrométrie de masse a permis dans le cadre de ce travail du *n*-décane, de montrer la présence d'isomères des  $\alpha$ -oléfines, produits non renseignés jusqu'à présent dans la littérature concernant le craquage des *n*-alcane.

**REMERCIEMENTS**

Ces travaux ont pu être réalisés grâce aux subsides qui nous ont été accordés par la C.C.E. Nous exprimons notre reconnaissance à cet organisme pour l'aide apportée.

**BIBLIOGRAPHIE**

- 1 P. Bredael, *Ann. Mines Belg.*, 2 (1974) 1.
- 2 M. Santoro, *Proc. Int. Symp. Gas Chromatogr. Mass Spectrom.*, (1972) 353.
- 3 N. Freedman, H. Bovee et S. Miller, *J. Org. Chem.*, 35 (1970) 3230.
- 4 A. Cornu et R. Massot, *Index de spectres de masse*, Heyden and Son, Presses Universitaires de France, 1966, 1967, 1971.