

CHROM. 15,035

CARBAZOLES ET LACTAMES DU PÉTROLE: MÉTHODE D'EXTRACTION ET CARACTERISATION

M. DORBON, J. M. SCHMITTER, P. ARPINO* et G. GUIOCHON

Laboratoire de Chimie Analytique Physique, École Polytechnique, Route de Saclay, 91128-Palaiseau Cedex (France)

(Reçu le 13 mai 1982)

SUMMARY

Extraction and characterization of carbazoles and lactams from petroleum

A method for the selective extraction of pyrrole benzologues from petroleum has been perfected and applied to two crude oils. The extracted fractions have been studied with the aid of glass capillary gas chromatography. It has been possible to identify for the first time two distinct carbazole by-products: benzo[*a*]- and benzo[*c*]carbazoles. A similar operational mode has been put into effect for the purpose of extracting lactams from petroleum, but it was not possible to identify these compounds in the samples of crude studied. However, the limitations of certain characterizing techniques were made evident.

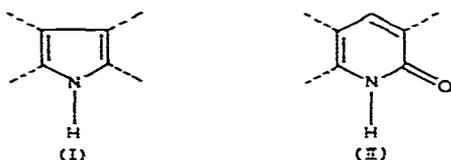
The presence of identified carbazoles opens the way for discussion of several theories on organic geochemistry concerning their origin and evolution.

INTRODUCTION

Les réserves en pétrole facilement extractible et riches en hydrocarbures légers diminuent; dans le même temps, les besoins en combustibles s'accroissent. Ces deux affirmations sont devenues des évidences. En conséquence, les industriels du pétrole mettent de plus en plus l'accent sur les programmes de récupération assistée du pétrole et de valorisation des coupes lourdes: actuellement, les taux de récupération du pétrole ne dépassent jamais 25% de l'huile en place dans le gisement et la part valorisable du pétrole extrait varie de 80% à 20% suivant la nature des bruts.

Entre autres problèmes auxquels se heurtent ces programmes, celui que pose les composés polaires n'est pas des moindres: ces composés favorisent la fixation de l'huile sur la roche réservoir et certains d'entre eux sont des poisons de catalyseurs et nuisent donc fortement au traitement par cracking des coupes lourdes.

Parmi ces composés polaires se trouvent, outre les composés oxygénés ou soufrés, les composés azotés: azaarènes¹⁻⁵, diazaarènes^{3,6}, carbazoles (I)^{1,3,6-10} et lactames (II)^{3,11,12}.



Les composés azotés sont généralement classés en deux catégories: les bases azotées et les azotés neutres en raison des protocoles de séparation utilisant les propriétés acido-basiques généralement utilisés^{2,4,13,14}. Les méthodes de séparation sélective s'appuient sur les propriétés acides/bases de ces composés.

Les bases azotés sont les seuls composés azotés avec les porphyrines qui aient jusqu'à présent fait l'objet d'études approfondies incluant l'identification de composés individuels: il s'agit d'azaarènes polyaromatiques possédant en majorité un seul atome d'azote^{2,4,5}.

Les dérivés du pyrrole (I) et les lactames (II) ont été mis en évidence dans le pétrole en tant que classe mais la répartition et l'identité de ces composés sont encore mal connues.

Dans le but d'isoler sélectivement ces deux types de composés, une méthode de fractionnement des pétroles a été mise au point à la suite de l'étude du comportement de composés de référence vis à vis de divers adsorbants de chromatographie. Cette méthode a été appliquée à deux pétroles bruts; les différentes fractions ont ensuite été analysées par chromatographie gazeuse sur des colonnes capillaires (CPG) et caractérisées par: (i) détection simultanée par détecteur à ionisation de flamme (FID) et détecteur spécifique de l'azote (NPD); et (ii) spectrographie infra-rouge.

Le comportement vis à vis de la perméthylation des composés extraits a également été étudié. Cette méthode, qui consiste à remplacer le ou les hydrogènes labiles d'un composé par un groupe méthyle¹⁵ permet de caractériser certains d'entre eux et de modifier leur polarité. Cela permet également d'effectuer un marquage isotopique utile pour l'analyse par spectrométrie de masse.

Les composés recherchés sont des composés mineurs du pétrole; leur concentration varie de quelques ppm à quelques centaines de ppm.

Le principe des extractions, résumé sur le schéma de la Fig. 1, est le suivant: certains types de composés (acides forts, bases fortes, hydrocarbures saturés) sont extraits sélectivement grâce à des méthodes simples (colonnes à recyclage de solvant^{13,15}): ils sont donc éliminés dans un premier temps. Il est nécessaire ensuite d'utiliser des méthodes plus fines (colonnes plus sélectives, chromatographie sur couche mince) et des couples adsorbants/solvants d'élution spécifiques du type de composé recherché pour se débarrasser des autres composés de polarité voisine. Les benzologues du pyrrole sont séparés des hydrocarbures polyaromatiques sur colonne d'alumine.

Les lactames sont séparés des hydrocarbures polyaromatiques et des composés phénoliques par chromatographie sur couche mince (CCM) avec de la silice modifiée par la potasse¹³.

Les méthodes mises au point permettent de traiter d'importantes quantités de pétrole brut (à partir de 100 g). Cela a conduit à l'identification de deux benzologues supérieurs: les benzo[*a*]- et -[*c*]carbazoles qui n'avaient jamais été identifiés en tant que composés individuels dans un pétrole.

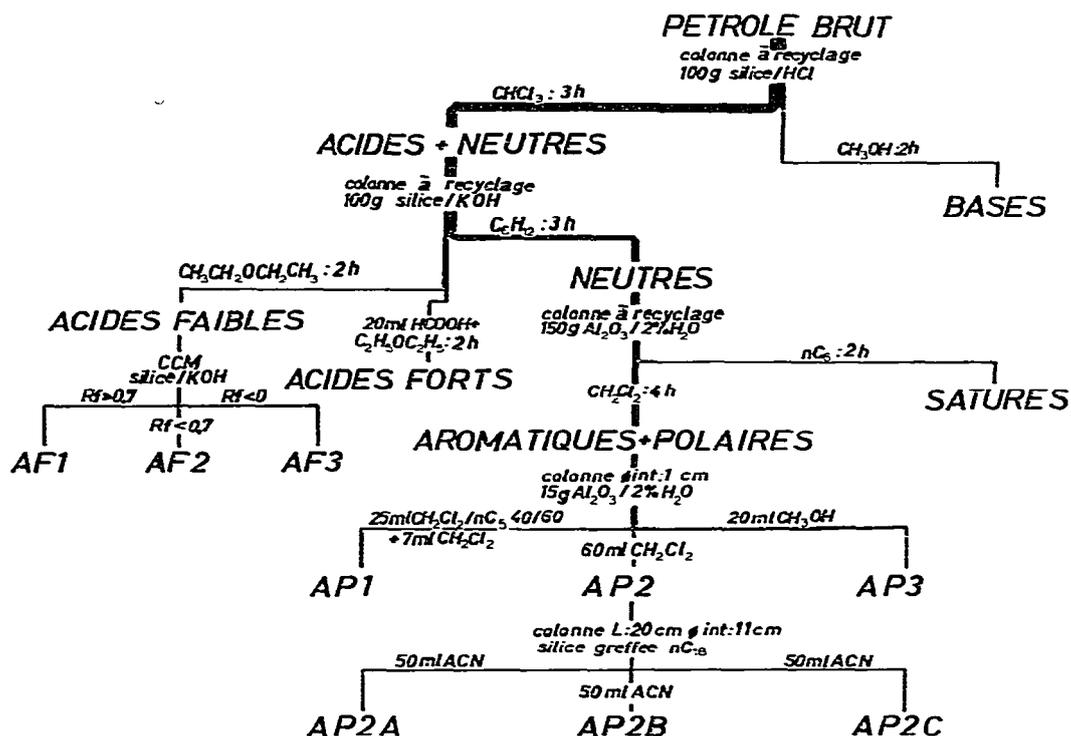


Fig. 1. Schéma d'extraction des benzologues du pyrrole et des lactames à partir d'un pétrole brut. Ce protocole s'insère dans le protocole d'extraction des bases^{2,4} et des acides^{14,15} décrit antérieurement.

Les limites de certaines techniques de caractérisation de fractions extraites du pétrole ont également été mises en évidence.

PARTIE EXPERIMENTALE

Solvants et produits chimiques

Les solvants utilisés sont de qualité "pour analyse" (Merck, Darmstadt, R.F.A.), redistillés dans des appareils en verre.

Les composés de référence proviennent des sociétés Merck, Fluka et Ega Chemie. Les benzo[a]- et -[c]carbazoles ainsi que les dibenzo[a,g]- et -[a,i]carbazoles ont été synthétisés par le Dr. Perin (Institut Curie, Orsay, France).

Les adsorbants utilisés sont: de la silice Merck 63–200 μm , de l'alumine neutre Merck, de la silice greffée RP-18, 40–63 μm Merck.

Les pétroles utilisés pour le fractionnement sont des échantillons provenant d'Arabie Saoudite [Khursaniyah(K) et Safaniya(S)] considérés du point de vue de leurs compositions en hydrocarbures comme étant dans la moyenne des bruts disponibles (l'échantillon Safaniya étant toutefois plus lourd que le Khursaniyah).

Appareillage

La chromatographie gazeuse a été effectuée sur un appareil Perkin-Elmer modèle 3920 équipé d'une double détection FID-NPD. Les colonnes capillaires sont préparées au laboratoire. Afin de permettre la détection simultanée, un diviseur d'effluent a été conçu de manière à minimiser la perte d'efficacité (faibles volumes morts) et les problèmes d'adsorption des composés polaires.

La Fig. 2 montre la réponse des deux détecteurs à des composés diazotés, monoazotés et non azotés.

Les spectres infra-rouge ont été enregistrés en solution dans le chloroforme avec un appareil Perkin-Elmer modèle 399.

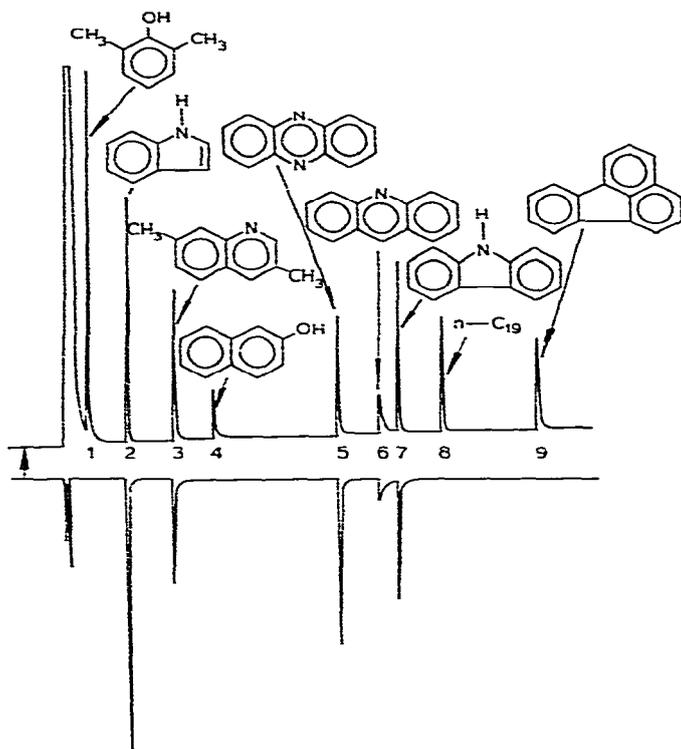


Fig. 2. Test du diviseur d'effluent et test de réponse au NPD des composés diazotés, monoazotés et non azotés. Colonne capillaire de verre 25 m × 0.3 mm, phase stationnaire OV-73. Température programmée 130–220°C à 4°C/min. 1 = 2,6-Diméthylphénol; 2 = indole; 3 = 2,6-diméthylquinoléine; 4 = β -naphtol; 5 = phénazine; 6 = acridine; 7 = carbazole; 8 = *n*-C₁₉; 9 = fluoranthène.

Mise au point du fractionnement

Le fractionnement décrit ci-après a été mis au point à la suite de l'étude du comportement de composés de référence vis à vis de certains adsorbants.

La Table I montre qu'il est possible de séparer un benzologue du pyrrole d'un hydrocarbure polyaromatique et d'un composé phénolique sur une colonne d'alumine désactivée par 2% d'eau.

TABLE I

COMPORTEMENT DE COMPOSÉS DE RÉFÉRENCE SUR UNE COLONNE (1 cm I.D., REMPLIE DE 15 g D'ADSORBANT) D'ALUMINE DÉSACTIVÉE PAR 2% D'EAU

Après percolation de 25 ml de dichlorométhane-*n*-pentane (40:60) + 7 ml de dichlorométhane sont élués:

n-C₁₉H₄₀

fluoranthène

Après percolation de 60 ml de dichlorométhane sont élués:

indole

2,6-diméthylquinoléine

phénazine

acridine

carbazole

Après percolation de 20 ml de méthanol, sont élués:

2,6-diméthylphénol

oxindole

β -naphthol

La Table II montre qu'il est possible de fixer un lactame (oxindole) sur une colonne de silice modifiée par la potasse alors que sont élués des composés basiques, neutres et faiblement acides (hydrocarbures, azaarènes, benzologues du pyrrole).

TABLE II

COMPORTEMENT DE COMPOSÉS DE RÉFÉRENCE SUR UNE COLONNE À RECYCLAGE DE SOLVANT REMPLIE DE 100 g DE SILICE MODIFIÉE PAR LA POTASSE

Après 3 h de recyclage de cyclohexane, sont élués:

2,5-diméthylphénol

acridine

indole

carbazole

n-C₁₉H₄₀

Après 3 h de recyclage d'éther, sont élués:

oxindole

β -naphthol

Les résultats de l'analyse d'un mélange de composés phénoliques et d'un lactame (oxindole) en CCM sur silice modifiée par la potasse sont montrés sur la Fig. 3.

Extraction des benzologues du pyrrole

Environ 100 g d'huile brute sont déposés en tête d'une colonne à recyclage de solvant^{13,14,19,34} remplie de silice modifiée par l'acide chlorhydrique (100 g) afin de retenir sélectivement les bases^{2,4,24,31}. Les composés non basiques sont élués par du chloroforme (temps de recyclage de solvant: 3 h). La fraction ainsi obtenue est reprise, après évaporation du solvant sur une colonne à recyclage remplie de 150 g d'alumine désactivée par 2% d'eau: les hydrocarbures saturés sont élués au cyclohexane (temps de recyclage: 2 h), puis une fraction fortement enrichie en hydrocarbures aromatiques

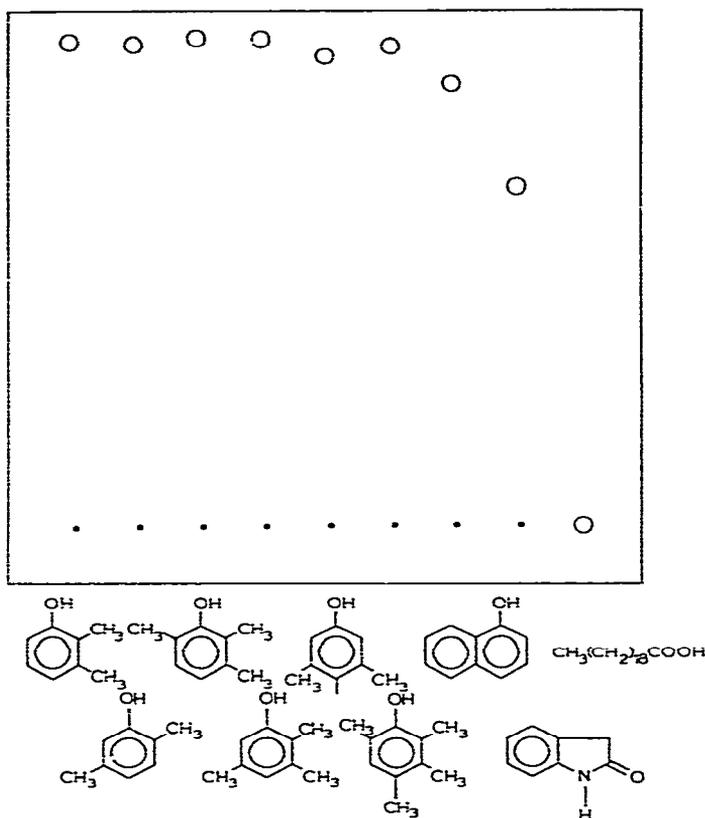


Fig. 3. Chromatographie sur couche mince de composés de référence. Silice modifiée par la potasse développée par de l'acétate d'éthyle.

polynucléaires (HAP) et en composés polaires non basiques (fraction AP) est éluée au dichlorométhane (temps de recyclage: 4 h).

Cette fraction AP est ensuite déposée en tête d'une colonne d'alumine (15 g d'alumine désactivée par 2% d'eau; diamètre intérieur de la colonne 1 cm). Trois sous-fractions sont alors définies de la manière suivante:

AP1: éluée par 25 ml de dichlorométhane-pentane (40:60) + 7 ml de dichlorométhane

AP2: éluée par 60 ml de dichlorométhane

AP3: éluée par 20 ml méthanol

Les dérivés du pyrrole sont concentrés dans AP2. Il est nécessaire d'éliminer les composés lourds qui pourraient se trouver dans cette fraction afin de l'analyser dans de bonnes conditions par CPG et par les méthodes spectroscopiques. Cette opération est réalisée par chromatographie liquide sur colonne (20 × 1.1 cm I.D.) remplie de silice greffée C₁₈. Trois fractions sont collectées:

AP 2A: éluée par 50 ml d'acétonitrile

AP 2B: éluée par 100 ml d'acétonitrile

AP 2C: éluée par 150 ml d'acétonitrile

Extraction des lactames

Environ 100 g d'huile brute sont déposés en tête d'une colonne à recyclage de solvant remplie de silice modifiée par la potasse pour fixer les acides carboxyliques^{13,14}. Les bases et les neutres sont élués par recyclage de cyclohexane pendant 3 h. Au bout de ce temps, le solvant est changé et une fraction faiblement acide est extraite par recyclage d'éther pendant 2 h (fraction AF).

Cette fraction est subdivisée par purification sur plaque de silice modifiée par la potasse, préparée comme le préconisent Ramljak *et al.*¹³. La plaque est développée par de l'acétate d'éthyle et trois sous-fractions sont définies:

AF 1: composés de $R_F > 0.7$

AF 2: composés de $R_F \leq 0.7$

AF 3: composés de $R_F = 0$.

Les études sur les composés de référence ont montré que les lactames doivent être concentrés dans la fraction AF 2.

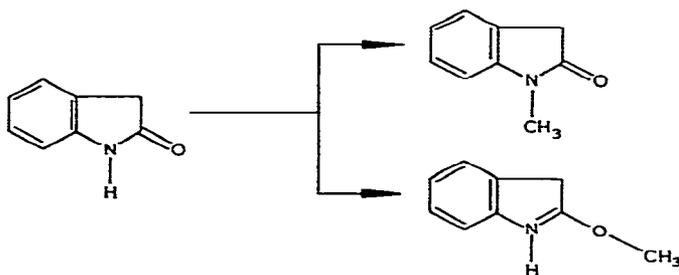
Perméthylation

La perméthylation est effectuée selon une méthode adaptée à la microdérivation^{14,15}.

La manipulation a été appliquée à des composés de référence: carbazole et oxindole.

La réaction s'effectue sur le carbazole avec un rendement supérieur à 98 % (analyse par chromatographie gazeuse).

La perméthylation de l'oxindole conduit à la formation de deux composés:



RESULTATS ET DISCUSSION

Extraction sélective des benzologues du pyrrole

Les valeurs des pK_a des benzologues du pyrrole ne permettent pas d'envisager un schéma d'extraction sélective qui s'appuierait sur l'utilisation de propriétés acides ou basiques [pyrrole $pK_a = 13.6$ (Bibl. 17), carbazole $pK_a = 12.1$ (Bibl. 13)].

Un certain nombre de méthodes visant à extraire ces composés de pétroles bruts ou de coupes de distillation ont déjà vu le jour. Hartung et Jewell⁶ ont utilisé la propriété qu'ont ces composés de former des perchlorates en présence d'acide perchlorique à 72%; cependant, les dérivés du pyrrole polymérisent facilement en milieu acide ce qui constitue une sévère limitation de la méthode^{18,19}.

L'existence du doublet libre de l'azote confère à ces composés la propriété de former des complexes avec des dérivés métalliques, en particulier avec le chlorure ferrique; cette propriété a donc également été utilisée²⁰. Cependant Oelert *et al.*^{21,22} ont montré qu'un certain nombre de HAP réagissent de manière analogue ce qui nuit à la sélectivité de la méthode.

Les autres méthodes utilisent la chromatographie liquide sur divers adsorbants. Ces techniques sont préférables dans l'ensemble à celles précédemment citées, car elles sont plus simples à mettre en oeuvre et il est possible d'agir sur différents paramètres tels que l'efficacité de la colonne et le choix du solvant d'élution. Snook *et al.*²³ préconisent l'emploi de la silice acide, utilisant ainsi la faible basicité de ces composés. Crowley *et al.*²⁴ préconisent la silice greffée CN. Mais il apparaît que ces méthodes sont équivalentes à celle présentée dans ce travail (même type de sélectivité et mêmes techniques utilisées).

La principale difficulté réside dans l'élimination des HAP qui ont vis à vis de la silice un comportement voisin de celui des benzologues du pyrrole et qui de plus sont en concentration relativement importante dans les pétroles. Snyder et Buell¹⁰ ont montré qu'il était possible de séparer ces deux types de composés sur alumine en utilisant différents solvants d'élution. Les études faites sur un mélange de composés de référence ont confirmé ces résultats et ont permis de mettre au point la séparation aboutissant à une concentration des benzologues du pyrrole dans la fraction AP 2A.

Caractérisation de la fraction AP 2A extraite du pétrole

La fraction AP 2A extraite du pétrole K a été étudiée en chromatographie gazeuse par détection simultanée FID-NPD (Fig. 4), montrant qu'un nombre important de composés de la fraction sont azotés.

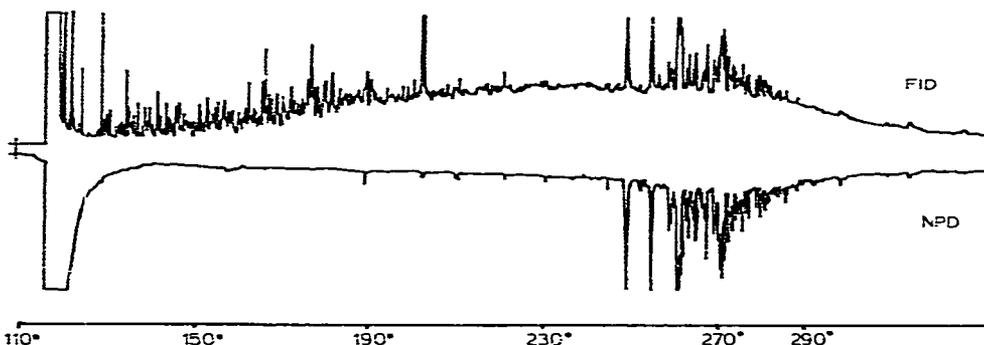


Fig. 4. K fraction AP 2A. Analyse par chromatographie phase gazeuse. Détection simultanée FID-NPD. Colonne capillaire de verre 40 m × 0.3 mm. phase stationnaire OV-73, température programmée 110-290°C à 2°C/min.

Le spectre infra-rouge de la fraction possède une bande importante à 3480 cm^{-1} caractéristique du vibreur N-H (cette même bande se trouve sur les spectres du carbazole et du benzo[c]carbazole) (Fig. 5). La perméthylation a été effectuée sur la fraction et la comparaison des chromatogrammes avant et après dérivatisation (Fig. 6) a permis de constater que la presque totalité des composés (azotés et non azotés)

CARBAZOLES ET LACTAMES DU PÉTROLE

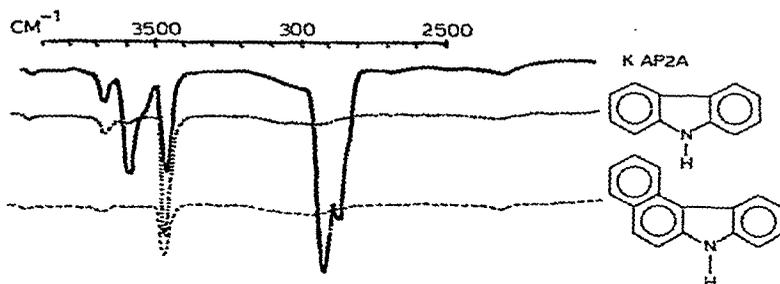


Fig. 5. Spectres infra-rouges de la fraction AP 2A de l'échantillon K, et des composés de référence: carbazole et benzo[c]carbazole.

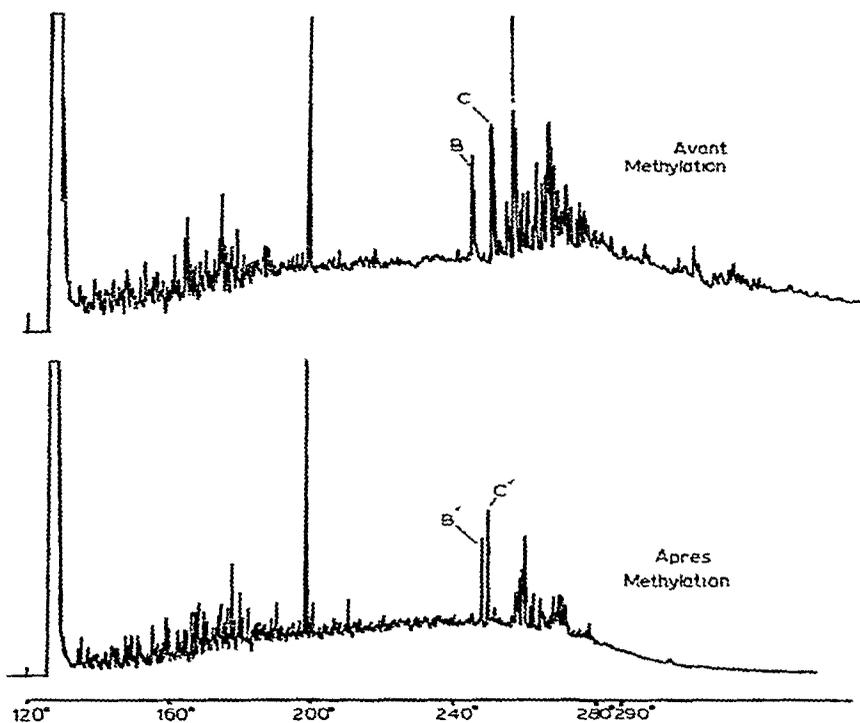


Fig. 6. Fraction AP 2A de l'échantillon K avant et après méthylation. Analyse par chromatographie phase gazeuse. Colonne capillaire de verre 40 m \times 0.3 mm, phase stationnaire OV-73, température programmée 120–290°C à 2°C/min. La plupart des composés ont un temps de rétention différent dû à une différence de polarité montrant que ces composés ont été dérivés.

étaient modifiés: ils possèdent donc un hydrogène labile. Cela montre bien que nous sommes en présence de benzologues du pyrrole.

De plus, il a été possible d'accéder à la structure individuelle de certains composés: les benzo[a]- et -[c]carbazoles, deux des composés majeurs de la fraction ont été identifiés par coinjection suivie de coélution sur deux phases stationnaires avec les composés de référence et leur dérivés N-méthylés. D'autres composés, présents en plus faibles concentrations ont également pu être identifiés par coinjection: ce sont le carbazole et les dibenzo[a,g]- et -[a,i]carbazole (Table III, Fig. 7).

Certains composés non azotés se trouvent également dans la fraction. Il semble qu'il s'agisse de composés hydroxylés: cela est montré par la présence d'une bande à 3580 cm^{-1} sur le spectre infra-rouge (Fig. 5) et le fait que ces composés réagissent à la méthylation. Toutefois cela n'a pu être prouvé formellement et les études n'ont pas été poussées plus avant en ce qui concerne ces derniers composés.

Études des fractions AP 2A extraites des pétroles K et S

Ces fractions ont été analysées par CPG sur colonne capillaire et détection NPD (Fig. 7a et b).

La grande similitude des deux chromatogrammes indique que la plupart des composés sont présents dans les deux pétroles et que seule varie leurs concentrations relatives.

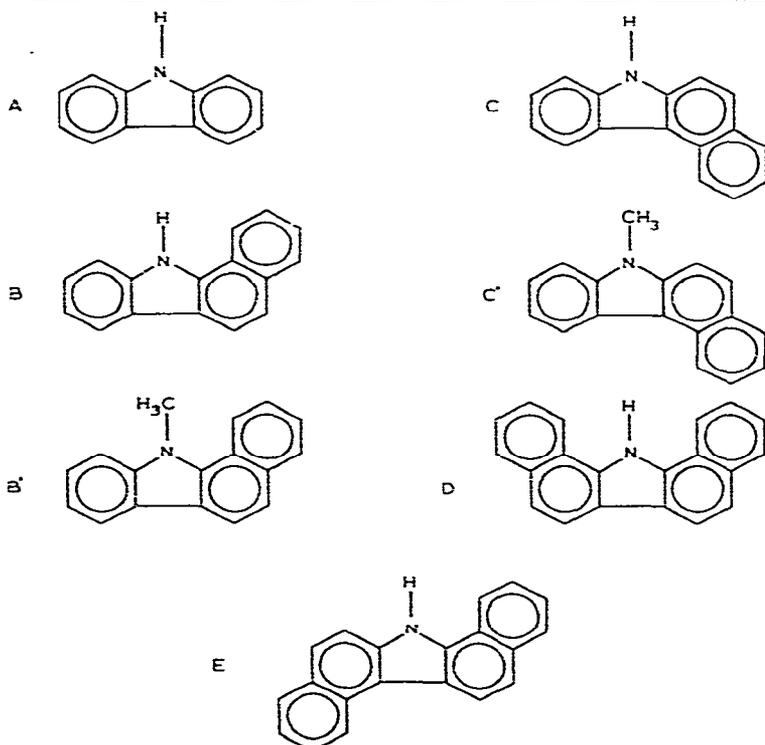
Les pics les plus abondants élués après les benzo[*a*]- et -[*c*]carbazoles sont attribuables à des alkyl benzocarbazoles. Proportionnellement, les carbazoles et les benzologues inférieurs sont très minoritaires dans la fraction.

En raison du manque de composés de référence, il n'a pas été possible d'aboutir

TABLE III

COMPOSÉS IDENTIFIÉS

A = Carbazole, B = benzo[*a*]carbazole, B' = N-méthylbenzo[*a*]carbazole, C = benzo[*c*]carbazole, C' = N-méthylbenzo[*c*]carbazole, D = dibenzo[*a,i*]carbazole, E = dibenzo[*a,g*]carbazole

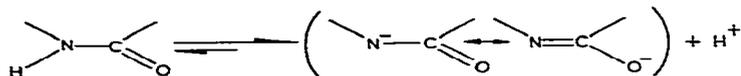


à d'autres identifications dans la fraction. En particulier, il n'a pas été possible de conclure sur l'absence ou la présence de benzo[*b*]carbazole (arrangement linéaire de cycles).

Extraction des lactames

Les méthodes de séparation ayant conduit à la détermination des lactames dans le pétrole utilisent soit divers adsorbants de chromatographie liquide en série³, soit des résines échangeuses d'ions¹².

Notre méthode utilise les propriétés acides des amides, propriétés dues à la grande stabilité de l'anion amide du fait de la résonance:



L'étude du comportement de composés de référence a montré que les interférences de l'oxindole avec les HAP d'une part et avec les phénols (également faiblement acides) d'autre part peuvent être éliminées (différence de R_f entre les composés phénoliques et l'oxindole sur une plaque enduite de silice modifiée par la potasse, Fig. 3). Étant donné les résultats de cette étude, les lactames devraient être concentrés dans la fraction AF 2.

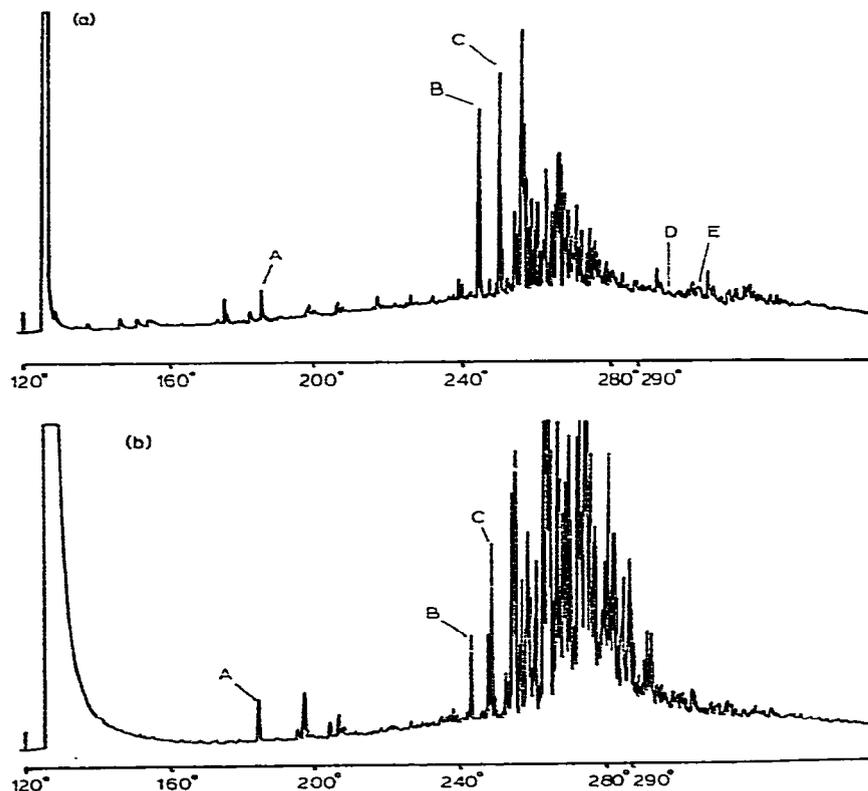


Fig. 7. Fraction AP 2A. Analyse par chromatographie phase gazeuse. Détection NPD, colonne capillaire de verre 40 m × 0.3 mm, phase stationnaire OV-73, température programmée 120–290°C à 2°C/min. (a), Échantillon K; (b), échantillon S.

Étude des différentes fractions extraites (AF 1 et AF 2)

L'analyse par CPG double détection FID-NPD a permis de détecter des composés azotés dans la fraction AF 1, mais, ceux-ci sont peu nombreux et en très faibles concentrations. Il n'a donc pas été possible de pousser plus loin les investigations en ce qui concerne ces composés. Il faut également noter la présence de composés polyazotés donnant une réponse notable au NPD et dont le pic n'est pas visible sur la trace due au FID. Étant donné la température à laquelle ces composés sont élués, il est peu probable qu'il s'agisse de porphyrines; dans l'état actuel des investigations, il est impossible de dire s'il s'agit d'artéfacts apparus au cours de l'extraction ou bien de composés effectivement extraits du pétrole.

L'étude par CPG de la fraction AF 2 a montré que la plupart des composés de cette fraction ne sont pas azotes; cela a été confirmé par le couplage chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse. Il est cependant intéressant de noter que le spectre infra-rouge correspondant présente les caractéristiques des spectres des lactames (bande intense vers 1650 cm^{-1} et bande importante vers 3300 cm^{-1}) (Fig. 8) et de plus il est tout à fait semblable aux spectres publiés par d'autres auteurs¹². De tels spectres constituent l'argument principal d'identification des lactames dans le pétrole, aucun composé individuel n'ayant été totalement identifié à notre connaissance jusqu'à ce jour.

La spectrographie infra-rouge est une méthode insuffisante à leur identification. Il est possible que les bandes généralement attribuées aux vibreurs N-H et C=O des amides soient dues à deux fonctions appartenant à deux classes distinctes de composés.

L'étude de la fraction par introduction directe dans la source d'un spectromètre de masse et analyse à haute résolution a permis de proposer $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}$ comme formule brute la plus probable pour l'un des composés majeurs.

Au vu de ces résultats (auxquels s'ajoute la manière dont a été obtenu la fraction et le fait que ces composés ne sont pas dérivables par perméthylation), l'hypothèse la plus raisonnable à retenir est que l'on est en présence de composés cétoniques cycliques à squelette saturé.

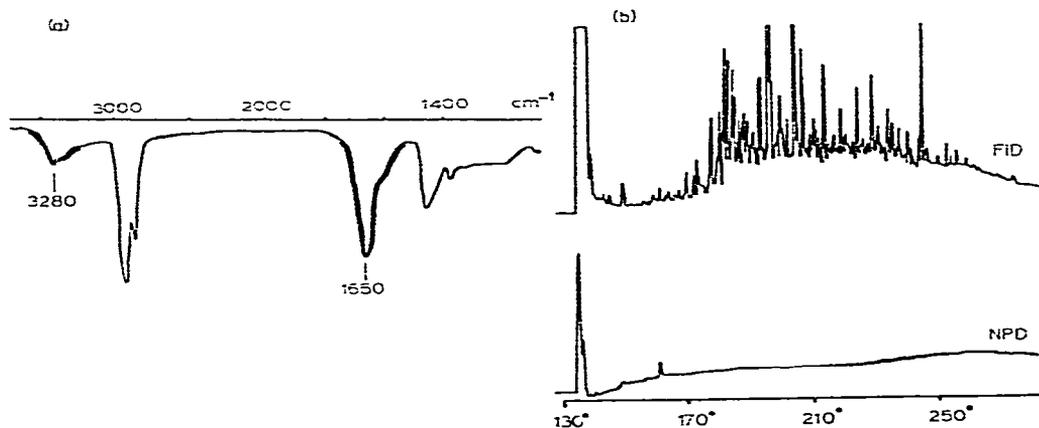


Fig. 5. Échantillon K, fraction AF 2. (a) Spectre infra-rouge; (b) analyse par chromatographie phase gazeuse. Détection simultanée FID-NPD, colonne capillaire de verre $25\text{ m} \times 0.3\text{ mm}$, phase stationnaire OV-73, température programmée $130\text{--}280^\circ\text{C}$ à $4^\circ\text{C}/\text{min}$.

En conclusion, seules des investigations plus poussées permettraient de conclure de façon formelle sur la présence ou l'absence de lactames dans l'huile brute.

APPLICATIONS

Géochimie

L'une des raisons qui nous ont poussé à la recherche des benzologues du pyrrole et des lactames dans une huile brute est liée à la présence d'azaarènes dans le pétrole, phénomène encore inexpliqué à ce jour. Dans les sédiments récents, la concentration en azaarène est faible, décroît avec la profondeur et est imputable à un phénomène de pollution²⁵. Cela conduit à une hypothèse d'incorporation d'azote à la matière polymérique qui est le précurseur du kerogène et de l'élimination dans l'huile au cours de la diagénèse⁵. Mais il est nécessaire pour identifier le mode de synthèse de ces composés de trouver des précurseurs possibles. Pour cela il est intéressant de comparer la structure des azaarènes et leur distribution avec celle des autres composés azotés du pétrole.

Le fait qu'il n'ait pas été trouvé de lactames en concentration notable dans un pétrole qui par ailleurs possède une fraction azaarène est donc de ce point de vue un résultat intéressant.

Quant aux benzologues du pyrrole, l'hypothèse la plus souvent avancée pour expliquer leur présence dans le pétrole est qu'ils proviennent de la dégradation d'alcaloïdes. De très nombreux alcaloïdes possèdent le noyau indole²⁶, certains le noyau carbazole²⁷ et certains moins nombreux le noyau benzocarbazole. Snyder⁹ a montré que dans le pétrole n'existaient que les dérivés des benzo[a]- et -[c]carbazole, ceci renforçant l'hypothèse précédemment citée; en effet, il n'a pas été mis en évidence d'alcaloïdes possédant le noyau benzo[b]carbazole.

Or les résultats de Snyder reposent uniquement sur l'étude des spectres UV de mélanges complexes et n'ont jamais été confirmés ultérieurement par l'identification individuelle de composés. L'étude en chromatographie gazeuse des alkylbenzocarbazoles trouvés dans les pétroles S et K ne permet pas de déterminer de quels isomères il s'agit.

Il est cependant nécessaire de faire une constatation qui va à l'encontre de cette hypothèse: ces composés sont relativement instables, ou facilement polymérisables, en particulier les benzologues inférieurs. Il est donc peu probable qu'ils aient subi le processus d'évolution du pétrole sans être dégradés. De plus, la concentration en alcaloïdes des végétaux est relativement faible. Enfin, le noyau indole est le plus rencontré dans les alcaloïdes; or dans les deux pétroles étudiés, les benzologues inférieurs sont fortement minoritaires par rapport aux benzocarbazoles. En conclusion, on peut dire que si les alcaloïdes des végétaux sont peut-être à l'origine des benzologues du pyrrole dans le pétrole, ce n'est probablement ni la seule source ni la plus importante. Toutefois la similitude en ce qui concerne les composés azotés des fractions AP 2A extraits des pétroles S et K indique que le processus d'incorporation de ces composés à l'huile brute est vraisemblablement unique.

Activité cancérigène

Parmi les dérivés du carbazole, les composés pentacycliques sont considérés comme cancérigènes pour l'homme, et est plus particulièrement actif le

dibenzo[*c,d*]carbazole²⁸⁻³⁰. Le benzo[*a*]carbazole est faiblement actif et l'activité des autres benzocarbazoles est incertaine²⁹. Les dérivés du pyrrole, de l'indole et du carbazole sont considérés comme inactifs. Or dans les deux pétroles étudiés, les composés tétracycliques sont les plus abondants et la concentration en dibenzocarbazole n'est pas négligeable. L'activité mutagène possible de telles fractions doit donc être envisagée.

Stabilité

Souvent le stockage des fuels conduit à la formation de gommages (ceci est particulièrement vrai pour les fuels synthétiques riches en hétéroatomes). Ces gommages sont dues partiellement à l'oxydation des hydrocarbures insaturés³¹; mais il a été montré qu'il existait une corrélation entre le taux de gomme formé et le taux d'azote dans le fuel^{31,32}. Tous les composés azotés ne semblent pas jouer un rôle lors de la formation des gommages. Frankenfeld *et al.*¹⁸ ont montré que les composés de type pyrrolique étaient les principaux responsables de la formation de ces sédiments, alors que les dérivés de la quinoléine n'avaient pratiquement aucun effet. De plus, la formation de gomme est nettement favorisée en milieu acide et l'analyse élémentaire de ces gommages a montré qu'elles étaient formées de macromolécules où l'unité diméthylpyrrole se répétait fréquemment¹⁸.

Ceci est à relier avec le fait que les benzologues du pyrrole sont relativement instables et qu'ils polymérisent facilement en milieu acide. Il est d'ailleurs possible que l'absence de pyrrole et d'indole, ou du moins leurs faibles proportions par rapport aux benzologues supérieurs, soit due à une dégradation de ces composés au cours du processus de maturation des pétroles.

CONCLUSION

Les benzocarbazoles ont été extraits du pétrole grâce à une méthode suffisamment sélective pour qu'il soit possible de caractériser ces composés et d'identifier certains d'entre eux. Les résultats de ces investigations ont permis une approche de certains problèmes auxquels sont liés ces composés (géochimie, toxicité, stabilité des fuels lors du stockage). Le même type de manipulation a été appliqué pour tenter d'extraire des lactames du pétrole; aucun de ces composés n'a pu être détecté sans que la preuve formelle de leur absence n'ait été faite. Mais cela a permis de montrer les limites de certaines techniques de caractérisation (en particulier l'infra rouge) et l'ambiguïté de certains résultats antérieurs.

REMERCIEMENTS

Ce travail a pu être effectué grâce à une bourse octroyée par la Compagnie Française de Raffinage. Nous remercions Mrs. Vercier, Thiault et Colin du Centre de Recherche Total de Harfleur qui ont suivi et soutenu ce travail sur le plan scientifique. Nous remercions également le Dr. Perin (Institut Curie, Orsay) pour la fourniture de composés de référence.

RÉSUMÉ

Une méthode pour extraire sélectivement des pétroles les benzologues du pyrrole a été mise au point et appliquée à deux pétroles bruts. Les fractions extraites ont été étudiées à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire. Il a été possible d'identifier pour la première fois dans un pétrole deux dérivés particuliers des carbazoles: le benzo[a]- et le benzo[c]carbazole. Un protocole opératoire similaire a été mis en oeuvre pour tenter d'extraire les lactames des pétroles, sans aboutir à l'identification de ces composés dans le brut étudié, mais les limites de certaines techniques de caractérisation ont été mises en évidence. La présence des carbazoles identifiés permet de discuter plusieurs hypothèses en géochimie organique concernant leur origine et leur évolution.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. Mukhopadhyay et A. K. Mukhopadhyay, *Chem. Age India*, 25 (1974) 103.
- 2 J. M. Schmitter, Z. Vajta et P. J. Arpino, dans A. G. Douglas et J. R. Maxwell (Rédacteurs), *Advances in Organic Geochemistry 1979*, Pergamon Press, Oxford, 1980, p. 67.
- 3 L. R. Snyder, B. E. Buell et H. E. Howard, *Anal. Chem.*, 40 (1968) 1303.
- 4 Z. Vajta, *Substances Basiques Azotées des Pétroles*, Thèse de Doctorat d'Université. Université L. Pasteur, Strasbourg, 1980.
- 5 J. M. Schmitter, P. Arpino et G. Guiochon, *Communication lors du 10ème International Meeting on Organic Geochemistry, Bergen, 14-18 Septembre, 1981: Advances in Organic Geochemistry 1981*, à paraître.
- 6 G. K. Hartung et D. M. Jewell, *Anal. Chim. Acta*, 26 (1962) 514.
- 7 R. V. Helm, D. R. Latham, C. R. Ferrin et J. S. Ball, *Anal. Chem.*, 32 (1960) 1765-1767.
- 8 C. H. Ho, B. R. Clark, M. R. Guerin, C. Y. Ma et T. K. Rao, *Amer. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., Prep. Pap.*, 24 (1979) 281.
- 9 L. R. Snyder, *Nature (London)*, 202 (1965) 277.
- 10 L. R. Snyder et B. E. Buell, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 767.
- 11 N. N. Bezinger, M. A. Abdurakhmanov et G. D. Gal'pern, *Nefthimii*, 1 (1961) 23.
- 12 E. C. Copelin, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 2274.
- 13 Z. Ramljak, A. Solc, P. Arpino, J. M. Schmitter et G. Guiochon, *Anal. Chem.*, 49 (1977) 1222.
- 14 J. M. Schmitter, *Acide des Pétroles, Méthodes d'Analyse et Exemple d'Applications. Thèse de Docteur Ingénieur*. Université L. Pasteur, Strasbourg, 1978.
- 15 E. J. Corey et M. Chaykovsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57 (1965) 1345.
- 16 A. P. DeLeenheer et C. F. Gelijkens, *Anal. Chem.*, 48 (1976) 2203.
- 17 F. P. Richter, P. D. Caesar, S. L. Mersel et R. D. Offenhauer, *Ind. Eng. Chem.*, 44 (1952) 2601.
- 18 J. W. Frankenfeld et W. F. Taylor, *Amer. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., Prep. Pap.*, 23 (1978) 205.
- 19 K. Schofield, *Hetero-Aromatic Nitrogen Compounds*, Butterworth, Londres, 1967, p. 83.
- 20 D. M. Jewell et R. E. Snyder, *J. Chromatogr.*, 38 (1968) 351.
- 21 H. H. Oelert et A. Holguin-Uttermann, *Compend. Dtsch. Ges. Mineralolwiss Kohlechem.*, 76-77 (1976) 968.
- 22 H. H. Oelert et A. D. Giehr, *J. Chromatogr.*, 106 (1975) 465.
- 23 M. E. Snook, R. F. Arrendale, H. C. Higman et O. T. Chortyk, *Anal. Chem.*, 50 (1978) 88.
- 24 R. J. Crowley, S. Siggia et P. C. Uden, *Anal. Chem.*, 52 (1980) 1224.
- 25 S. G. Wakeham, *Environm. Sci. Techn.*, 13 (1979) 1118.
- 26 J. E. Saxton, dans R. H. F. Manske (Rédacteur), *The Alkaloids*, Vol. 7, Academic Press, New York, 1960, Ch. 10.
- 27 R. S. Kapil, dans R. H. F. Manske (Rédacteur), *The Alkaloids*, Vol. 13, Academic Press, New York, 1971, Ch. 6.
- 28 C. E. Searle, *Chemical Carcinogens, ACS Monograph 173*, American Chemical Society, Washington, DC, 1976.
- 29 A. Pullmann et B. Pullmann, *Cancerisation par les Substances Chimiques et Structures Moléculaires*, Masson, Paris, 1955.
- 30 C. H. Ho, C. Y. Ma, B. R. Clark, M. R. Guerin, T. K. Rao et J. L. Epler, *Environ. Res.*, 32 (1980) 422.
- 31 G. U. Dinncen et W. D. Bickel, *Ind. Eng. Chem.*, 43 (1951) 1604.
- 32 C. D. Ford, S. A. Holmes, L. F. Thompson et D. R. Latham, *Anal. Chem.*, 53 (1981) 831.