

CHROM. 17 557

SEPARATION ET IDENTIFICATION PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE ET CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE-SPECTROMETRIE DE MASSE DE COMPOSES AZOTES D'UNE HUILE LOURDE DESASPHALTEE

EVOLUTION DE LEUR DISTRIBUTION APRES UN HYDROTRAITEMENT CATALYTIQUE

I. IGNATIADIS*, J. M. SCHMITTER et P. ARPINO

Laboratoire de Chimie Analytique Physique, Ecole Polytechnique, Route de Saclay, 91128 Palaiseau (France)

(Reçu le 14 janvier 1985)

SUMMARY

Separation and identification by gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry of the nitrogen compounds from a deasphalted heavy oil. Evolution of their distribution after a catalytic hydrotreatment

Basic and neutral nitrogen fractions were selectively isolated from a deasphalted heavy crude oil and were characterized by gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry.

Most chromatographic peaks were identified. Basic substances included C₅₋₁₀-alkylpyridines, C₁₋₉-alkylquinolines and C₁₋₄-alkylbenzoquinolines; neutral fractions comprized C₀₋₄-alkylcarbazoles and C₀₋₄-alkylbenzocarbazoles. Only a few specific structures were isolated compared to the large total number of possible isomers. Pseudo-homologous series were recognized, a noticeable example is that of 8-isopropylalkylquinoline.

These results were compared to the distribution of nitrogen substances from this sample after a catalytic hydrotreatment. Alkylpyridines totally disappeared, whereas C₁₋₇-alkylanilines were found. Identification of specific pseudo-homologous series of nitrogen substances in the hydrotreated sample confirm previous results on the resistance to hydrogenation of carbazoles and azaarenes bearing a methyl substituent in a position to the nitrogen atom.

INTRODUCTION

Dans le contexte économique actuel et surtout en raison de l'épuisement des ressources en pétrole, la valorisation des coupes lourdes, des résidus et des bruts lourds "non conventionnels" est devenue une nécessité. Les programmes de valori-

sation mettent en jeu des processus chimiques de conversion, comme le craquage des fractions lourdes ou légères (craquage thermique, catalytique et hydrocraquage) et des traitements d'épuration et de finition (traitements alcalins et d'adoucissement, hydrotraitements pour l'élimination des hétéroatomes, etc.) afin que les produits pétroliers atteignent les spécifications requises pour leur utilisation comme base pétrochimique ou comme carburants.

Les composés hétéroatomiques azotés sont en grande partie responsables d'un certain nombre de problèmes rencontrés lors du raffinage, car ils affectent particulièrement la couleur, l'odeur et le pouvoir corrosif, forment des gommages et dépôts lors du stockage^{1,2}, nuisent par pollution et désactivent les catalyseurs de craquage et reformage catalytique³⁻⁵.

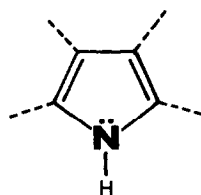
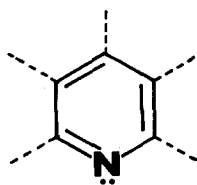
La réussite des programmes de valorisation dépend donc de l'optimisation des méthodes visant à se débarrasser des composés hétéroatomiques azotés (hydrodézazotation, HDN). Ces méthodes nécessitent la mise au point de catalyseurs industriels performants en même temps que des études approfondies de la structure des composés azotés.

Cependant, l'étude de ces composés se rattache à d'autres domaines d'application, tels que (a) la production de pétrole dans les programmes de récupération assistée⁵, (b) la géochimie organique, car la connaissance de leurs structures et de leur distribution dans les bruts peut contribuer à émettre des hypothèses sur leur genèse et la formation de la matière organique sédimentaire⁶⁻¹⁰ et (c) l'environnement, un certain nombre de ces composés étant toxiques et plusieurs des aza-hétérocycles et amines aromatiques primaires étant des cancérigènes et/ou mutagènes¹¹⁻¹⁵.

Les composés azotés hétérocycliques sont généralement classés en trois catégories: les azotés basiques (dérivés de la pyridine: I, ou azaarènes), les azotés non-basiques (dérivés du pyrrole: II) (*cf.* Schéma 1), et les porphyrines. Les deux premières classes se différencient nettement par leurs propriétés chimiques; leurs propriétés acido-basiques sont mises à profit dans les processus d'extraction sélective à partir de pétroles bruts ou de produits pétroliers.

I. AZOTES BASIQUES

II. AZOTES NON BASIQUES



Dérivés de la pyridine
Schéma 1.

Dérivés du pyrrole

Dans le présent rapport, les composés azotés basiques et non basiques sont étudiés dans deux échantillons: DAO R0: huile brute de Boscan (Vénézuéla), désasphaltée au pentane; DAO R16: échantillon hydrotraité du RAO R0.

L'analyse des composés azotés (basiques et non basiques) extraits sélectivement de ces échantillons est effectuée au moyen de la chromatographie en phase gazeuse sur colonnes capillaires (CG), de ses techniques (dérivations, co-injection de substances de référence), et de son couplage avec la spectrométrie de masse (CG-SM). Le but de cette investigation est de mettre en évidence les structures, l'abondance et la distribution relative des composés azotés de l'huile désasphaltée, et de suivre leur évolution dans l'échantillon hydrotraité.

L'intérêt de ce type d'étude apparait dans des travaux récents^{9,16-20}, qui mettent en évidence l'influence des hydròtraitements catalytiques sur la distribution des composés azotés.

L'échantillon étudié ici représente un cas difficile de valorisation de brut non conventionnel, en raison d'une très forte viscosité ainsi que d'une teneur très élevée en azote et métaux (*cf.* Tableau I et lit. 21).

PARTIE EXPERIMENTALE

Echantillons

DAO R0 est une huile désasphaltée au pentane provenant du pétrole brut de Boscan (Vénézuéla). Le pétrole brut de Boscan est peu évolué sur le plan géochimique, biodégradé mais non particulièrement immature (Eocène). Il est classé parmi les huiles "non conventionnelles" pour le raffinage à cause de sa très grande viscosité cinématique et de sa teneur élevée en asphaltènes, Ni et V et en composés hétéroatomiques soufrés, azotés et oxygénés²¹.

DAO R16 a été obtenu après hydrotraitement catalytique de DAO R0 à 380°C sous pression d'hydrogène de 100 bars, le catalyseur utilisé étant un catalyseur de démétallation peu hydrogénéant.

Certaines caractéristiques physiques et la composition en hétéroatomes, résines et asphaltènes de deux échantillons sont indiquées dans le Tableau I.

TABLEAU I

CARACTERISTIQUES ET COMPOSITION DES ECHANTILLONS DAO R0 ET DAO R16

	DAO R0	DAO R16
Densité à 20°C (g/cm ³)	0,981	0,940
Viscosité à 20°C (cst)	116	31,6
Soufre (% poids)	4,32	2,54
Azote (ppm)	4200	4400
Nickel (ppm)	62	13
Vanadium (ppm)	585	68
Carbone Conradson (% poids)	9,5	6,3
Résines à l'isopropanol (% poids)	18,10	7,90
Asphaltènes au n-C ₇ (% poids)	1,8	0,5-0,6

Solvants et adsorbants

Les solvants utilisés sont de qualité "pour analyse" Merck (Darmstadt, R.F.A.) ou Carlo Erba (Milan, Italie) et sont distillés avant utilisation.

Les adsorbants utilisés (Merck) sont: de la silice 63–200 μm , de l'alumine 90 neutre 63–200 μm , de la silice greffée RP-18 40–63 μm .

Extraction des composés azotés basiques

La méthode d'extraction au moyen d'une silice modifiée par HCl a été décrite précédemment²². Une quantité d'échantillon de 10–50 g est utilisée pour une quantité de 100 g de silice traitée par HCl.

La fraction basique totale ainsi extraite est ensuite débarrassée des composés les plus lourds (plus de 5 cycles aromatiques, asphaltènes, porphyrines etc.) par purification en chromatographie liquide (CL) en phase inversée (silice greffée C₁₈, Li-Chrospher RP-18, particules de 10 μm , colonne de 30 \times 1 cm, éluant: CH₃CN–H₂O–NH₄OH (85:15:0,1), à 2 ml/min, détection: UV 254 nm). La fraction ainsi obtenue (composés ayant entre 1 et 5 cycles aromatiques et un poids moléculaire entre 80 et 450) peut être analysée en chromatographie en phase gazeuse (CG) sur colonne capillaire et son couplage avec le spectromètre de masse (CG–SM).

Extraction des composés azotés non basiques

Le processus d'extraction des dérivés du carbazole comporte cinq étapes de séparations chromatographiques successives sur silice modifiée par HCl (extraction des bases azotées), sur silice modifiée par KOH (extraction des acides carboxyliques), sur alumine (extraction des hydrocarbures saturés et polyaromatiques), sur silice modifiée par KOH (extraction des acides faibles) et sur alumine. Les détails de ce protocole d'extraction ont été récemment publiés^{18,23}.

Chromatographie en phase gazeuse et son couplage avec la spectrométrie de masse

Les colonnes capillaires sont préparées au laboratoire suivant les méthodes décrites précédemment²⁴. Les phases stationnaires OV-73 (5,5% phényl, 94,5% méthylsilicone) et OV-61 (33% phényl, 66% méthylsilicone) se sont révélées les plus intéressantes pour cette étude²⁵.

Les chromatographes utilisés sont un Perkin-Elmer modèle Sigma 3, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID), un Perkin-Elmer modèle 3920 B équipé de deux détecteurs FID et NPD (détecteur thermoionique spécifique de l'azote et le phosphore) et un Varian modèle 3770 équipé de deux détecteurs FID et ECD (détecteur à capture d'électrons). Pour le couplage CG–SM, un chromatographe Varian modèle 2700 est couplé avec un spectromètre de masse Du Pont modèle 21-492 B. Un système Du Pont modèle 094B-2 est utilisé pour l'acquisition des données et leur exploitation.

Dérivations

Pour différencier les amines aromatiques primaires (anilines) des alkylpyridines de même poids moléculaire et des alkylquinoléines l'acétylation de fraction azotées basiques est effectuée avec l'anhydride acétique en solution dans le chlorure de méthylène à 70°C pendant 30 min^{26,27}.

Pour accroître la réponse du ECD les amines aromatiques des fractions azotées basiques sont dérivées avec l'anhydride heptafluorobutyrique en solution dans le chlorure de méthylène²⁸.

La perméthylation de fractions azotées non-basiques est obtenue suivant la méthode précédemment décrite²³. Elle permet de déceler la présence des substances non dérivables [polaires non azotés ou polluants (phtalates)].

Composés de référence

L'identification complète de composés individuels est obtenue par co-injection en CG, sur trois phases stationnaires, de composés de référence.

Les azaarènes non substitués, les anilines méthylées et le carbazole sont disponibles commercialement: Merck, Aldrich (Beerse, Belgique) et Fluka (Buchs, Suisse).

Certaines alkyquinoléines et alkylbenzoquinoléines ont été synthétisées^{6,26}.

Les méthyl- et diméthylcarbazoles nous ont été donnés par le Dr. Kuroki (Saitama, Japon), les benzocarbazoles non substitués par le Dr. Périn (Orsay, France).

RESULTATS ET DISCUSSION

L'examen du Tableau I permet de constater dans l'échantillon hydrotraité DAO R16, d'une part, une baisse de viscosité et de densité, d'autre part, une diminution de la teneur en résines, asphaltènes, nickel, vanadium, carbone Conradson et soufre (hydrodésulfuration = 41,2%). Cependant, il y a quasi conservation de la teneur en azote.

L'analyse de ces deux échantillons est présentée en deux parties séparées suivant la classe de composés azotés (basiques et non basiques) pour permettre de comparer aisément les abondances relatives et de suivre l'évolution des distributions au sein d'une même classe. Les distributions des hydrocarbures polyaromatiques azotés suivant leur nombre *Z* sont déterminées par CG-SM assistée par ordinateur, en utilisant la formule généralisée: $C_nH_{2n+Z}N$.

Composés azotés basiques

Echantillon DAO R0. La caractérisation de cette fraction au moyen de la CG et CG-SM montre que les composés ont entre 1 et 4 cycles aromatiques (correspondant à un poids moléculaire de 140 à 300 et un point d'ébullition de 250 à 500°C) et que les composés diaromatiques (alkylquinoléines, $C_nH_{2n-11}N$) et triaromatiques (alkylbenzoquinoléines, $C_nH_{2n-17}N$) prédominent.

Les données quantitatives concernant l'extraction sont mentionnées dans le Tableau II. L'azote basique représente environ 56% de l'azote total en prenant une masse moléculaire moyenne des composés azotés basiques égale à 200 (masse moléculaire de *C*₅-alkylquinoléines: 199).

Les pics qui sont numérotés sur le chromatogramme de la Fig. 2 sont partiellement ou complètement identifiés; les noms de ces composés sont indiqués sur le Tableau III, les structures et les systèmes de numération des composés parents sont indiqués sur la Fig. 1.

Composés de composition $C_nH_{2n-5}N$. Ces composés monoaromatiques sont des alkylpyridines, de poids moléculaire compris entre 149 ($C_{10}H_{15}N$, *C*₅-alkyl-) et 219

TABLEAU II

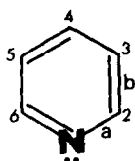
DONNEES QUANTITATIVES DE L'EXTRACTION DES COMPOSES AZOTES BASIQUES ET NON BASIQUES A PARTIR DE 10 g DE DAO R0

Azote total dans DAO R0: 4200 ppm (par analyse élémentaire).

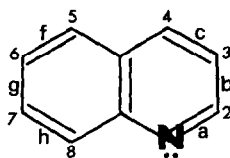
	Poids après extraction et fractionnement CL (g)	Azote récupéré* (ppm)	Taux de récupération* (%)
Fraction azotée basique	0,334**	2340	55,7
Fraction azotée non basique	0,183**	1120	26,6

* Par calcul (cf. Résultats et discussion).

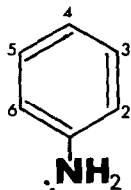
** Par pesée.



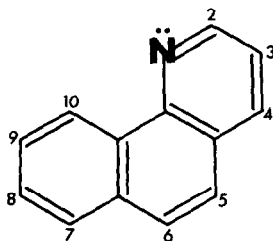
Pyridine



Quinololine



Aniline



Benzo[h]quinoline

Fig. 1. Structures et systèmes de numération des composés parents azotés basiques, identifiés dans le DAO R0 et DAO R16.

($C_{15}H_{25}N$, C_{10} -alkyl-); leur abondance relative est maximale pour les C_{6-8} -alkylpyridines. Les C_{0-4} -alkylpyridines sont absentes de cette fraction. Les isomères théoriquement possibles pour les C_{5-10} -alkylpyridines sont nombreux (de l'ordre de quelques dizaines par masse moléculaire), cependant pour chaque masse seuls quelques composés sont présents. La CG-SM a permis d'identifier partiellement un certain nombre de composés (Fig. 2 et Tableau III). Les composés identifiés présentent des substitutions en toute position sur le cycle, les substituants étant: méthyl- (en toute position), éthyl- (en position 2, 3 ou/et 5) et propyl- (en 3 ou 5). Cependant les composés ayant des substituants éthyle ou propyle en position 3 ou/et 5 sont les plus abondants.

Composés de composition $C_nH_{2n-11}N$. Ces composés diaromatiques sont principalement les alkylquinoléines et constituent les composés les plus abondants de la

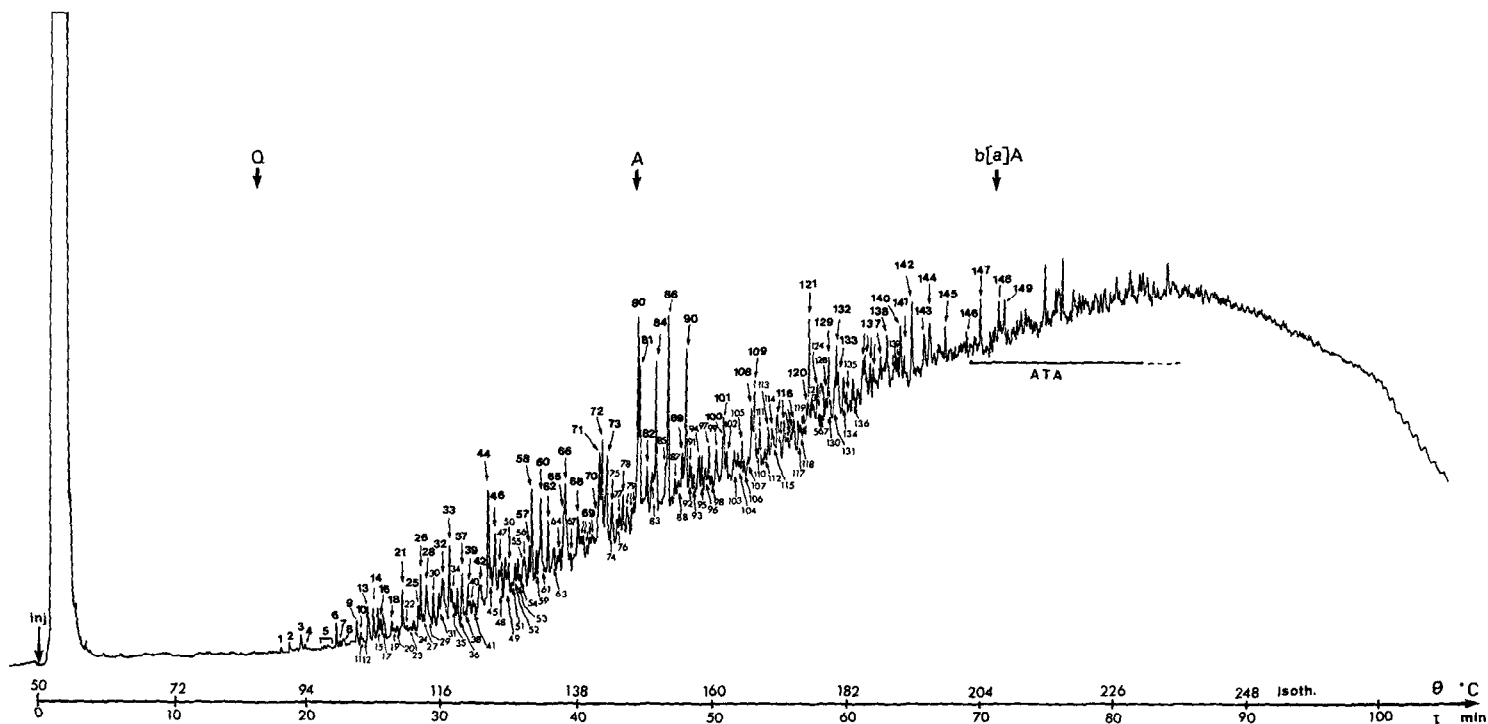


Fig. 2. Chromatogramme de l'extrait basique du DAO R0. Conditions CG: colonne capillaire OV 73, longueur 56 m, diamètre interne 0,29 mm, épaisseur de film 0,15 μm , température programmée de 50 à 250°C à 2,2°C/min. Pour l'identification des pics voir Tableau III. Les flèches désignent les temps de rétention de la quinoléine (Q), acridine (A) et benzo[a]acridine (b[a]A). ATA: Azaarènes tétraaromatiques.

TABLEAU III

COMPOSES AZOTES BASIQUES IDENTIFIES DANS L'ECHANTILLON DAO R0

No. de pic	Z	Masse moléculaire	Formule brute	Structure	Méthodes d'identification
1 et 2	- 5	149	C ₁₀ H ₁₅ N	C ₅ -Alkylpyridines	CG-SM
3	-11	143	C ₁₀ H ₉ N	2-Méthylquinoléine	CG, CG-SM
4	-11	143	C ₁₀ H ₉ N	8-Méthylquinoléine	CG, CG-SM
5	-11	143	C ₁₀ H ₉ N	Méthylquinoléines	CG-SM
6, 7 et 8	- 5	149	C ₁₀ H ₁₅ N	C ₅ -Alkylpyridines	CG-SM
9	-11	157	C ₁₁ H ₁₁ N	C ₂ -Alkylquinoléine	CG-SM
10	- 5	163	C ₁₁ H ₁₇ N	C ₆ -Alkylpyridine	CG-SM
11	-11	157	C ₁₁ H ₁₁ N	3 ou 5 ou 6-éthylquinoléine	CG-SM
12	- 5	163	C ₁₁ H ₁₇ N	C ₆ -Alkylpyridine	CG-SM
13	-11	157	C ₁₁ H ₁₁ N	Diméthylquinoléine	CG-SM
	- 5	163	C ₁₁ H ₁₇ N	3 ou 5 propyl, méthylpyridine	
14	- 5	163	C ₁₁ H ₁₇ N	2-Ethyl, tétraméthylpyridine	CG-SM
15	-11	157	C ₁₁ H ₁₁ N	4-Ethylquinoléine	CG-SM
	- 5	163	C ₁₁ H ₁₇ N	C ₆ -Alkylpyridine	CG-SM
16	-11	157	C ₁₁ H ₁₁ N	Diméthylquinoléine	CG-SM
	- 5	163	C ₁₁ H ₁₇ N	C ₆ -Alkylpyridine	CG-SM
17	- 5	163	C ₁₁ H ₁₇ N	3 ou 5 éthyl, tétraméthylpyridine	CG-SM
18	-11	157	C ₁₁ H ₁₁ N	Diméthylquinoléine	CG-SM
19	-11	157	C ₁₁ H ₁₁ N	C ₂ -Alkylquinoléine	CG-SM
20	-11	171	C ₁₂ H ₁₃ N	C ₃ -Alkylquinoléine	CG-SM
21	-11	157	C ₁₁ H ₁₁ N	Diméthylquinoléine	CG-SM
22	- 5	163	C ₁₁ H ₁₇ N	C ₆ -Alkylpyridine	CG-SM
23	- 5	177	C ₁₂ H ₁₉ N	C ₇ -Alkylpyridine	CG-SM
24	- 5	163	C ₁₁ H ₁₇ N	C ₆ -Alkylpyridine	CG-SM
25	- 5	177	C ₁₂ H ₁₉ N	C ₇ -Alkylpyridine	CG-SM
26	- 5	177	C ₁₂ H ₁₉ N	3,5-Propyléthyl diméthylpyridine	CG-SM
	-11	171	C ₁₂ H ₁₃ N	C ₃ -Alkylquinoléine	CG-SM
27	- 5	177	C ₁₂ H ₁₉ N	C ₇ -Alkylpyridine	CG-SM
28	-11	171	C ₁₂ H ₁₃ N	(2 ou 8)-Ethyl, méthylquinoléine	CG-SM
29	- 5	177	C ₁₂ H ₁₉ N	C ₇ -Alkylpyridine	CG-SM
30	-11	171	C ₁₂ H ₁₃ N	(2 ou 8)-Ethyl, méthylquinoléine	CG-SM
	- 5	177	C ₁₂ H ₁₉ N	(3 ou 5)-Ethyl, C ₅ -alkylpyridine	CG-SM
31	- 5	177	C ₁₂ H ₁₉ N	C ₇ -Alkylpyridine	CG-SM
32	-11	171	C ₁₂ H ₁₃ N	Triméthylquinoléines	CG-SM
33	- 5	177	C ₁₂ H ₁₉ N	(3 ou 5)-Ethyl, C ₅ -alkylpyridine	CG-SM
34, 35 et 36	-11	171	C ₁₂ H ₁₃ N	Triméthylquinoléines	CG-SM
37	- 5	177	C ₁₂ H ₁₉ N	(3 ou 5)-Ethyl, C ₅ -alkylpyridine	CG-SM
38	- 5	177	C ₁₂ H ₁₉ N	C ₇ -Alkylpyridine	CG-SM
39	-11	171	C ₁₂ H ₁₃ N	Triméthylquinoléine	CG-SM
40	- 5	177	C ₁₂ H ₁₉ N	2-Isopropyl, C ₄ -alkylpyridine	CG-SM
41	- 5	191	C ₁₃ H ₂₁ N	C ₈ -Alkylpyridines	CG-SM
42	-11	171	C ₁₂ H ₁₃ N	Triméthylquinoléine	CG-SM
43	- 5	191	C ₁₃ H ₂₁ N	C ₈ -Alkylpyridine	CG-SM
44	-11	185	C ₁₃ H ₁₅ N	2-Ethyl, diméthylquinoléine	CG-SM
45	- 5	191	C ₁₃ H ₂₁ N	(3 ou 5)-Propyl, C ₅ -alkylpyridine	CG-SM
46	-11	185	C ₁₃ H ₁₅ N	8-Ethyl, diméthylquinoléine	CG-SM
	- 5	191	C ₁₃ H ₂₁ N	C ₈ -Alkylpyridine	CG-SM
47 et 48	-11	185	C ₁₃ H ₁₅ N	C ₄ -Alkylquinoléines	CG-SM
49	- 5	191	C ₁₃ H ₂₁ N	(3 ou 5)-Propyl, C ₅ -alkylpyridine	CG-SM
50, 51 et 52	- 5	191	C ₁₃ H ₂₁ N	C ₈ -Alkylpyridines	CG-SM

TABLEAU III (suite)

No. de pic	Z	Masse moléculaire	Formule brute	Structure	Méthodes d'identification
53	-11	199	C ₁₄ H ₁₇ N	8-Isopropyl, diméthylquinoléine	CG-SM
54	- 5	191	C ₁₃ H ₂₁ N	8-Isopropyl, diméthylquinoléine	CG-SM
55	-11	199	C ₁₄ H ₁₇ N	8-Isopropyl, diméthylquinoléine	CG-SM
56 et 57	- 5	205	C ₁₄ H ₂₃ N	C ₉ -Alkylpyridines	CG-SM
58	-11	199	C ₁₄ H ₁₇ N	8-Isopropyl, diméthylquinoléine	CG-SM
59	- 5	205	C ₁₄ H ₂₃ N	C ₉ -Alkylpyridine	CG-SM
60	-11	199	C ₁₄ H ₁₇ N	8-Isopropyl, diméthylquinoléine	CG-SM
61	- 5	205	C ₁₄ H ₂₃ N	C ₉ -Alkylpyridine	CG-SM
62	- 5	219	C ₁₅ H ₂₅ N	C ₁₀ -Alkylpyridine	CG-SM
63	-11	199	C ₁₄ H ₁₇ N	2-Ethyl, triméthylquinoléine	CG-SM
64	- 5	205	C ₁₄ H ₂₃ N	C ₉ -Alkylpyridines	CG-SM
65	-11	199	C ₁₄ H ₁₇ N	2-Ethyl, triméthylquinoléine	CG-SM
66	- 5	219	C ₁₅ H ₂₅ N	C ₁₀ -Alkylpyridine	CG-SM
67	-11	213	C ₁₅ H ₁₉ N	8-Isopropyl, C ₃ -alkylquinoléine	CG-SM
68	-11	213	C ₁₅ H ₁₉ N	8-Ethyl, C ₄ -alkylquinoléine	CG-SM
69	- 5	219	C ₁₅ H ₂₅ N	C ₁₀ -Alkylpyridine	CG-SM
70	-11	199	C ₁₄ H ₁₇ N	Pentaméthylquinoléine	CG-SM
71	-11	199	C ₁₄ H ₁₇ N	Pentaméthylquinoléine	CG-SM
72	-11	199	C ₁₄ H ₁₇ N	Pentaméthylquinoléine	CG-SM
73	-11	199	C ₁₄ H ₁₇ N	8 (ou 2)-Ethyl, triméthylquinoléine	CG-SM
74	-11	199	C ₁₄ H ₁₇ N	C ₃ -Alkylquinoléine	CG-SM
75 et 76	-11	213	C ₁₅ H ₁₉ N	C ₆ -Alkylquinoléines	CG-SM
77	-11	213	C ₁₅ H ₁₉ N	8-Isopropyl, éthyl, méthylquinoléine	CG-SM
78	-11	213	C ₁₅ H ₁₉ N	Ethyl, C ₄ -alkylquinoléine	CG-SM
79	-11	213	C ₁₅ H ₁₉ N	C ₆ -Alkylquinoléines	CG-SM
80	-11	213	C ₁₅ H ₁₉ N	8-Isopropyl, 2-éthyl, méthylquinoléine	CG-SM
81	-11	213	C ₁₅ H ₁₉ N	8-Ethyl, éthyl, diméthylquinoléine	CG-SM
82	-11	213	C ₁₅ H ₁₉ N	Ethyl, C ₄ -alkylquinoléine	CG-SM
83	-11	227	C ₁₆ H ₂₁ N	8-Isopropyl, C ₄ -alkylquinoléine	CG-SM
84	-11	213	C ₁₅ H ₁₉ N	8-Isopropyl, triméthylquinoléine	CG-SM
85	-17	193	C ₁₄ H ₁₁ N	2-Méthylbenzo[<i>h</i>]quinoléine	CG, CG-SM
86	-11	227	C ₁₆ H ₂₁ N	8-Isopropyl, tétraméthylquinoléine	CG-SM
87	-11	227	C ₁₆ H ₂₁ N	4- <i>n</i> -Propyl, 2 (ou 8) éthyl-méthylquinoléine	CG-SM
88	-11	227	C ₁₆ H ₂₁ N	(Pas en 2 ou 8)-dipropylquinoléine	CG-SM
89	-11	227	C ₁₆ H ₂₁ N	8-Isopropyl, tétraméthylquinoléine	CG-SM
90	-11	227	C ₁₆ H ₂₁ N	8-Isopropyl, tétraméthylquinoléine	CG-SM
91	-11	227	C ₁₆ H ₂₁ N	C ₇ -Alkylquinoléine	CG-SM
92	-11	227	C ₁₆ H ₂₁ N	8-Isopropyl, tétraméthylquinoléine	CG-SM
93 et 94	-11	227	C ₁₆ H ₂₁ N	C ₇ -Alkylquinoléines	CG-SM
95	-11	241	C ₁₇ H ₂₃ N	(Pas en 2 ou 8)-éthyl C ₆ -alkylquinoléine	CG-SM
96	-11	227	C ₁₆ H ₂₁ N	Hexaméthylquinoléine	CG-SM
97	-11	241	C ₁₇ H ₂₃ N	8-Butyl, C ₄ -alkylquinoléine	CG-SM
98	-11	241	C ₁₇ H ₂₃ N	C ₈ -Alkylquinoléine	CG-SM
99	-11	227	C ₁₆ H ₂₁ N	Hexaméthylquinoléine	CG-SM
100, 101 et 102	-11	241	C ₁₇ H ₂₃ N	C ₈ -Alkylquinoléines	CG-SM
103	-17	207	C ₁₅ H ₁₃ N	C ₂ -Alkylbenzoquinoléine	CG-SM
104	-11	241	C ₁₇ H ₂₃ N	C ₈ -Alkylquinoléine	CG-SM
105	-17	207	C ₁₅ H ₁₃ N	C ₂ -Alkylbenzoquinoléine	CG-SM
106	-11	227	C ₁₇ H ₂₃ N	Heptaméthylquinoléine	CG-SM

(Continué sur la p. 96)

TABLEAU III (suite)

No. de pic	Z	Masse moléculaire	Formule brute	Structure	Méthodes d'identification
107	-17	207	C ₁₅ H ₁₃ N	Diméthylbenzoquinoléine	CG-SM
108	-17	207	C ₁₅ H ₁₃ N	Diméthylbenzoquinoléine	CG-SM
109	-17	207	C ₁₅ H ₁₃ N	2,4-Diméthylbenzo[h]quinoléine	CG, CG-SM
110	-11	241	C ₁₇ H ₂₃ N	C ₈ -Alkylquinoléine	
111	-17	207	C ₁₅ H ₁₃ N	2,3-Diméthylbenzo[h]quinoléine	CG, CG-SM
112	-17	207	C ₁₅ H ₁₃ N	Diméthylbenzoquinoléine	CG-SM
113, 114 et 115	-17	221	C ₁₆ H ₁₅ N	Triméthylbenzoquinoléines	CG-SM
116	-11	241	C ₁₇ H ₂₃ N	C ₈ -Alkylquinoléines	CG-SM
117	-17	221	C ₁₆ H ₁₅ N	Triméthylbenzoquinoléine	CG-SM
118	-11	241	C ₁₇ H ₂₃ N	C ₈ -Alkylquinoléine	CG-SM
119	-17	221	C ₁₆ H ₁₅ N	Triméthylbenzoquinoléines	CG-SM
120	-11	241	C ₁₇ H ₂₃ N	C ₈ -Alkylquinoléine	CG-SM
	-17	221	C ₁₆ H ₁₅ N	Triméthylbenzoquinoléine	CG-SM
121	-11	241	C ₁₇ H ₂₃ N	8-Ethyl, C ₆ -alkylquinoléine	CG-SM
122 à 126	-17	221	C ₁₆ H ₁₅ N	Triméthylbenzoquinoléines	CG-SM
127 et 128	-11	241	C ₁₇ H ₂₃ N	C ₈ -Alkylquinoléines	CG-SM
129	-17	221	C ₁₆ H ₁₅ N	2,4,6-Triméthylbenzo[h]quinoléine	CG, CG-SM
130 et 131	-11	241	C ₁₇ H ₂₃ N	C ₈ -Alkylquinoléines	CG-SM
132 à 134	-17	221	C ₁₆ H ₁₅ N	Triméthylbenzoquinoléines	CG-SM
135	-11	241	C ₁₇ H ₂₃ N	C ₈ -Alkylquinoléine	CG-SM
136	-17	221	C ₁₆ H ₁₅ N	Triméthylbenzoquinoléine	CG-SM
137	-17	235	C ₁₇ H ₁₇ N	C ₄ -Alkylbenzoquinoléines	CG-SM
138	-11	255	C ₁₈ H ₂₅ N	C ₉ -Alkylquinoléine	CG-SM
139	-17	235	C ₁₇ H ₁₇ N	C ₄ -Alkylbenzoquinoléine	CG-SM
140	-17	255	C ₁₈ H ₂₅ N	C ₉ -Alkylquinoléine	CG-SM
141	-17	235	C ₁₇ H ₁₇ N	C ₄ -Alkylbenzoquinoléine	CG-SM
142 à 147	-11	255	C ₁₈ H ₂₅ N	C ₉ -Alkylquinoléines	CG-SM
148 et 149	-17	249	C ₁₈ H ₁₉ N	C ₅ -Alkylbenzoquinoléines	CG-SM

fraction basique de DAO R0. Leur poids moléculaire va de 143 (C₁₀H₉N, méthylquinoléine) à 255 (C₁₈H₂₅N, C₉-alkylquinoléine). Leur abondance relative est maximale pour les C₄₋₇-alkylquinoléines. Les alkylisoquinoléines (série isomère) sont probablement des constituants mineurs (ou absents) comme c'est le cas dans les pétroles bruts. Les isomères géométriques théoriquement existants sont nombreux (7 méthylquinoléines, 28 C₂-alkylquinoléines ...), cependant seul un petit nombre parmi eux est présent. La substitution d'un alkyle en position 2 ou/et 8 est la plus courante. Cependant des composés substitués en une autre position sont identifiés. En sus des composés polyméthylés (C₁ à C₇), les substituants sont exclusivement des mono- et diéthyle, propyle, isopropyle et butyle. Une caractéristique essentielle est la présence de séries pseudo-homologues, les composés ayant surtout comme substituants l'éthyle en position 2 ou/et 8 et l'isopropyle en position 8. Les pseudo-homologues de la 8-isopropylquinoléine sont parmi les composés majeurs de la fraction basique. Cette distribution particulière rapproche le DAO R0 d'un pétrole de Californie (Midway) étudié préalablement, et le différencie de la plupart des autres pétroles bruts⁷.

Composés de composition C_nH_{2n-17}N. Ces composés triaromatiques sont principalement des benzoquinoléines et constituent la deuxième classe de composés abondants dans le DAO R0. Leur poids moléculaire va de 193 (C₁₄H₁₁N, méthylbenzo-

quinoléine) à 263 ($C_{19}H_{21}N$, C_6 -alkylbenzoquinoléines) et leur abondance relative est maximale pour les C_{3-4} -alkyl benzoquinoléines. Un petit nombre parmi les isomères géométriques théoriquement existants (qui sont nombreux: 8 benzoquinoléines, 68 méthylbenzoquinoléines, 350 C_2 -alkylbenzoquinoléines), est présent. Les benzoquinoléines non substituées sont absentes. Certaines alkylbenzo[h]quinoléines sont complètement identifiées par co-injection en CG avec les composés de référence (Fig. 2 et Tableau III). La CG-SM indique qu'en grande majorité ces alkylbenzoquinoléines sont méthylées (mono-, di-, tri-, tétraméthyle) et substituées en position α de l'atome d'azote.

Composés de composition $C_nH_{2n-23}N$. Les azaarènes tétracycliques constituent une série homologue présente dans la fraction. L'identification complète ou même partielle est difficile à réaliser⁸ compte tenu du grand nombre d'isomères théoriquement existants et du manque de composés de référence. Ainsi sur le chromatogramme de la Fig. 2 seule la zone de rétention de ces composés a été indiquée.

Composés de composition intermédiaire ($Z = -7, -9, -13, -15, -19, -21$). Ce sont des constituants mineurs dans la fraction basique du DAO R0. Quelques composés ayant des substituants méthyles a été détectés, cependant aucun pic correspondant à ces séries n'a été attribué sur le chromatogramme de la Fig. 2 en raison des très faibles concentrations observées.

Echantillon hydrotraité DAO R16

La caractérisation de cette fraction par CG et CG-SM montre que les composés ont entre 1 et 4 cycles aromatiques (correspondant à un poids moléculaire allant de 90 jusqu'à 300 et un point d'ébullition de 200 à 500°C) où les composés monoaromatiques (alkylanilines, $C_nH_{2n-5}N$), diaromatiques (alkylquinoléines, $C_nH_{2n-11}N$) et triaromatiques (alkylbenzoquinoléines, $C_nH_{2n-17}N$) prédominent.

Les données quantitatives indiquent que l'azote basique n'est globalement pas touché par l'hydrotraitement et qu'il représente 50 à 55% de l'azote total du DAO R16.

Les pics qui sont numérotés sur le chromatogramme de la Fig. 3 sont partiellement ou complètement identifiés et les noms de ces composés sont indiqués sur le Tableau IV.

Composés de composition $C_nH_{2n-5}N$. Les alkylpyridines réduites à l'état de traces sont difficilement détectables. Les alkylanilines (composés isomassiques) sont apparues. La structure et le système de numérotation sont indiqués sur la Fig. 1. Leur poids moléculaire va de 107 (C_7H_9N , méthylaniline) à 191 ($C_{13}H_{21}N$, C_7 -alkylanilines) et leur abondance relative est maximale pour C_{2-4} -alkylanilines (Fig. 3 et Tableau IV). Les composés les plus abondants ont été identifiés totalement ou partiellement. Les substituants des composés identifiés sont: mono-, di-, triméthyle, mono- et diéthyle, propyle et butyle. Les substitutions en positions 2 et 2,6 sont les plus courantes (composés majeurs). Cela est dû au mécanisme d'hydrogénation catalytique des benzologues supérieurs de la pyridine et du pyrrole, dont les alkylanilines produites constituent une étape intermédiaire³⁰⁻⁴¹.

Les alkylpyridines présentes dans le DAO R0 ont subi une hydrodézazotation. L'hydrodézazotation catalytique de pyridines a été étudié par plusieurs auteurs³⁰⁻³⁴. Il en ressort que l'hydrodézazotation des alkylpyridines présente moins de difficultés que celle de leurs benzologues supérieurs surtout lorsqu'elles sont substituées en position 3 et/ou 5 (lit. 34) (c'est le cas dans DAO R0).

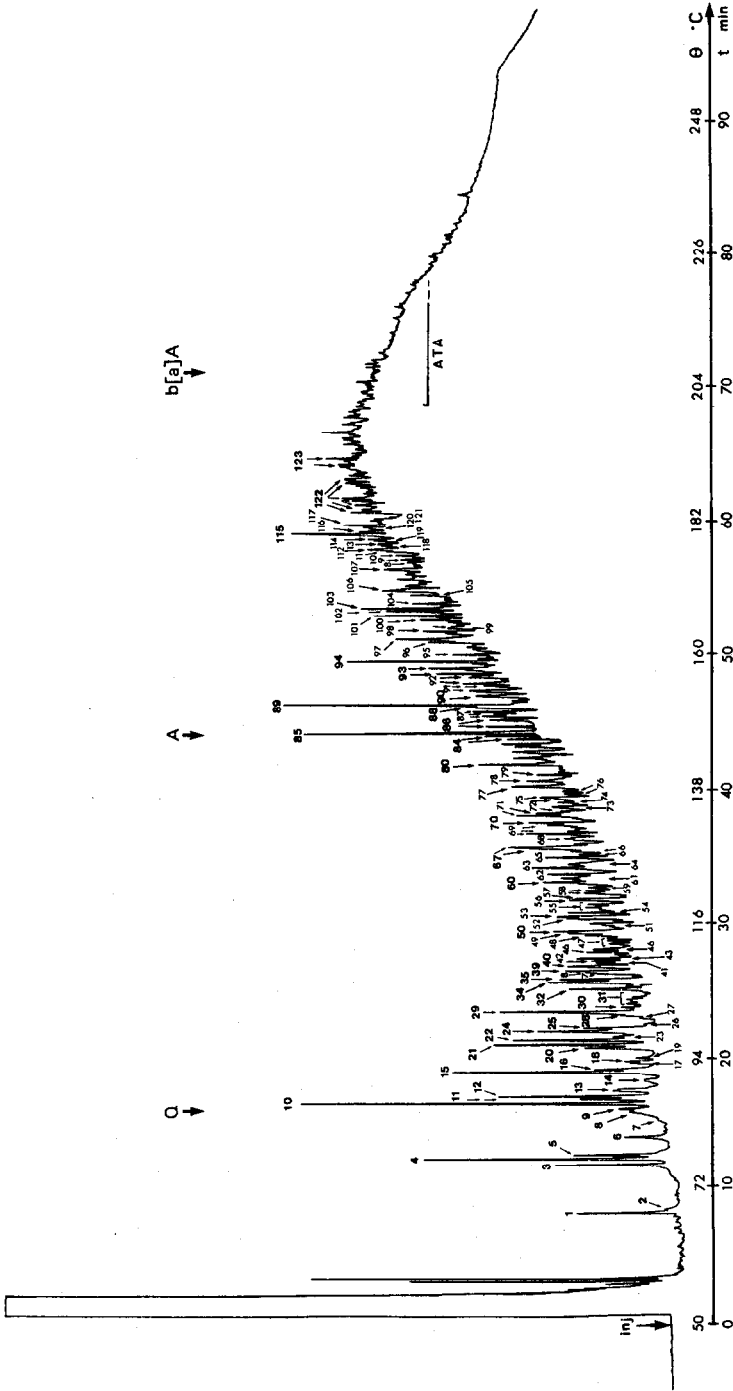


Fig. 3. Chromatogramme de l'extrait basique du DAO R16. Pour les conditions CG voir Fig. 2. Pour l'identification des pics voir Tableau IV.

Composés de composition $C_nH_{2n-11}N$. Les alkylquinoléines constituent les composés majeurs de la fraction basique du DAO R16. Leur poids moléculaire va de 129 (C_9H_7N , quinoléine) à 241 ($C_{17}H_{23}N$, C_8 -alkylquinoléines) et leur abondance est maximale pour C_{4-7} -alkylquinoléines. Les alkylisoquinoléines sont absentes comme l'indique l'absence de l'isoquinoléine (*cf.* Fig. 4: un seul pic à la masse 129) et ceci confirme leur absence dans le DAO R0. Les positions occupées par les substituants et la nature de ceux-ci sont sensiblement les mêmes que dans le DAO R0. Cependant les composés ayant des substituants en position 2 et/ou 8 sont de loin les plus abondants et résistent à l'hydrotraitement (Fig. 4 et lit. 17). Cette résistance à l'hydrotraitement est en relation avec l'encombrement stérique de l'atome d'azote, qui ne favorise pas la première étape de l'hydrodézotation catalytique (qui est suivie d'une étape intermédiaire pendant laquelle sont produites les alkylanilines^{33,35,36}) et indique une stabilité thermodynamique, qui pourrait expliquer l'abondance des quinoléines et benzoquinoléines α -méthylées dans les pétroles bruts. Les composés comportant de substituants méthyles sont parmi les plus abondants (Fig. 4). Certains d'entre eux sont vraisemblablement produits par craquage sans hydrodézotation des composés substitués par des chaînes alkyles. Cela explique la présence (production) des quinoléines faiblement alkylées ou méthylées dans le DAO R16 (Fig. 4: quinoléine, mono-, di-, et triméthylquinoléines).

Composés de composition $C_nH_{2n-17}N$. Les benzoquinoléines constituent la troisième classe de composés abondants dans le DAO R16. Leur poids moléculaire va de 193 à 249 (C_5 -alkylbenzoquinoléines) et leur abondance est maximale pour les C_2 -alkylbenzoquinoléines. Leur distribution n'est que très peu modifiée par rapport à celle observée dans le DAO R0 (Fig. 5).

Dans le DAO R16 tous les composés sont méthylés et résistent à l'hydrotraitement et plus particulièrement les composés ayant un substituant en position α de l'atome d'azote (Fig. 5 et lit. 17).

Composés de composition $C_nH_{2n-23}N$. Leur distribution a été touchée par l'hydrotraitement. Ils sont probablement à l'origine de la production d'alkylanilines et de quinoléines faiblement alkylées ou méthylées dans le DAO R16.

La distribution des composés de structure intermédiaire ne semble pas avoir subi des modifications notables et facilement interprétables. Les composés partiellement hydrogénés sont mineurs dans la fraction.

Composés azotés non basiques

Echantillon DAO R0. Les données quantitatives de l'extraction sont mentionnées dans le Tableau II. L'azote non basique représente environ 26,6% de l'azote total si la masse moléculaire moyenne des composés azotés non basiques de la fraction est prise égale à 230 (masse moléculaire des méthylbenzocarbazoles 231) compte tenu de comparaison des abondances relatives de différentes familles de composés de la fraction effectuée par CG-SM.

Les composés azotés non basiques identifiés sont tous des dérivés alkylés et des benzologues supérieurs du carbazole (*cf.* Tableau V). La nomenclature est indiquée en Fig. 6 et le chromatogramme de la fraction est présenté en Fig. 7.

Dans cette fraction, des composés non azotés ont été identifiés par comparaison de traces chromatographiques parallèles FID et NPD et par CG-SM. Ils sont localisés au début du chromatogramme de la Fig. 7. Ce sont d'une part des composés

TABLEAU IV

COMPOSES AZOTES BASIQUES IDENTIFIES DANS L'ECHANTILLON HYDROTRAITE DAO R16

<i>No. de pic</i>	<i>Z</i>	<i>Masse moléculaire</i>	<i>Formule brute</i>	<i>Structure</i>	<i>Méthodes d'identification</i>
1	- 5	107	C ₇ H ₉ N	2-Méthylaniline	CG, CG-SM acétylation
2	- 5	107	C ₇ H ₉ N	3-Méthylaniline	CG, CG-SM acétylation
3	- 5	121	C ₈ H ₁₁ N	2-Ethylaniline	CG, CG-SM acétylation
4	- 5	121	C ₈ H ₁₁ N	2,6-Diméthylaniline	CG, CG-SM acétylation
5	- 5	121	C ₈ H ₁₁ N	2,5-Diméthylaniline	CG, CG-SM acétylation
6	- 5	121	C ₈ H ₁₁ N	2,3-Diméthylaniline	CG, CG-SM acétylation
7	- 5	135	C ₉ H ₁₃ N	C ₃ -Alkylaniline	CG, CG-SM acétylation
8	-11	129	C ₉ H ₇ N	Quinoléine	CG, CG-SM
9	- 5	135	C ₉ H ₁₃ N	2-Propylaniline	CG, CG-SM acétylation
10	- 5	135	C ₉ H ₁₃ N	(2-)Ethylméthylaniline	CG, CG-SM acétylation
11	- 5	135	C ₉ H ₁₃ N	(2-)Ethylméthylaniline	CG, CG-SM acétylation
12	- 5	135	C ₉ H ₁₃ N	2,4,6-Triméthylaniline	CG, CG-SM acétylation
13 et 14	- 5	135	C ₉ H ₁₃ N	C ₃ -Alkylanilines	CG, CG-SM acétylation
15 et 16	- 5	135	C ₉ H ₁₃ N	Triméthylaniline	CG, CG-SM acétylation
17	- 5	149	C ₁₀ H ₁₅ N	Diéthylaniline	CG, CG-SM acétylation
18	-11	143	C ₁₀ H ₉ N	2-Méthylquinoléine	CG, CG-SM
19	-11	143	C ₁₀ H ₉ N	8-Méthylquinoléine	CG, CG-SM
20	- 5	149	C ₁₀ H ₁₅ N	(2-)Ethyl, éthylaniline	CG, CG-SM acétylation
21	- 5	149	C ₁₀ H ₁₅ N	2-Propyl, méthylaniline	CG, CG-SM acétylation
22	- 5	149	C ₁₀ H ₁₅ N	(2-)Ethyl, éthylaniline	CG, CG-SM acétylation
23	-11	143	C ₁₀ H ₉ N	5 ou 6 ou 7-méthylquinoléine	CG-SM
24	- 5	149	C ₁₀ H ₁₅ N	(2-)Ethyl, éthylaniline	CG, CG-SM acétylation
25	- 5	149	C ₁₀ H ₁₅ N	Propyl, méthylaniline	CG, CG-SM acétylation
	-11	143	C ₁₀ H ₉ N	Méthylquinoléine	CG-SM
26	- 5	149	C ₁₀ H ₁₅ N	C ₄ -Alkylaniline	CG, CG-SM acétylation
27	-11	143	C ₁₀ H ₉ N	Méthylquinoléine	CG-SM
28	-11	157	C ₁₁ H ₁₁ N	2,8-Diméthylquinoléine	CG, CG-SM
29	- 5	149	C ₁₀ H ₁₅ N	(2-)Ethyl, éthylaniline	CG, CG-SM acétylation

TABLEAU IV (suite)

No. de pic	Z	Masse moléculaire	Formule brute	Structure	Méthodes d'identification
30	-11	143	C ₁₀ H ₉ N	4-Méthylquinoléine	CG, CG-SM
31	-11	143	C ₁₀ H ₉ N	Méthylquinoléines	CG-SM
	-5	149	C ₁₀ H ₁₅ N	C ₄ -Alkylanilines	CG, CG-SM
	-5	163	C ₁₁ H ₁₇ N	C ₃ -Alkylaniline	acétylation CG, CG-SM
32	-5	163	C ₁₁ H ₁₇ N	2-Propyl, C ₂ -alkylaniline	acétylation CG, CG-SM
33	-11	157	C ₁₁ H ₁₁ N	8-Ethylquinoléine	CG, CG-SM
34	-5	163	C ₁₁ H ₁₁ N	Propyl, C ₂ -alkylaniline	CG, CG-SM
35	-5	163	C ₁₁ H ₁₇ N	C ₃ -Alkylaniline	acétylation CG, CG-SM
36	-11	157	C ₁₁ H ₁₁ N	Diméthylquinoléines	CG-SM
37	-5	177	C ₁₂ H ₁₉ N	Butyl, C ₂ -alkylaniline	CG, CG-SM
38	-11	157	C ₁₁ H ₁₁ N	2,6-Diméthylquinoléine	acétylation CG, CG-SM
39	-5	163	C ₁₁ H ₁₇ N	Butyl, méthylaniline	CG, CG-SM
40	-5	163	C ₁₁ H ₁₇ N	Propyl, diméthylaniline	acétylation CG, CG-SM
41	-11	157	C ₁₁ H ₁₁ N	2,4-Diméthylquinoléine	CG, CG-SM
42	-11	157	C ₁₁ H ₁₁ N	2,3-Diméthylquinoléine	CG, CG-SM
43	-5	177	C ₁₂ H ₁₉ N	C ₆ -Alkylaniline	CG, CG-SM
44	-5	177	C ₁₂ H ₁₉ N	C ₆ -Alkylanilines	acétylation CG, CG-SM
45	-11	171	C ₁₂ H ₁₃ N	Triméthylquinoléine	CG-SM
46	-5	177	C ₁₂ H ₁₉ N	C ₆ -Alkylaniline	CG, CG-SM
47	-5	177	C ₁₂ H ₁₉ N	C ₆ -Alkylanilines	acétylation CG, CG-SM
48	-11	171	C ₁₂ H ₁₃ N	Méthyl-éthylquinoléine	CG-SM
49	-11	171	C ₁₂ H ₁₃ N	Méthyl, 8 (ou 2)-éthylquinoléine	CG-SM
50	-11	171	C ₁₂ H ₁₃ N	Triméthylquinoléine	CG-SM
51 et 52	-5	177	C ₁₂ H ₁₉ N	C ₆ -Alkylanilines	acétylation CG, CG-SM
53	-11	171	C ₁₂ H ₁₃ N	Méthyl, 8 (ou 2)-éthylquinoléine	CG-SM
54	-11	171	C ₁₂ H ₁₃ N	Triméthylquinoléine	CG-SM
55	-5	191	C ₁₃ H ₂₁ N	C ₇ -Alkylanilines	acétylation CG, CG-SM
56	-11	185	C ₁₃ H ₁₅ N	2 (ou 8)-Ethyl diméthylquinoléine	CG-SM
57	-11	171	C ₁₂ H ₁₃ N	Triméthylquinoléine	CG-SM
58 et 59	-5	191	C ₁₃ H ₂₁ N	C ₇ -Alkylanilines	acétylation CG, CG-SM
60 et 61	-11	171	C ₁₂ H ₁₃ N	Triméthylquinoléine	CG-SM
62	-11	185	C ₁₃ H ₁₅ N	2-Ethyl, diméthylquinoléine	CG-SM
63	-11	185	C ₁₃ H ₁₅ N	8-Ethyl, diméthylquinoléine	CG-SM
64	-11	171	C ₁₂ H ₁₃ N	C ₃ -Alkylquinoléine	CG-SM
65	-11	185	C ₁₃ H ₁₅ N	8-Isopropylméthylquinoléine	CG-SM
66	-11	171	C ₁₂ H ₁₃ N	Triméthylquinoléine	CG-SM

(Continué sur la p. 102)

TABLEAU IV (suite)

No. de pic	Z	Masse moléculaire	Formule brute	Structure	Méthodes d'identification
67a	-11	185	C ₁₃ H ₁₅ N	C ₄ -Alkylquinoléine	CG-SM
67b	-5	191	C ₁₃ H ₂₁ N	C ₇ -Alkylanilines	CG, CG-SM acétylation
68	-11	185	C ₁₃ H ₁₅ N	Tétraméthylquinoléine	CG-SM
69	-11	185	C ₁₃ H ₁₅ N	C ₄ -Alkylquinoléines	CG-SM
70	-11	199	C ₁₄ H ₁₇ N	8-Isopropyl diméthylquinoléine	CG-SM
71	-11	185	C ₁₃ H ₁₅ N	Tétraméthylquinoléines	CG-SM
72	-11	199	C ₁₄ H ₁₇ N	8-Isopropyl diméthylquinoléine	CG-SM
73	-11	185	C ₁₃ H ₁₅ N	Tétraméthylquinoléine	CG-SM
74	-11	199	C ₁₄ H ₁₇ N	8-Isopropyl diméthylquinoléine	CG-SM
75	-11	185	C ₁₃ H ₁₅ N	Tétraméthylquinoléine	CG-SM
76	-11	199	C ₁₄ H ₁₇ N	8-Ethyl, C ₃ -alkylquinoléine	CG-SM
77	-11	185	C ₁₃ H ₁₅ N	Ethyl, diméthylquinoléine	CG-SM
78	-11	185	C ₁₃ H ₁₅ N	Tétraméthylquinoléine	CG-SM
79a	-11	199	C ₁₄ H ₁₇ N	C ₃ -Alkylquinoléine	CG-SM
79b	-11	213	C ₁₅ H ₁₉ N	C ₆ -Alkylquinoléine	CG-SM
80	-11	213	C ₁₅ H ₁₉ N	8-Isopropyl, 2-éthylméthylquinoléine	CG-SM
81a	-11	227	C ₁₆ H ₂₁ N	Propyl, C ₄ -alkylquinoléine	CG-SM
81b	-11	213	C ₁₅ H ₁₉ N	Ethyl, C ₄ -alkylquinoléine	CG-SM
82	-11	199	C ₁₄ H ₁₇ N	8-Isopropyl diméthylquinoléine	CG-SM
83a	-11	213	C ₁₅ H ₁₉ N	8-Butyl, C ₂ -alkylquinoléine	CG-SM
83b	-11	213	C ₁₅ H ₁₉ N	Ethyl, C ₄ -alkylquinoléine	CG-SM
84a	-11	213	C ₁₅ H ₁₉ N	8-Isopropyl triméthylquinoléine	CG-SM
84b	-11	213	C ₁₅ H ₁₉ N	Ethyl, C ₄ -alkylquinoléine	CG-SM
85	-11	199	C ₁₄ H ₁₇ N	Pentaméthylquinoléine	CG-SM
86	-11	213	C ₁₅ H ₁₉ N	C ₆ -Alkylquinoléines	CG-SM
87	-11	199	C ₁₄ H ₁₇ N	Pentaméthylquinoléines	CG-SM
88	-11	227	C ₁₆ H ₂₁ N	8-Isopropyl, tétraméthylquinoléine	CG-SM
89	-11	213	C ₁₅ H ₁₉ N	Ethyl, tétraméthylquinoléine	CG-SM
90	-17	193	C ₁₄ H ₁₇ N	2-Méthylbenzo[h]quinoléine	CG, CG-SM
91	-11	213	C ₁₅ H ₁₉ N	Ethyl, tétraméthylquinoléine	CG-SM
92a	-11	227	C ₁₆ H ₂₁ N	C ₇ -Alkylquinoléine	CG-SM
92b	-11	227	C ₁₆ H ₂₁ N	8-Isopropyl-C ₄ -alkylquinoléine	CG-SM
93a	-11	213	C ₁₅ H ₁₉ N	Ethyl, tétraméthylquinoléine	CG-SM
93b	-11	227	C ₁₆ H ₂₁ N	8-Isopropyl-C ₄ -alkylquinoléine	CG-SM
94	-11	227	C ₁₆ H ₂₁ N	Propyl, C ₄ -alkylquinoléine	CG-SM
95	-11	227	C ₁₆ H ₂₁ N	C ₇ -Alkylquinoléine	CG-SM
96 et 97	-11	213	C ₁₅ H ₁₉ N	Hexaméthylquinoléine	CG-SM
98	-11	213	C ₁₅ H ₁₉ N	<i>n</i> -Propyl triméthylquinoléine	CG-SM
99	-17	207	C ₁₅ H ₁₃ N	Diméthylbenzoquinoléine	CG-SM
100	-11	213	C ₁₅ H ₁₉ N	Hexaméthylquinoléine	CG-SM
101	-11	227	C ₁₆ H ₂₁ N	<i>n</i> -Propyl-C ₄ -alkylquinoléine	CG-SM
102	-17	207	C ₁₅ H ₁₃ N	Diméthylbenzoquinoléine	CG-SM
103	-17	207	C ₁₅ H ₁₃ N	2,4-Diméthylbenzo[h]quinoléine	CG, CG-SM
104	-17	207	C ₁₅ H ₁₃ N	2,3-Diméthylbenzo[h]quinoléine	CG, CG-SM
105	-11	241	C ₁₇ H ₂₃ N	8-Isopropyl-C ₅ -alkylquinoléine	CG-SM
106	-11	227	C ₁₆ H ₂₁ N	Heptaméthylquinoléine	CG-SM
107	-11	241	C ₁₇ H ₂₃ N	8-Isopropyl-C ₅ -alkylquinoléine	CG-SM
108 à 110	-17	221	C ₁₆ H ₁₅ N	Triméthylbenzoquinoléine	CG-SM
111	-17	221	C ₁₆ H ₁₅ N	C ₃ -Alkylbenzoquinoléine	CG-SM
112 et 113	-17	221	C ₁₆ H ₁₅ N	Triméthylbenzoquinoléine	CG-SM
114	-17	221	C ₁₆ H ₁₅ N	2,4,6-Triméthylbenzo[h]quinoléine	CG, CG-SM
115 à 117	-17	221	C ₁₆ H ₁₅ N	Triméthylbenzoquinoléine	CG-SM
118 à 121	-11	241	C ₁₇ H ₂₃ N	C ₈ -Alkylquinoléines	CG-SM
122	-17	235	C ₁₇ H ₁₇ N	C ₄ -Alkylbenzoquinoléines	CG-SM
123	-17	249	C ₁₈ H ₁₉ N	C ₅ -Alkylbenzoquinoléines	CG-SM

TABLEAU V

COMPOSES AZOTES NON-BASIQUES IDENTIFIES DANS LE DAO R0 ET L'ECHANTILLON HYDROTRAITE DAO R16

No. de pic	Z	Masse moléculaire	Formule brute	Structure	Méthodes d'identification
1	-15	167	C ₁₂ H ₉ N	Carbazole	CG, CG-SM
2	-15	181	C ₁₃ H ₁₁ N	1-Méthylcarbazole	CG, CG-SM
3	-15	181	C ₁₃ H ₁₁ N	3-Méthylcarbazole	CG, CG-SM
4	-15	181	C ₁₃ H ₁₁ N	2-Méthylcarbazole	CG, CG-SM
5	-15	181	C ₁₃ H ₁₁ N	4-Méthylcarbazole	CG, CG-SM
6	-15	195	C ₁₄ H ₁₃ N	1,8-Diméthylcarbazole	CG, CG-SM
7	-15	195	C ₁₄ H ₁₃ N	1,3-Diméthylcarbazole	CG, CG-SM
8	-15	195	C ₁₄ H ₁₃ N	1,6-Diméthylcarbazole	CG, CG-SM
9	-15	195	C ₁₄ H ₁₃ N	1,7-Diméthylcarbazole	CG, CG-SM
10	-15	195	C ₁₄ H ₁₃ N	1,4-Diméthylcarbazole	CG, CG-SM
11	-15	195	C ₁₄ H ₁₃ N	1,5-Diméthylcarbazole	CG, CG-SM
12	-15	195	C ₁₄ H ₁₃ N	3,6-Diméthylcarbazole	CG, CG-SM
13	-15	195	C ₁₄ H ₁₃ N	2,6-Diméthylcarbazole	CG, CG-SM
14	-15	195	C ₁₄ H ₁₃ N	2,7-Diméthylcarbazole	CG, CG-SM
				1,2-Diméthylcarbazole	CG, CG-SM
				3,5-Diméthylcarbazole	CG, CG-SM
15	-15	195	C ₁₄ H ₁₃ N	2,4-Diméthylcarbazole	CG, CG-SM
16	-15	195	C ₁₄ H ₁₃ N	2,5-Diméthylcarbazole	CG, CG-SM
17	-15	195	C ₁₄ H ₁₃ N	2,3-Diméthylcarbazole	CG, CG-SM
18	-15	195	C ₁₄ H ₁₃ N	3,4-Diméthylcarbazole	CG, CG-SM
19 à 24	-15	209	C ₁₅ H ₁₅ N	C ₃ -Alkylcarbazoles	CG-SM
25 et 26	-15	223	C ₁₆ H ₁₇ N	C ₄ -Alkylcarbazoles	CG-SM
27	-21	217	C ₁₆ H ₁₅ N	Benzo[a]carbazole	CG, CG-SM
28 et 29	-21	231	C ₁₇ H ₁₃ N	Méthylbenzocarbazoles	CG-SM
30	-21	217	C ₁₆ H ₁₅ N	Benzo[c]carbazole	CG, CG-SM
31 à 40	-21	231	C ₁₇ H ₁₃ N	Méthylbenzocarbazoles	CG-SM
41	-21	245	C ₁₈ H ₁₅ N	C ₂ -Alkylbenzocarbazole	CG-SM
42 et 43	-21	231	C ₁₇ H ₁₃ N	Méthylbenzocarbazoles	CG-SM
44 à 50	-21	245	C ₁₈ H ₁₅ N	C ₂ -Alkylbenzocarbazoles	CG-SM
51 à 56	-21	259	C ₁₉ H ₁₇ N	C ₃ -Alkylbenzocarbazoles	CG-SM

qui n'ont pas été éliminés de la fraction par le processus d'extraction des benzologues du pyrrole²³ et d'autres part certains phtalates [pics notés ph (masse 149 et 223)].

Le pyrrole et ses dérivés alkylés sont absents. Seuls certains dérivés alkylés de l'indole (C₂₋₆ alkyl) sont présents à très faible concentration. Comme c'est le cas dans les pétroles bruts²³, le carbazole et les benzocarbazoles non substitués sont présents. Le carbazole et ses dérivés C₁₋₄ alkylés sont présents à faible concentration. Les isomères théoriquement existants étant très nombreux (4 méthylcarbazoles, 16 diméthylcarbazoles, 4 éthylcarbazoles, 58 C₃-alkylcarbazoles, 135 C₄-alkylcarbazoles) il n'a été possible d'identifier complètement qu'une vingtaine de composés (pics 1 à 24), en raison du manque de composés de référence.

Les benzocarbazoles et leurs dérivés C₁₋₄-alkylés sont présents (pics 27 à 54) et constituent les composés les plus abondants de la fraction (maximum à C₁₋₂-alkylbenzocarbazoles). Leur abondance diminue avec leur degré d'alkylation. Les isomères théoriquement existants sont également très nombreux (3 benzocarbazoles, 30 méthylbenzocarbazoles, 135 diméthyl-, 30 éthyl-). Deux composés, le benzo[a]-

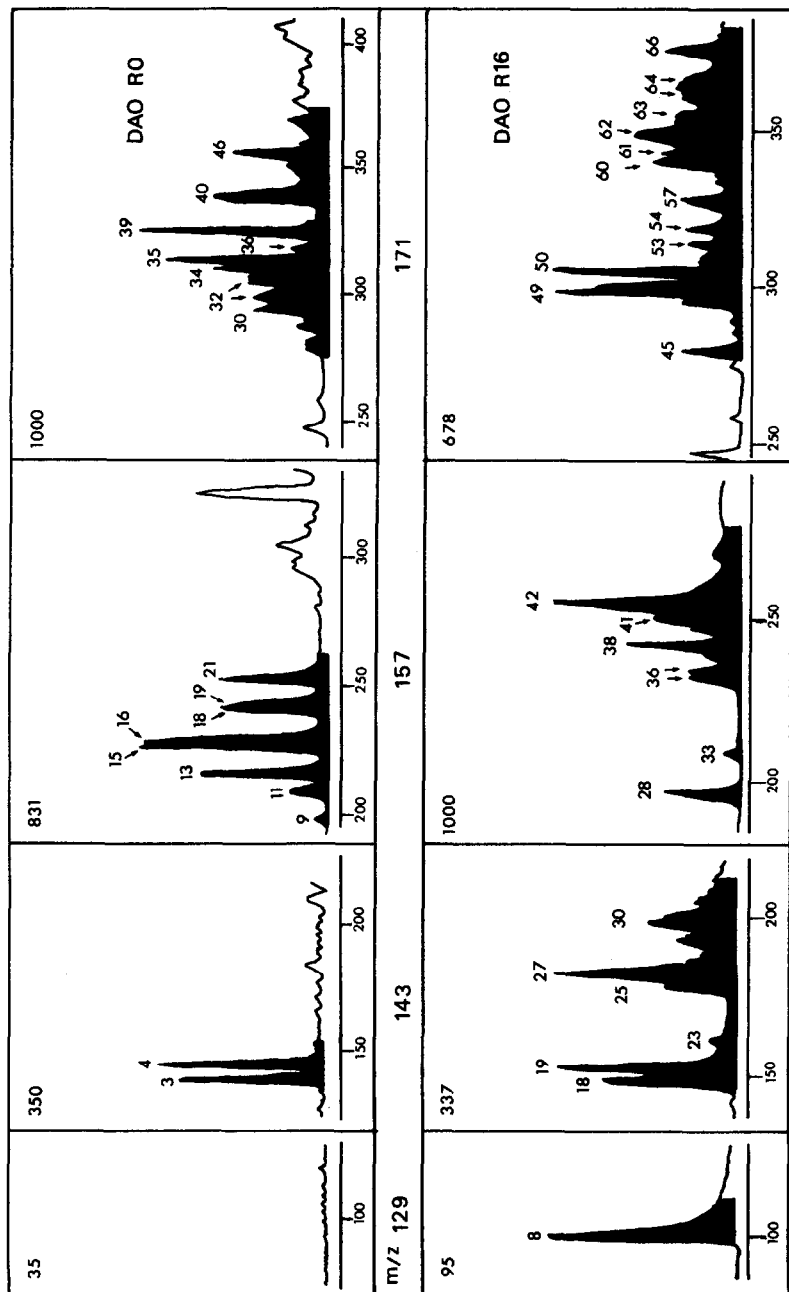


Fig. 4. Comparaison des fragmentogrammes de masse des quinoléines $C_9H_7-_{11}N$ dans le DAO R0 et dans le DAO R16. Les valeurs indiquées en haut à gauche de chaque cliché sont les intensités relatives, normalisées à 1000. Conditions CG-SM: colonne capillaire OV 73, longueur 50 m, diamètre interne 0,3 mm, épaisseur de film 0,20 μm , température programmée de 100 à 250°C à 2°C/min.

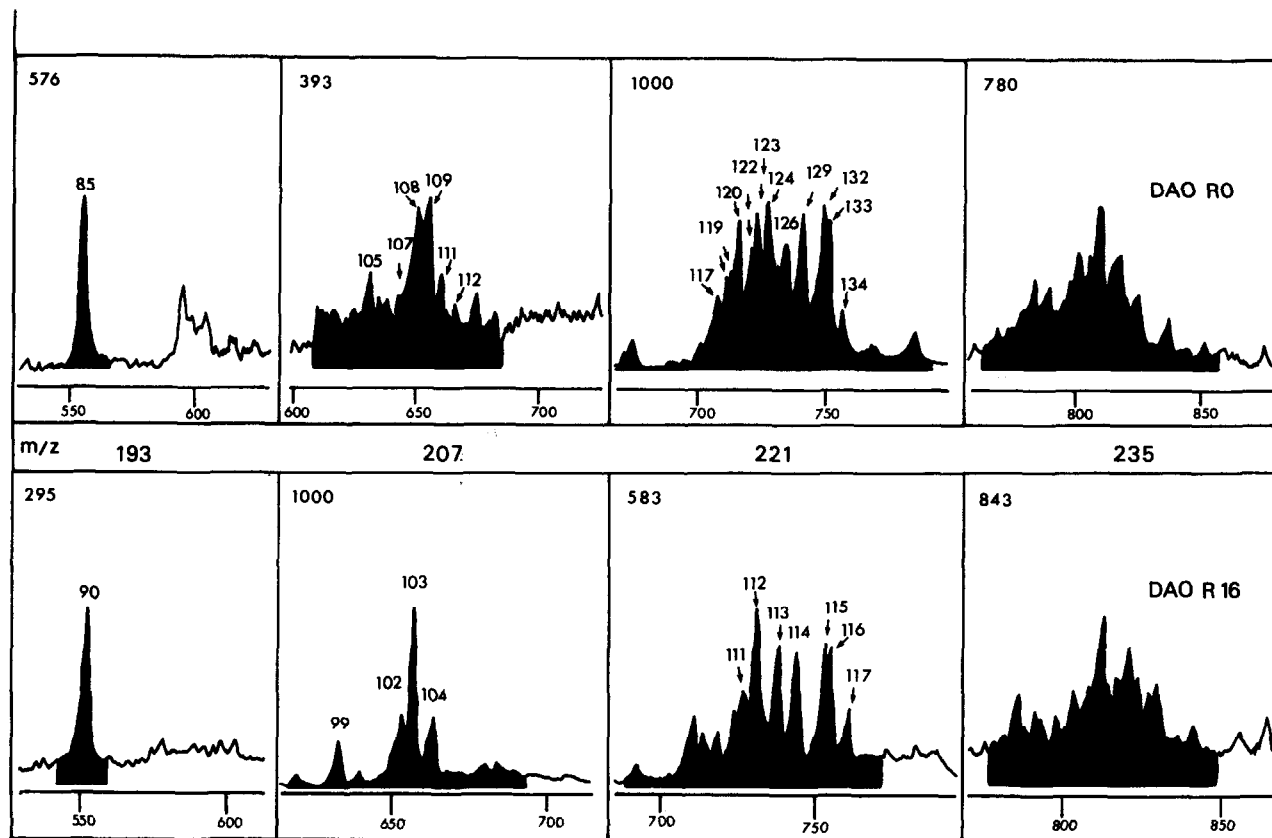


Fig. 5. Comparaison des fragmentogrammes de masse des benzoquinoléines $C_nH_{2n-17}N$ dans le DAO R0 et dans le DAO R16. Les valeurs indiquées en haut à gauche sont les intensités relatives, normalisées à 1000. Pour les conditions CG-SM voir Fig. 4. Pour l'identification des pics voir Tableau III (pour DAO R0) et Tableau IV (pour DAO R16).

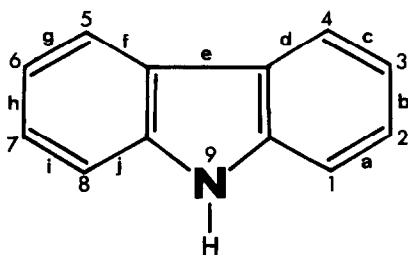


Fig. 6. Structure et système de numérotation des dérivés alkylés et benzologues supérieurs du carbazole.

carbazole (pic 27) et le benzo[*c*]carbazole (pic 30) sont identifiés par co-injection de composés de référence, le benzo[*b*]carbazole est absent (seulement deux pics sur le fragmentogramme de masse m/z 217). Les dibenzocarbazoles et leurs dérivés alkylés sont pratiquement absents.

La distribution des composés azotés non basiques dans le DAO R0 est très similaire à celle qui est observée dans les autres pétroles¹⁰ et plus particulièrement dans une huile immature de Californie (Midway) datant du Pliocène⁵, à ce point près que les dibenzocarbazoles sont pratiquement absents dans le DAO R0.

Echantillon hydrotraité DAO R16

L'azote non basique n'est pas touché globalement par l'hydrotraitement: il représente environ 20 à 25% de l'azote total du DAO R16.

Le chromatogramme de cette fraction est présenté sur la Fig. 8 et le Tableau V donne les structures des composés identifiés.

La distribution globale des dérivés du carbazole et des benzocarbazoles est inchangée par rapport au DAO R0. Cependant, certaines différences confirmées par les données de CG-SM sont à signaler. L'abondance relative de composés non substitués (carbazole: pic 1, benzocarbazoles: pics 27 et 30) se trouve augmentée par rapport aux composés alkylés. Les abondances relatives des C_{2-4} -alkylcarbazoles (pics 6 à 26) et des C_3 -alkylbenzocarbazoles (pics 51 à 56) sont diminuées. Les méthyl- et C_2 -alkylbenzocarbazoles restent les composés plus abondants; cependant, à l'intérieur de chacune de ces séries l'abondance relative de certains composés a été modifiée.

Ces résultats, ainsi qu'un travail récent¹⁸ confirment qu'il n'est pas facile de proposer un schéma réactionnel général de l'hydrodézazotation catalytique des composés azotés non basiques et que ces composés résistent particulièrement bien à l'hydrotraitement. Des travaux étudiant la cinétique et les équilibres thermodynamiques de l'hydrodézazotation de l'indole³⁶⁻³⁹ et du carbazole^{36,40,41} montrent que cette hydrogénation commence par l'hétérocycle (étape lente); ensuite une amine aromatique primaire est formée (étape rapide) puis l'étape finale conduit à un hydrocarbure et l'ammoniac. Ainsi, les anilines qui sont les intermédiaires de l'hydrodézazotation viennent enrichir la fraction azotée basique.

CONCLUSION

Les résultats d'analyse permettent de dégager quelques conclusions intéressan-

tes, ayant trait d'une part à l'identité des composés azotés dans le DAO R0, et aux effets de l'hydrotraitement sur la nature et la distribution de ces composés d'autre part.

Nature des composés azotés du DAO R0

Azotés basiques

Présence de C₅- à C₁₀-alkylpyridines substituées principalement en position 3 ou/et 5. Ces composés sont mineurs.

Absence de composés non substitués (quinoléine, isoquinoléine, benzoquinoléines ...).

Absence de la série alkyl-isoquinoléine.

Présence de substituants alkyles le plus souvent en position 2 et/ou 8, mais aussi en d'autres positions sur le cycle de la quinoléine.

Abondance des dérivés de la 8-isopropylquinoléine (pseudo-homologues de C₂- à C₄-alkyl-).

Présence de quinoléines polyméthylées (C₁ à C₇).

Présence de benzoquinoléines polyméthylées (C₁ à C₄).

Azotés non basiques

Absence du pyrrole, de l'indole et de leurs dérivés alkylés.

Présence de composés non substitués (carbazole et benzocarbazoles).

Présence de composés C₁- à C₄-alkylcarbazoles et C₁- à C₄-alkylbenzocarbazoles, probablement porteurs de substituants méthyles uniquement.

Effets de l'hydrotraitement

L'hydrotraitement subi par le DAO R0 (pour aboutir au DAO R16) constitue une étape préliminaire servant de base à l'élimination de l'azote.

Quantitativement l'azote n'est pas touché par l'hydrotraitement (Tableau I). Cependant, qualitativement nous constatons:

La formation de C₁ à C₇-alkylanilines substituées principalement en position 2 et/ou 6, principaux intermédiaires de réaction observés.

La forte altération par l'hydrotraitement des alkylpyridines.

La production d'alkylquinoléines faiblement alkylées (C₀ à C₃) par craquage sans hydrogénation du cycle.

La meilleure résistance à l'hydrotraitement des composés azotés substitués en α de l'atome d'azote.

La faible altération de la distribution des alkylbenzoquinoléines.

La distribution peu modifiée des composés azotés non basiques.

L'absence de composés partiellement hydrogénés (intermédiaires de réaction: di-, tétra-, hexa-, octa-, decahydro-...).

RESUME

Les fractions des composés hétérocycliques azotés basiques et non basiques d'une huile lourde désasphaltée sont extraites sélectivement et étudiées à l'aide de la CG et CG-SM.

Il a été possible d'identifier complètement ou partiellement la plupart des com-

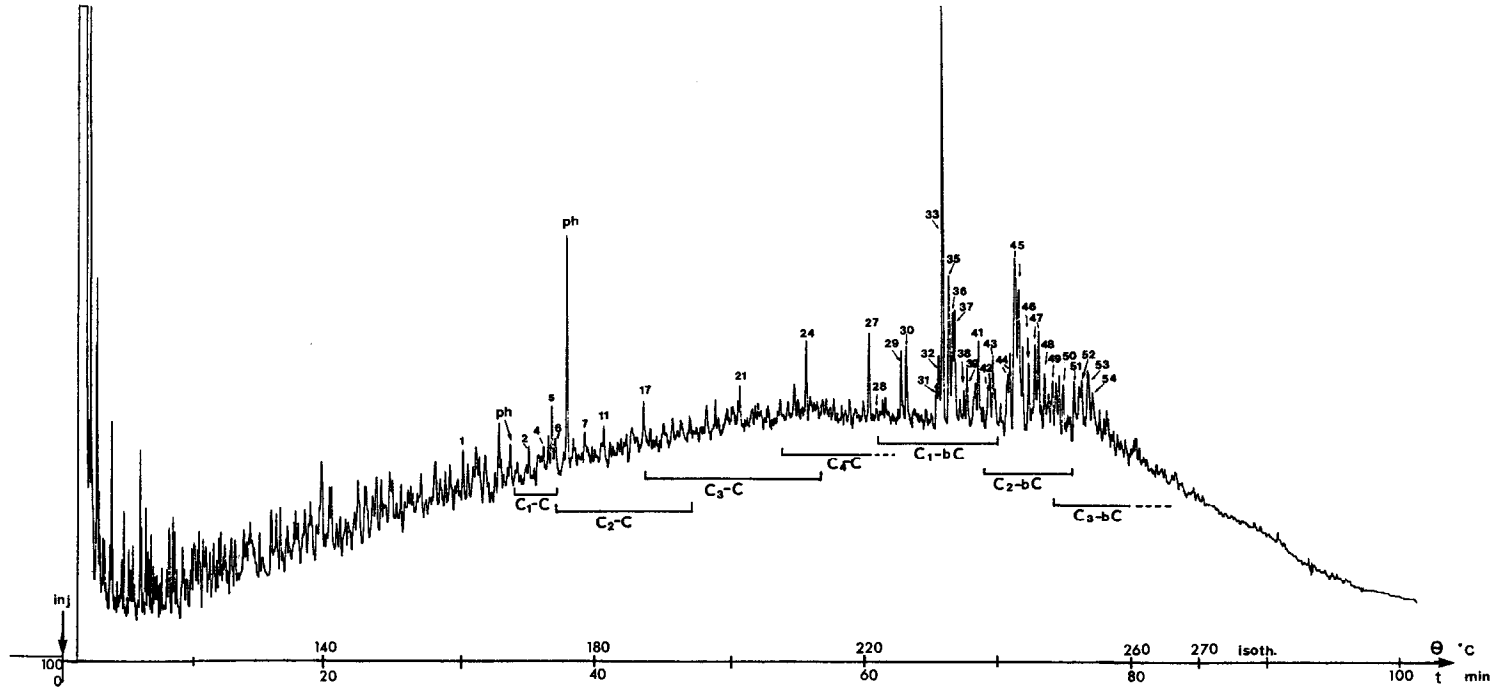


Fig. 7. Chromatogramme de la fraction des composés azotés non basiques du DAO R0. Conditions CG: colonne capillaire OV 73, longueur 40 m, diamètre interne 0,30 mm, épaisseur de film 0,15 μ m, température programmée de 100 à 270°C à 2°C/min. Pour l'identification des pics voir Tableau V. C_x-C: x-alkylcarbazoles, C_x-bC: x-alkylbenzocarbazoles, ph: phtalate.

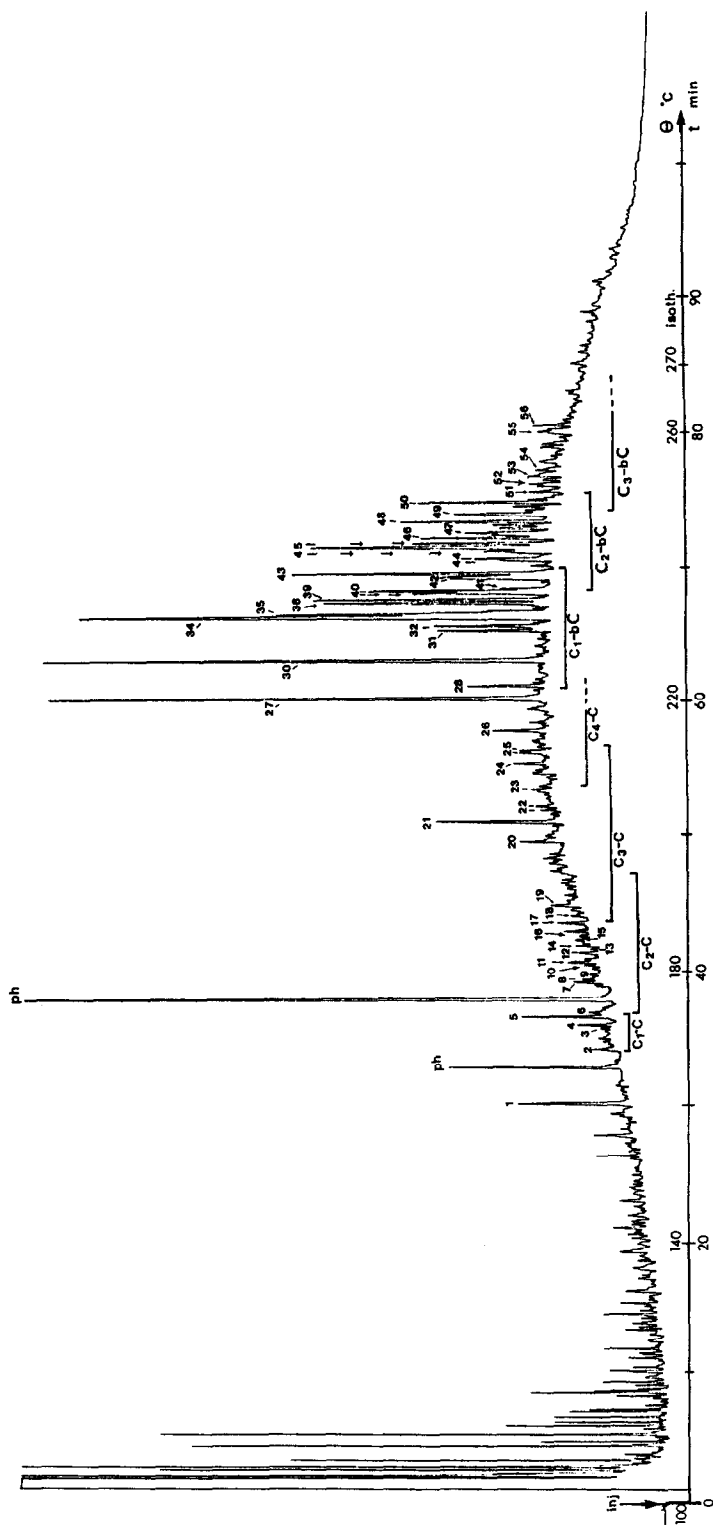


Fig. 8. Chromatogramme de la fraction des composés azotés non basiques du DAO R16. Pour les conditions CG voir Fig. 7. Pour l'identification des pics voir Tableau V. C_x-C: x-alkylcarbazoles, C_x-BC: x-alkylbenzocarbazoles, ph: phthalate.

posés de ces deux fractions. Ce sont les C₅₋₁₀-alkylpyridines, C₁₋₉-alkylquinoléines et C₁₋₄-alkylbenzoquinoléines pour la fraction basique et les C₀₋₄-alkylcarbazoles, et C₀₋₄-alkylbenzocarbazoles pour la fraction non basique. Seuls quelques isomères parmi les isomères théoriquement possibles sont présents dans les fractions. Des séries pseudo-homologues sont mises en évidence telle que la série de la 8-isopropyl-alkylquinoléine.

La distribution des composés azotés est étudiée après un hydrotraitement catalytique de l'huile lourde désasphaltée de départ. Les alkylpyridines disparaissent complètement et les C₁₋₇-alkylanilines apparaissent. Des modifications sont observées dans les autres séries pseudo-homologues; en particulier la résistance à l'hydrotraitement des dérivés du carbazole et des azaarènes méthylés ou alkylés en α de l'atome de l'azote se trouve confirmée.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient le Dr. F. Perin (Institut Curie, Orsay, France) et le Prof. Dr. M. Kuroki (Shibaura Institute of Technology, Saitama, Japon) pour la fourniture de composés de référence. Nous remercions Mr. H. Toulhoat (Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, France) pour la fourniture des échantillons ainsi que l'Institut Français du Pétrole pour le soutien financier de ce travail et l'attribution d'une bourse à l'un d'entre nous (I.I.).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 G. U. Dinneen et W. D. Bickel, *Ind. Eng. Chem.*, 43 (1951) 1604.
- 2 J. W. Frankenfeld et W. F. Taylor, *Amer. Chem. Soc. Div. Fuel. Chem., Preprints*, 23 (1978) 205.
- 3 E. Furimsky, *Erdöl Kohle*, 32 (1979) 383.
- 4 E. Furimsky, *Erdöl Kohle*, 35 (1982) 455.
- 5 W. K. Seifert, *Anal. Chem.*, 41 (1969) 562.
- 6 J. M. Schmitter, *Thèse d'Etat*, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 1983.
- 7 J. M. Schmitter, I. Ignatiadis et P. Arpino, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67 (1983) 1975.
- 8 J. M. Schmitter, P. Garrigues, I. Ignatiadis, R. De Vazelhes, F. Perin, M. Ewald et P. Arpino, *Org. Geochem.*, 5 (1984) sous presse.
- 9 M. Dorbon, *Thèse de Docteur-Ingénieur*, Université Pierre & Marie Curie, Paris, 1983.
- 10 M. Dorbon, J. M. Schmitter, P. Garrigues, I. Ignatiadis, M. Ewald, P. Arpino et G. Guiochon, *Org. Geochem.*, 7 (1984) 111.
- 11 M. R. Guerin, C. H. Ho, T. K. Rao, B. R. Clark et K. L. Epler, *Environm. Res.*, 23 (1980) 42.
- 12 C. H. Ho, B. R. Clark, M. R. Guerin, B. D. Barkenbus, T. K. Rao et J. L. Epler, *Mutat. Res.*, 85 (1981) 335.
- 13 A. Picot, J. C. Gagnault et R. Glomot, *Actualité Chim.*, No. 1 (1984) 22.
- 14 A. Picot, J. C. Gagnault et R. Glomot, *Actualité Chim.*, No. 4 (1984) 23.
- 15 K. Hirao, Y. Shinohara, H. Tsuda, S. Fukushima, M. Takahashi et N. Ito, *Cancer Res.*, 36 (1976) 329.
- 16 I. Ignatiadis, *Thèse de 3e cycle*, Université Pierre & Marie Curie, Paris, 1983.
- 17 J. M. Schmitter, I. Ignatiadis, M. Dorbon, P. Arpino, G. Guiochon, H. Toulhoat et A. Huc, *Fuel*, 63 (1984) 557.
- 18 M. Dorbon, I. Ignatiadis, J. M. Schmitter, P. Arpino, G. Guiochon, H. Toulhoat et A. Huc, *Fuel*, 63 (1984) 565.
- 19 I. Ignatiadis, J. M. Schmitter, M. Dorbon, H. Toulhoat et P. Arpino, *Symposium International, Lyon, 25-27 Juin 1984: Caractérisation des Huiles Lourdes et des Résidus Pétroliers*, Editions Technip, Paris, 1984, p. 423.
- 20 E. J. Gallegos, *Anal. Chem.*, 56 (1984) 701.

- 21 W. A. Spenser, J.F. Galobardes, M. A. Curtis et L. B. Rogers, *Separ. Sci.*, 17 (1982) 797.
- 22 J. M. Schmitter, I. Ignatiadis, P. Arpino et G. Guiochon, *Anal. Chem.*, 55 (1983) 1685.
- 23 M. Dorbon, J. M. Schmitter, P. Arpino et G. Guiochon, *J. Chromatogr.*, 246 (1982) 255.
- 24 I. Ignatiadis, J. M. Schmitter et G. Guiochon, *J. Chromatogr.*, 246 (1982) 23.
- 25 J. M. Schmitter, I. Ignatiadis et G. Guiochon, *J. Chromatogr.*, 248 (1982) 203.
- 26 K. Blau et G. S. King (Editeurs), *Handbook of Derivatives for Chromatography*, Heyden, London, 1977, p. 104.
- 27 F. P. DiSanzo, *J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.*, 4 (1981) 649.
- 28 D. W. Later, M. L. Lee et B. W. Wilson, *Anal. Chem.*, 54 (1982) 117.
- 29 L. P. Walls, dans R. C. Eldersfield (Editeur), *Heterocyclic Compounds*, Wiley-Interscience, New York, Vol. 4, 1952, p. 627.
- 30 J. Sonnemans et P. Mars, *J. Catal.*, 31 (1973) 209.
- 31 J. Sonnemans, G. H. van de Berg et P. Mars, *J. Catal.*, 31 (1973) 220.
- 32 A. K. Aboul-Gheit, I. K. Abdou et A. Mustafa, *Egypt. J. Chem.*, 17 (1974) 617.
- 33 M. Cerny, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, 44 (1979) 85.
- 34 M. J. Ledoux, *Appl. Catal.*, 9 (1984) 31.
- 35 A. K. Aboul-Gheit, *Can. J. Chem.*, 53 (1975) 2575.
- 36 J. F. Cocchetto et C. N. Satterfield, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, 15 (1976) 272.
- 37 A. K. Aboul-Gheit, I. K. Abdou et A. Mustafa, *Egypt. J. Chem.*, 17 (1974) 853.
- 38 A. K. Aboul-Gheit, *Rev. Inst. Mex. Petr.*, 11 (1979) 72.
- 39 L. D. Rollman, *J. Catal.*, 46 (1977) 243.
- 40 E. W. Stern, *J. Catal.*, 57 (1979) 390.
- 41 V. P. Thakkar, R. M. Baldwin et R. L. Bain, *Fuel Process. Technol.*, 4 (1980) 235.