

no 15-  
50276  
1952

50376  
1932  
8

THESES  
PRESENTEES  
A LA FACULTE DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITE DE LILLE  
pour obtenir  
LE TITRE D'INGENIEUR-DOCTEUR

par  
Georges MEIMARAKIS  
Ingénieur-chimiste I.C.L.  
Licencié ès Sciences



1ère THESE : CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA VALORISATION  
CHIMIQUE DE LA HOUILLE PAR OXYDATION DIRECTE  
A L'AUTOCLAVE (Solubilisation totale et  
production d'acides benzène-polycarboxyliques)

2ème THESE : PROPOSITION DONNEE PAR LA FACULTE

Thèse soutenue le 23 Juillet  
1952

Président : M. Lefebvre  
Examinateurs : M. Bourrière  
M. Ancelet.

CONTRIBUTION A L'ETUDE

DE LA VALORISATION CHIMIQUE DE LA HOUILLE

PAR OXYDATION DIRECTE A L'AUTOCLAVE

(Solubilisation totale  
et production d'acides benzène-polycarboxyliques)

---

CONTRIBUTION A L'ETUDE

DE LA VALORISATION CHIMIQUE DE LA HOUILLE

PAR OXYDATION DIRECTE A L'AUTOCLAVE

(Solubilisation totale  
et production d'acides benzène-polycarboxyliques)

---

CONTRIBUTION A L'ETUDE

DE LA VALORISATION CHIMIQUE DE LA HOUILLE

PAR OXYDATION DIRECTE A L'AUTOCLAVE

(Solubilisation totale  
et production d'acides benzène-polycarboxyliques)

---

## HISTORIQUE

-:-:-:-:-

L'oxydation de la houille en vue de sa transformation en combinaisons solubles est en quelque sorte comparable à l'hydrogénation. Cependant, alors que dans l'hydrogénation le principal inconvénient de l'emballement des réactions est la formation de semi-coke, dans l'oxydation on risque d'aboutir à une véritable combustion, voire même, si certaines conditions sont réalisées, à une explosion.

Les travaux faits jusqu'ici sur l'oxydation de la houille en vue de la transformation de cette dernière en produits chimiquement ou techniquement intéressants sont des plus nombreux et des plus divers, tant par les moyens mis en oeuvre que par les résultats obtenus.

L'oxydation électrolytique a été étudiée en détail par C.S. Lynch et R. Colett. (1).

L'action de l'ozone sur une suspension aqueuse de charbon a été entreprise par Fischer (2).

Dans l'emploi des oxydants courants, il y a lieu de distinguer les réactions qui ont lieu en milieu acide de celles qui se font en milieu alcalin.

---

(1) C.S. Lynch & R. Colett. - Fuel, A Journal of Fuel Science, 1932, II, 408-415.

(2) Fischer. - Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle, 1915, I, 26-29.

I) Oxydation en milieu acide.

L'acide nitrique est ici l'oxydant le plus utilisé. O.Horn (3) a résumé les principaux résultats obtenus jusqu'en 1929; parmi les auteurs qui ont travaillé plus récemment ce mode d'oxydation, nous citerons Fuchs (4), Charmbury (5), Juettner, Smith et Howard (6), ces derniers en particulier dans le but d'aboutir à des acides benzène-polycarboxyliques. En général une oxydation nitrique douce conduit à des acides humiques, alors qu'une oxydation énergique donne un mélange d'acides aliphatiques et benzène-polycarboxyliques.

L'action de l'acide sulfurique a été étudiée notamment par Giraud (7), Philippi et Thelen (8), et celle des mélanges oxydants sulfuriques tels que acide sulfurique et chlorates, chromates et permanganates, par bon nombre d'auteurs (9). Pearson a étudié l'action de l'acide sulfurique suivie d'une oxydation par les hypobromites (10).

Migault trouva que l'acide de Caro ( $\text{SO}_5\text{H}_2$ ) réagit violemment avec tous les charbons (II).

- 
- (3) O.Horn.- Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle, 1928-1929.  
(4) Fuchs, Polansky & Sandhoff.- Industrial Engineering Chemistry, 1943, 35, 343.  
(5) Charmbury.- Journal of the American Chemical Society, 1945, 67, 625.  
(6) Juettner, Smith & Howard.- Journal of the American Chemical Society, 1937, 59, 236-241.  
(7) Giraud.- Bulletin de la Société Chimique, 1894, II, 389-391.  
(8) Philippi & Thelen.- Annalen der Chemie, 1922, 428, 296-300.  
(9) Strache H, Lant R.- Kohlenchemie, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1924, 305.  
(10) Pearson.- Journal of the Society of Chemical Industry, 1923, 42, 68-72.  
(11) Migault.- Chemiker Zeitung, 1910, 34, 337.

Le bioxyde de chlore a fourni d'assez bons résultats à Chowdbury J.K., Bose S.C. et Karim M.A. (12).

Enfin d'autres oxydants tels que l'eau oxygénée, les chlorates, l'acide iodique, le chlorure de sulfuryle, l'acide chlorosulfonique, ont été également utilisés.

En règle générale, les oxydants acides n'ont fourni que de médiocres résultats: ils conduisent à de faibles pourcentages en produits aromatiques solubles (suffisamment dégradés) et à de grandes quantités de  $\text{CO}_2$ , voire même dans certains cas à la transformation intégrale du carbone de la houille en  $\text{CO}_2$  (13). Certains auteurs attribuent ce fait à ce que les acides humiques, premiers termes de l'oxydation, sont insolubles dans le milieu où ils se forment, ce qui leur assure une certaine stabilité qu'ils ne perdent que si l'oxydation est assez énergique pour les brûler complètement. Si l'acide nitrique concentré conduit à des acides intéressants, c'est parce qu'il dissout les acides humiques fournis transitoirement.

## II) Oxydation en milieu alcalin.

Le permanganate de potassium est ici l'oxydant qui a été de loin le plus utilisé. Schulze (14) est un des premiers à l'avoir employé; mais les premiers résultats intéressants sont ceux de Bone et de ses collaborateurs (15) qui ont réussi à faire passer

---

(12) Chowdbury, Bose, Karim.- Journal Indian Chemical Society, Industrial and News Edition, 1940, 3, 1-12.

(13) Florentin Daniel - Chimie et Industrie, 1925, 5, 875

(14) Schulze.- Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 1871, 4, 802

(15) Bone et Quarendon.- Proceedings of the Royal Society London 1925, 110, 537.  
Bone et Humus.- Coal, Its Constitution and Uses, 1936.

sous forme d'acides benzène-polycarboxyliques 39 à 46 % du carbone total d'une houille bitumineuse, W. Francis (16) a donné un aperçu général des travaux faits dans cette voie jusqu'en 1938. Récemment Howard, Juettner et Smith (17) reprirent l'étude de l'oxydation permanganique de la houille, et Ward et Kinner (18) firent une étude comparative de divers composés organiques et du charbon, alors que Schulz (19) étudia l'oxydation nitrique suivie d'une oxydation permanganique sur des échantillons formés chacun par un seul constituant pétrographique, mais provenant, malheureusement, de charbons différents. Enfin Kent (20) a fait une étude détaillée du même mode d'oxydation, en poussant beaucoup plus loin l'analyse des produits de la réaction.

Parmi les autres oxydants utilisés en milieu alcalin, nous citerons les hypochlorite et hypobromite de sodium (21) qui, en même temps qu'ils oxydent la houille, fournissent des produits halogénés.

Le milieu alcalin est, du fait que les acides humiques y sont solubles, en général plus favorable que le milieu acide à l'oxydation du charbon: il y a moins de carbone perdu sous forme de  $CO_2$  et le rendement en produits intéressants est plus élevé.

---

(16) Francis W.- Fuel, A Journal of Fuel Science, 1938, 363-372

(17) Juettner, Smith, Howard.- Journal of the American Chemical Society, 1935, 57, 2322.

(18) Schulz.- Journal of the American Chemical Society, 1946, 68, 994.

(19) Ward, Kirner, Howard.- Journal of the American Chemical Society, 1945, 67, 246.

(20) Kent.- Fuel, A Journal of Fuel Science, 1940, 19, 119-125.

(21) Fuel Research Board Report, 1935, 32.

La fixation de l'oxygène atmosphérique à la température ordinaire par le charbon est la cause de l'éventement, toujours lent dans le cas des anthracites et des houilles maigres, mais si rapide dans le cas de certaines houilles grasses qu'il peut provoquer l'auto-inflammation. Une oxydation à chaud par un courant d'air ou d'oxygène, avec ou sans catalyseur, transforme la houille avec des rendements qui restent en général très faibles, fonction de la nature de cette houille et des conditions opératoires, en acides humiques solubles en milieu alcalin. Nous ne nous étendrons pas sur l'étude de ce mode d'oxydation, car nous lui en avons préféré un autre, beaucoup plus rapide : l'oxydation en autoclave par l'oxygène sous pression en présence d'une solution alcaline à des températures de l'ordre de 200°C.

Fischer et Schrader (22) sont les premiers à avoir entrepris l'étude systématique de l'oxydation du charbon à l'autoclave; ils arrivèrent, contrairement à leurs prévisions, à des résultats fort satisfaisants. Depuis lors l'oxydation du charbon à l'autoclave a intéressé beaucoup de chercheurs; elle a été reprise par Bahr et Kloss (23), mais ce n'est que récemment qu'elle a fait l'objet de recherches très étendues aux U.S.A., principalement au Carnegie Institute of Technology, avec l'espoir d'une prochaine application à l'échelle industrielle. Smith, Tomarelli et Howard (24), et par la

---

(22) Fischer, Schrader.- Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle, 1919, 4, 13-25 et 1929, 5, 267-291.

(23) Bahr et Kloss.- Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle, 1931, 33, II, 197.

(24) Smith, Tomarelli, Howard.- Journal of the American Chemical Society, 1939, 61, 2398-2412.

suite Franke et Kiebler (25) étudièrent la marche générale de l'oxydation à l'autoclave et l'influence de différents facteurs sur la vitesse de l'oxydation. En ce qui concerne l'analyse des produits de la réaction, nous citerons le mémoire de Ruof, Savich et Howard (26) qui est un des plus complets de ce genre.

Enfin, des essais d'oxydation de charbons (dont certains étaient préalablement méthylés) en présence d'une solution de soude par l'oxygène sous pression et à des températures élevées, ont été entrepris par Yohe et Blodgett (27) dans le but de mieux saisir le mécanisme de la réaction et de vérifier jusqu'à quel point la théorie de Tronov est exacte: à savoir que l'oxygène se fixe préférentiellement sur les constituants de caractère phénolique.

C'est en nous inspirant des travaux ci-dessus, principalement de ceux entrepris au Carnegie Institute of Technology, que nous avons essayé d'apporter notre contribution à l'étude de la solubilisation de la houille par l'oxygène gazeux sous pression en présence de solutions alcalines et à des températures allant de 180°C à 280°C.

Nous nous sommes proposé :

1°) de rechercher l'influence sur le taux de solubilisation de la houille des facteurs suivants : nature de la houille, nature et concentration de la solution alcaline, température, pression partielle d'oxygène, durée.

2°) d'analyser les produits solubles formés et, dans la mesure

---

(25) Franke et Kiebler.- Chemical Industries, 1946, 4, 580.

(26) Ruof, Savich, Howard.- Journal of the American Chemical Society  
1951, 73, 3873.

(27) Yohe et Blodgett.- Journal of the American Chemical Society,  
1939, 61, 2644.

du possible, d'étudier la variation du rendement en chacun d'eux en fonction des facteurs précédents.

Naturellement nous n'avons retenu que les conditions opératoires qui donnaient des vitesses de réaction acceptables et qui ne conduisaient pas à une production trop importante d'acide carbonique et d'acide oxalique, car nous nous attachions surtout à l'étude de la formation de produits plus complexes, correspondant à une oxydation moins complète.

Notre mémoire est divisé en deux parties comprenant elles-mêmes respectivement trois et deux chapitres :

1<sup>ère</sup> Partie.- ETUDE DE LA SOLUBILISATION DE LA HOUILLE

Chapitre I.- L'oxydation du charbon à l'autoclave.

Chapitre II.- Etude de l'oxydation de la houille de la Houve en fonction de différents facteurs.

Chapitre III.- Etude comparative de quelques charbons.

2<sup>ème</sup> Partie.- ANALYSE ET DOSAGE DES PRODUITS DE L'OXYDATION

Chapitre I.- Traitement des liqueurs alcalines.

Chapitre II.- Etude des produits aromatiques solubles dans l'eau acidulée.

Ces recherches ont été effectuées dans les laboratoires de l'Institut de Chimie Appliquée et de l'Institut de la Houille de Lille. Nous prions notre Maître, Monsieur le Professeur Henri Lefebvre, Doyen de la Faculté des Sciences, Directeur de l'Institut de Chimie appliquée, qui a été l'instigateur de ce travail et qui en a conduit le développement, de trouver ici l'expression de notre respectueuse et profonde gratitude pour les précieux conseils qu'il nous a prodigués et le bienveillant intérêt qu'il n'a jamais cessé



Première Partie

---

ETUDE DE LA SOLUBILISATION DE LA HOUILLE

---

## CHAPITRE I

-----

### L'OXYDATION DU CHARBON A L'AUTOCLAVE

#### I).- Appareillage.

Nous disposons pour l'étude de l'oxydation de la houille sous pression d'un autoclave PROLABO en acier inoxydable de 1500 cm<sup>3</sup> (diamètre intérieur de 78 mm) timbré à 300 Kg/cm<sup>2</sup>. La crainte d'un emballement intempestif de la réaction nous conduisit à faire adapter au couvercle de l'autoclave une pastille de sécurité prévue pour se cisailer à la pression de 330 kg/cm<sup>2</sup>. Cet autoclave, qui a par lui-même une grande inertie calorifique, est muni sur sa surface externe d'un enroulement de fil de nichrome recouvert d'un épais calorifuge; on peut ainsi faire monter la température à l'intérieur jusqu'à 500°C. L'agitation se fait par balancement. Nous avons rapidement constaté au cours de quelques essais préliminaires que l'agitation jouait un rôle très important et que, quand elle était insuffisante, le charbon se rassemblait et s'agglutinait au fond de l'autoclave; l'absorption de l'oxygène devenait alors très lente. Pour parer à cet inconvénient, nous mettions dans l'autoclave cinq billes en acier inoxydable de 2,7 cm de diamètre. Sous l'effet du balancement, fait à la cadence de 94 oscillations par minute, elles provoquaient un bon brassage et le maintien en suspension du charbon durant toute la durée de l'essai.

Pour éviter d'avoir à surveiller en permanence l'autoclave, en particulier pendant les périodes de mise en température, toute une série d'appareils électriques ont été installés pour la mise en

marche et l'arrêt automatique du système d'agitation à des heures données, la régulation de la température, etc...

Afin que la suspension alcaline de charbon ne vienne pas au contact du métal, nous la plaçons lors de nos premiers essais dans un récipient en verre, de forme assez compliquée, permettant le libre accès de l'oxygène et duquel, malgré l'agitation, le liquide ne pouvait s'échapper; mais sa fragilité nous le fit abandonner. Un récipient de même forme en tôle de nickel brasé à l'argent fut essayé, mais il se déformait au point de devenir inutilisable après quelques essais. Devant ces difficultés, nous avons supprimé tout récipient intermédiaire, et mis la suspension de charbon directement dans l'autoclave sans que cela nous ait causé aucun ennui.

Enfin, l'introduction de l'oxygène, fourni en bouteilles d'acier, se fait à la main. La pression totale (pression des gaz + pression de la vapeur d'eau) régnant à l'intérieur de l'autoclave était mesurée en permanence par un manomètre métallique, et la température par un couple thermoélectrique.

## II). - Marche générale d'une oxydation.

La houille est pulvérisée de telle sorte que tout passe au tamis 100, et 75 % environ au tamis 170, mais elle ne subit aucun fractionnement. Elle est ensuite séchée une heure à l'étuve à 105°C. puis conservée dans des flacons paraffinés.

On triture 25 g de houille avec un litre de solution alcaline de titre connu, et l'on verse le tout dans l'autoclave, dont on fixe alors le couvercle; au dessus du liquide se trouve donc de l'air à la pression atmosphérique. On ferme tous les robinets et on met en route le balancement et le chauffage. Pour que la température de l'autoclave et de sa charge atteigne la valeur à laquelle on

s'est proposé de faire l'expérience: soit en moyenne 250°C, il faut environ deux heures. On note alors la pression atteinte, due essentiellement à la vapeur d'eau et pour une très faible part à la petite quantité d'azote atmosphérique contenu dans la bombe au moment de la fermeture. On introduit alors l'oxygène jusqu'à ce que sa pression propre (égale à l'élévation de pression indiquée par le manomètre de l'autoclave) ait la valeur choisie, et on ferme le robinet d'admission. Immédiatement la pression baisse, ce qui indique que la fixation de l'oxygène commence tout de suite; lorsqu'elle a diminué de 10 kg/cm<sub>2</sub> (correspondant en moyenne à la consommation d'environ 30 % de l'oxygène introduit) on admet une nouvelle quantité d'oxygène pour faire remonter la pression à sa valeur initiale. On répète cette opération aussi souvent qu'il est nécessaire pendant toute la durée de l'expérience, durée que l'on se fixe à priori, et qui, dans nos essais, allait de 12 minutes à 6 heures. Quelques minutes après la dernière introduction d'oxygène on interrompt le chauffage de l'autoclave et arrête l'agitation. En raison de la grande inertie calorifique de l'appareil, il faut compter au moins dix heures pour le retour à la température ambiante. La pression baisse d'abord assez vite, puis beaucoup plus lentement pour tomber finalement à une valeur sensiblement inférieure à une atmosphère. Nous donnerons un peu plus loin l'explication de ces constatations.

Bien que l'oxydation de la houille, telle que nous la réalisons dans l'autoclave, soit une réaction exothermique, il fallait, dans nos conditions opératoires, continuer à chauffer pour maintenir constante la température, en raison des pertes relativement importantes.

Nous avons voulu, dans quelques expériences, suivre l'absorption de l'oxygène par le charbon: dans ce cas, l'introduction se faisait à des intervalles assez éloignés, de sorte que la pression oscillait entre deux limites assez différentes. Le graphique N° 1 relatif à l'oxydation de 25 g de houille de La Houve dans un litre de solution de soude de titre initial 4 N à la température de 220°C donne la variation de la pression totale (lue au manomètre de l'autoclave) en fonction du temps; il montre que dans les conditions opératoires précitées, la vitesse de l'absorption est sensiblement constante durant toute la durée de l'essai, du moins quand on limite celle-ci à quelques heures. Il est bon de noter que la combustion complète des 25 g de houille mis en oeuvre aurait exigé 59,6 g d'oxygène, la consommation d'oxygène observée était d'environ 1 g en 5 minutes, et que d'après les constatations faites dans une série d'essais de durée variable, 50 minutes environ après le début de l'oxydation, tout le charbon (matières minérales exceptées) était transformé en corps solubles dans la solution alcaline.

On voit, toujours sur le graphique N° 1, que la dernière charge d'oxygène disparaît sensiblement à la même vitesse que les précédentes jusqu'à ce que la pression totale ait atteint 30 kg/cm<sub>2</sub>, et que la chute de pression est ensuite plus lente. A partir de la cinquantième minute (approximativement) qui suit l'arrêt du chauffage, la pression lue au manomètre correspond à peu près, compte tenu de la température de l'autoclave qui ne se refroidit que très lentement, à la tension de vapeur d'eau de la solution alcaline: il n'y a donc plus d'oxygène. D'ailleurs après retour à la température ambiante, la pression est sensiblement inférieure à une atmosphère: elle est due à l'azote introduit initialement.

On déduit de tout cela que la durée de la période intéressante de chaque essai, à savoir celle de l'oxydation, est connue avec une précision assez grande puisqu'elle commence à la première introduction d'oxygène et se termine avec la disparition totale de celui-ci à une époque facile à connaître approximativement si l'on note la chute de pression totale au cours du début de refroidissement (sous réserve, évidemment, que l'oxydation n'a pas été trop complète).

III).- Classification sommaire des produits obtenus et définition de  $C_R$ ,  $C_S$ ,  $C_{CO_2}$ ,  $C_{Oxal}$ ,  $C_{Art}$ ,  $C_H$ ,  $C_{Ars}$ .

On retire de l'autoclave une liqueur alcaline dont la couleur varie du marron foncé au jaune pâle, qui contient en suspension les matières minérales non solubilisées, ainsi que, le cas échéant, le charbon non transformé, et dont il se dégage une forte odeur d'ammoniac. On rince soigneusement l'autoclave et ajoute les eaux de lavage à la liqueur alcaline; on filtre sur büchner et lave à fond le résidu avec de l'eau distillée que l'on ajoute au filtrat.

Dans le cas où le résidu recueilli sur le büchner renferme du charbon, on le reprend, on le lave à l'eau légèrement chlorhydrique, on le sèche à l'étuve, et on y dose par combustion le carbone restant. Ceci nous permet de calculer  $C_R$ , poids du carbone qui ne s'est pas transformé en combinaisons solubles. La différence entre le carbone contenu dans la prise d'essai soumise à l'oxydation et  $C_R$  nous donne  $C_S$ , poids du carbone total solubilisé.

L'analyse complète des produits de l'oxydation est particulièrement longue et difficile; sa description détaillée fera l'objet du Chapitre I de la deuxième Partie.



## CHAPITRE II

### ETUDE DE L'OXYDATION DE LA HOUILLE DE LA HOUE EN FONCTION DE DIFFERENTS FACTEURS

Parmi les principaux facteurs qui conditionnent l'attaque d'une houille donnée par l'oxygène, en présence d'une solution alcaline, ainsi que la nature et le pourcentage des nouveaux corps formés, il y a certainement :

- 1°) la nature de la houille
- 2°) la durée de l'oxydation
- 3°) la température
- 4°) la pression propre de l'oxygène
- 5°) la concentration initiale de la solution alcaline
- 6°) la nature de la base
- 7°) les catalyseurs contenus dans la houille elle-même ou ajoutés en milieu réactionnel.

A priori on peut penser que comme dans l'hydrogénation, les houilles dont l'indice de matières volatiles est faible doivent être plus ou moins rebelles à leur transformation par oxydation ménagée en produits intéressants; tenant compte en outre du fait, remarqué par Yohe et Blodgett (28) et par Georgiadis (29) qu'un charbon est d'autant plus facile à oxyder qu'il est naturellement

---

(28) Yohe et Blodgett.- Journal of the American Chemical Society, 1939, 61, 2644.

(29) C. Georgiadis.- Contribution à l'étude chimique et physico-chimique des houilles. Thèse Lille 1945.

plus riche en oxygène, nous avons choisi pour nos premiers essais une houille de La Houve, dont l'indice de matières volatiles et la teneur en oxygène sont très élevés. Les résultats de l'analyse de cette houille sont consignés dans le Tableau A :

Tableau A

Humidité %	Mat. Vol. % à 1050° sur sec.	Cendres % sur sec.	C % sur sec.	H % sur sec.	O % sur sec.
6,77	35,39	6,27	71,28	4,79	13,7

En ce qui concerne la nature de la base en présence de laquelle se fait l'oxydation, nous nous sommes rapidement rendu compte que seules, la soude et la potasse présentaient de l'intérêt, et que leur action était presque identique. Aussi, tous les essais dont il va être question maintenant ont été faits avec une solution de soude. Nous dirons un mot des autres à la fin du chapitre.

Dans le but d'étudier l'influence de la durée de l'oxydation, de la température, de la pression propre de l'oxygène, de la concentration initiale de la solution de soude sur le taux de solubilisation de la houille de La Houve et sur les rendements en différents produits, en particulier en produits aromatiques, nous avons effectué une centaine d'essais systématiques. Pour une température, une pression propre d'oxygène, et une concentration initiale de la solution de soude données, nous avons réalisé le plus souvent quatre essais de durée différente.

Nous désignons ici par "durée" le temps qui s'écoule entre la première introduction d'oxygène, faite elle-même au moment où la température de l'autoclave atteint la valeur choisie pour l'expérience et le moment où, après la dernière addition d'oxygène, la pression lue au manomètre est tombée à une valeur inférieure d'environ 30 % à la pression totale moyenne adoptée pour l'essai. Comme on l'a vu au chapitre précédent la pression propre de l'oxygène s'est alors fortement abaissée tandis que la température n'a encore qu'à peine diminué.

Les températures et les pressions propres d'oxygène choisies pour nos essais sont les suivantes :

Température : 180- 200- 220- 240- 260- 280°C

Pression propre d'oxygène : 20- 30- 50- 100 kg/cm<sub>2</sub>

Afin de pouvoir déduire de la pression totale dans l'autoclave lue au manomètre, la pression propre de l'oxygène, nous avons, dans un essai préliminaire, déterminé la pression de vapeur d'une solution de soude 4 N portée dans l'autoclave aux températures qui nous intéressent. Le Tableau B donne les résultats observés.

Tableau B

Température de l'autoclave en °C	Pression lue au manomètre de l'autoclave en kg/cm <sub>2</sub> avant toute introduction d'oxygène
180	7
200	10
220	15
240	23
260	31
280	42

Par suite nous avons toujours admis, négligeant le fait que le liquide chauffé dans l'autoclave n'était pas exactement une solution de soude 4 N, que la pression propre de l'oxygène est égale à la différence entre la pression totale lue au manomètre, et la pression déduite du Tableau B, que l'on aurait eue à la même température, s'il n'y avait eu aucune introduction d'oxygène.

I).- Taux de solubilisation.

A) Influence de la durée, de la température, de la pression propre d'oxygène.

Le Tableau C donne le taux  $C_s$  de solubilisation du carbone de la houille de La Houve pour des oxydations faites en présence de solution de soude de titre initial 4 N (un litre pour 25 g de charbon), avec des durées, des températures, et des pressions partielles d'oxygène différentes. A l'aide de ce tableau nous avons tracé le graphique 2, qui rend plus facile la comparaison de quelques résultats. Du même tableau nous avons extrait le graphique 3 dont les trois courbes donnent, pour les pressions partielles d'oxygène respectivement de 20, 30, 50 kg/cm<sup>2</sup>, le temps nécessaire à la solubilisation de 80 % de carbone de l'échantillon soumis à l'essai en fonction de la température.

L'examen du Tableau C et des graphiques 2 et 3 permet de formuler les conclusions suivantes :

1°) Après un temps variable avec les conditions opératoires, et compris, dans nos essais, entre 30 minutes et 2 heures, la totalité du carbone de la houille est passée en solution.

2°) Ce temps est d'autant plus court que la température et la pression propre de l'oxygène sont plus élevées.

En dessous de 180°C les réactions sont trop lentes. En dépassant

Tableau C

Température °C	P <sub>O2</sub> = 20 kg/cm <sup>2</sup>							P <sub>O2</sub> = 30 kg/cm <sup>2</sup>						
	durée min	C <sub>H</sub>	C <sub>CO<sub>2</sub></sub>	C <sub>Oxal</sub>	C <sub>Art</sub>	C <sub>H</sub>	C <sub>ArS</sub>	durée min	C <sub>S</sub>	C <sub>CO<sub>2</sub></sub>	C <sub>Oxal</sub>	C <sub>Art</sub>	C <sub>H</sub>	C <sub>ArS</sub>
180								60	58	14,5	2,3	41,2	10,6	10,9
								90	83	20,5	4	58,5	47,6	10,9
								120	95,5	26	5	64,5	33,7	30,8
200								45	81,9	23,2	4,5	54,2	20,7	33,5
								60	94,9	28	5,9	61	22,8	38,2
								75	100	31,7	6,3	62	14,3	47,7
								105	100	35,8	7,4	56,8	8	48,8
220	45	54,8	13,2	2,1	39,5	20	19,5	30	62,8	18,3	2,9	41,6	11,6	30
	60	67,3	18,2	4,4	44,7	13,5	31,2	40	80,2	24	4,5	51,7	13,5	38,2
	75	79	23,8	5,5	49,7	12,7	37	70	100	35,7	6,3	58	6,7	50,3
	90	88	28,3	6,5	53,2	10,8	42,4	100	100	40,9	8,8	50,3	1,9	48,4
	110	95,3	31,7	7,8	55,8	9,1	46,7							
	130	100	35,4	8,1	56,5	7,1	49,4							
240	45	66	20,8	4,4	40,8	11,6	29,2	25	71,3	24,8	6,3	40,2	7,5	32,7
	60	79,5	25,1	6,6	47,8	9,5	38,3	35	89	29,8	6,8	52,4	10,9	41,5
	75	95,5	32,8	7,9	54,8	8,5	43,3	55	100	38,5	9,3	52,2	3,5	48,7
	90	100	38	9,1	52,9	6,2	46,7	70	100	44,2	10,5	45,3		45,3
260	45	84,7	24,2	5,7	44,8	8,4	36,4	20	62,8	20,1	5,1	37,6	5,5	32,1
	60	86,5	30	7,5	49	6,2	42,8	30	79,5	26	6,2	47,3	4,1	43,2
	75	93	34,1	9,3	49,6	4,8	44,8	40	88,4	31,2	8,6	48,6	1,8	46,8
	90	100	41,8	10,5	47,7	2,8	44,9	60	100	45	13	42		42
280								12	51,9	21,5	2	34,4	6,4	28
								20	74,8	28,9	4	41,9	3,5	38,4
								30	86	35,1	6,8	44,1		44,1
								60	100	51,5	10,6	37,9		37,9

Tableau C

Température °C	P <sub>O2</sub> = 50 kg/cm <sup>2</sup>							P <sub>O2</sub> = 100 kg/cm <sup>2</sup>						
	durée min	C <sub>S</sub>	C <sub>CO2</sub>	C <sub>Oxal</sub>	C <sub>ArT</sub>	C <sub>H</sub>	C <sub>ArS</sub>	durée min	C <sub>S</sub>	C <sub>CO2</sub>	C <sub>Oxal</sub>	C <sub>ArT</sub>	C <sub>H</sub>	C <sub>ArS</sub>
180°	30	57	12,5	1,4	43,1									
	45	76,4	18,2	4	54,2									
	60	92,4	23,4	5	64	47	17							
	90	93	30	7	56	18,8	37,2							
200	30	56,8	15,3	2,2	39,3	15,7	23,6	15	59	14	3,3	41,7		
	45	86	25,1	5,8	65,1	18,5	36,6	30	81,5	25	6,5	50		
	60	97	38,8	7,4	56,8	12,2	44,6	45	100	35,1	8,7	56,2		
	75	98	36,5	8,3	53,2	6,2	47	60	100	38	10	52		
220	20	61	20,4	4,3	36,3	6,1	30,2							
	30	75,3	24,4	5,2	45,7	7,5	38,2							
	60	100	40,3	9,3	50,4	3,4	47							
	75	100	43,3	11,6	45,1	0,9	44,2							
240	20	62,6	20,5	4,7	37,4	5,3	32,1							
	30	92,1	35,5	8,1	48,5	3,1	45,4							
	45	100	44,2	10,2	45,6	0,3	45,3							
	60	100	45,8	11	43,2		43,2							
260	12	56,6	18,7	4,5	33,4	5,6	27,8							
	20	77	30,4	6,1	40,5	1	39,5							
	35	100	44,7	10	45,3	0,8	44,5							
	60	100	50,3	11,7	38		38							

Voir définitions de C<sub>S</sub>, C<sub>CO2</sub>, C<sub>Oxal</sub>, C<sub>H</sub>, C<sub>ArT</sub>

C<sub>ArS</sub> page 14

280°C on gagnerait encore en rapidité, mais, ainsi qu'on le verra plus loin, au détriment de la production de corps intéressants, la formation de CO<sub>2</sub> devenant trop importante.

Etant donné qu'on doit se maintenir entre 180 et 280°C, une pression inférieure à 30 kg/cm<sup>2</sup> donnerait des réactions trop lentes et il semble tout à fait inutile d'atteindre 100 kg/cm<sup>2</sup>.

B) Influence de la concentration de la solution de soude ou de la nature de la base.

Nos premiers essais faits en préparant une suspension de charbon avec une solution de soude 4 N nous ont incité à adopter une température de 220°C et une pression propre d'oxygène de 30 kg/cm<sup>2</sup> pour faire toujours sur la même houille de La Houve une étude systématique de l'influence de la concentration de la solution de soude ou de la nature de la base utilisée sur le taux de solubilisation.

Le Tableau D et le graphique 4 se rapportent aux essais effectués dans le but de mettre en évidence le titre de la soude. Ils montrent combien est grande l'influence de ce titre sur la vitesse de mise en solution du carbone, du moins dans les limites de nos essais.

Le Tableau E permet la comparaison de la vitesse de solubilisation à 220°C sous une pression propre d'oxygène de 30 kg/cm<sub>2</sub> suivant que les 25 g de houille de La Houve sont misés en suspension dans un litre de solution de soude 4 N ou de potasse du même titre. La différence est faible.

Enfin quelques essais effectués à 220°C sous une pression propre d'oxygène de 30 kg/cm<sub>2</sub> en mettant les 25 g de houille de La Houve en suspension dans un litre de lait de chaux de titre 4 N

Tableau D

Soude 2 N					Soude 4 N					Soude 9,59 N				
durée min	C <sub>S</sub>	C <sub>CO2</sub>	C <sub>Oxal</sub>	C <sub>ArT</sub>	durée min	C <sub>S</sub>	C <sub>CO2</sub>	C <sub>Oxal</sub>	C <sub>ArT</sub>	durée min	C <sub>S</sub>	C <sub>CO2</sub>	C <sub>Oxal</sub>	C <sub>ArT</sub>
20	66,3	18,2	3,5	44,3	30	62,8	18,3	2,9	41,6	60	30	10	2	24
30	84,3	25,4	4,3	54,5	40	80,2	24	4,5	51,7	240	80	27	6	47
45	91	31,4	4,7	55	70	100	35,7	6,3	57	360	100	35,5	9	54,5
60	100	40	5,8	54,2	100	100	40,9	8,8	50,3					
75	100	42,8	5,9	51,3					i					

Tableau E

Soude 4 N					Potasse 4 N				
durée min	C <sub>S</sub>	C <sub>CO2</sub>	C <sub>Oxal</sub>	C <sub>ArT</sub>	durée min	C <sub>S</sub>	C <sub>CO2</sub>	C <sub>Oxal</sub>	C <sub>ArT</sub>
30	62,8	18,3	2,9	41,6	30	55	21	1,9	32,1
40	80,2	24	4,5	51,7	60	100	36,6	6,8	56,6
70	100	35,7	6,3	57	75	100	40	7,5	58,5
100	100	40,9	8,8	50,3	90	100	45,1	8,5	46,4

nous firent rapidement abandonner cette base qui conduit à des bouillies épaisses et une absorption d'oxygène pratiquement négligeable. Cependant certains auteurs (30) ont montré qu'on conservait des vitesses de réaction acceptables en ajoutant au lait de chaux une certaine quantité de potasse ou de soude.

En définitive l'étude des variations du taux de solubilisation montre qu'il est particulièrement indiqué de travailler avec de la soude 4 N, aux alentours de 240°C et avec une pression propre d'oxygène de 30 à 50 kg/cm<sub>2</sub>. La solubilisation du carbone est alors complète après environ quarante minutes, une augmentation de la température ou une élévation de la pression propre d'oxygène réduisent légèrement ce temps.

## II).- Etude des rendements en différents produits, en particulier en produits aromatiques.

### A) Influence de la durée.

Les rendements de la réaction en différents produits sont fonction de la durée de l'oxydation ainsi qu'il ressort de l'examen du Tableau C (page 19); le graphique 5, construit à l'aide de données extraites du Tableau C, indique la variation du rendement en carbone carbonique C<sub>CO<sub>2</sub></sub>, carbone oxalique C<sub>oxal</sub>, carbone humique C<sub>H</sub>, carbone aromatique total C<sub>ART</sub>, carbone aromatique soluble C<sub>LRS</sub>, (voir définitions page 13), pour une température de 220°C et une pression partielle d'oxygène de 30 kg/cm<sub>2</sub> et une solution de soude de titre 4 N, en fonction de la durée de l'oxydation. Si les conditions opératoires changent un peu, le graphique subit quelques

---

(30) Smith, Tomarelli, Howard? - Journal of the American Chemical Society, 1939, 61, 2398-2412.

modifications, mais l'allure générale des courbes reste la même.

Il ressort de l'examen des courbes que les pourcentages de  $C_{CO_2}$  et de  $C_{oxal}$  croissent d'abord à peu près proportionnellement au temps, puis plus lentement; il y a en moyenne quatre à six fois plus de carbone carbonique que de carbone oxalique. Le pourcentage en carbone aromatique total  $C_{ArT}$  est, au début, de l'ordre du double du pourcentage en carbone carbonique, puis il passe par un maximum atteint un peu avant que tout le carbone soit solubilisé, et décroît ensuite. Le carbone humique  $C_H$ , qui représente une partie du carbone aromatique total, apparaît en quantité notable dès le début, atteint rapidement sa valeur maximum qui est fonction des conditions opératoires, (elle est d'autant plus faible que ces conditions sont plus énergiques) et disparaît après un temps plus ou moins long. Enfin le rendement en carbone aromatique soluble  $C_{ArS}$  commence par croître avec le temps, puis diminue; le carbone aromatique total  $C_{ArT}$  varie suivant une loi analogue, mais en lui étant sensiblement supérieur jusqu'à ce que, tout carbone humique ayant disparu, on ait  $C_{ArS} = C_{ArT}$ .

#### B) Influence de la température.

De tous les produits de l'oxydation, les plus intéressants sont, sans aucun doute, l'ensemble des produits aromatiques ( $C_{ArT}$ ), et surtout les produits aromatiques solubles ( $C_{ArS}$ ). Aussi, dans ce qui suit, nous ne porterons sur les graphiques que les courbes qui donnent les variations de  $C_{ArT}$  et  $C_{ArS}$ .

L'influence de la température sur les valeurs que prennent  $C_{CO_2}$ ,  $C_{oxal}$ ,  $C_{ArT}$ ,  $C_H$ ,  $C_{ArS}$ , au bout d'un temps donné apparaît clairement sur le Tableau C. Les graphiques 6 et 7 rendent plus apparentes encore les variations du carbone <sup>aromatique</sup> total  $C_{ArT}$  et du carbone

aromatique soluble  $C_{ARS}$  en fonction de la durée de l'oxydation, pour les températures allant de 180 à 260°C, et pour une pression partielle d'oxygène de 50 kg/cm<sub>2</sub>, l'oxydation portant sur 25 g de houille dispersés dans un litre de soude 4 N.

L'examen du graphique 6 montre qu'en gros, et dans la limite de nos essais, la formation du carbone aromatique total est d'autant plus rapide que la température est plus élevée, et, que le rendement passe par un maximum d'autant plus élevé et atteint d'autant plus lentement que la température est plus basse. Pratiquement c'est une température de l'ordre de 220°C qui semble avantageuse pour arriver à un bon rendement en carbone aromatique total dans un temps qui ne soit pas exagéré (de l'ordre de 1 heure). Toutes ces conclusions se vérifient encore si la pression propre de l'oxygène s'abaisse à 30 ou 20 kg/cm<sub>2</sub>. Toutefois dans ce dernier cas il devient nécessaire de relever un peu (40°C par exemple) la température: faute de quoi le maximum de  $C_{ART}$  n'est atteint que trop lentement.

L'examen du graphique 7 montre qu'en gros, et dans la limite de nos essais, la formation du carbone aromatique soluble  $C_{ARS}$  est d'autant plus rapide que la température est plus élevée, et que le rendement passe par un maximum dont la valeur est à peine sensible à la température, mais est atteint d'autant plus lentement que la température est plus basse. Pratiquement, quand la température dépasse 240°C,  $C_{ART}$  et  $C_{ARS}$  atteignent simultanément leur maximum; aux températures plus basses  $C_{ARS}$  atteint son maximum bien après  $C_{ART}$ . De sorte que si l'on cherche à obtenir en un temps pas trop long le rendement maximum en carbone aromatique soluble, il est bon de travailler vers 240°C.

Ainsi que nous l'avons indiqué page 14 nous désignons par carbone humique  $C_H$  la différence  $C_{ART} - C_{ARS}$ . A chaque température et à chaque pression cette différence croît d'abord avec la durée, passe par un maximum, et décroît, pour s'annuler d'autant plus vite que la pression et surtout la température sont plus élevées. Nous verrons toute l'importance de cette remarque lorsque nous essaierons de donner une interprétation du mécanisme de l'oxydation.

C) Influence de la pression propre de l'oxygène.

C'est toujours au Tableau C que nous devons nous reporter. Le graphique 8 plus suggestif en est extrait: il donne les variations du rendement en carbone aromatique total  $C_{ART}$  en fonction du temps pour des oxydations conduites à 200°C et sous des pressions propres d'oxygène de 30, 50, 100 kg/cm<sub>2</sub>.

Dans la limite de nos essais, toute température comprise entre 180 et 280°C, le maximum du rendement en carbone aromatique total diminue légèrement quand la pression propre de l'oxygène augmente; il est atteint d'autant plus vite que cette pression est plus forte, ainsi qu'il ressort du graphique 8. La position relative des isobares resterait sensiblement la même si l'on comparait les expériences faites soit à 180°C, soit à 220°C, soit à 240°C, soit à 260°C. Toutefois, si l'on descend à 180°C, l'abaissement de la pression augmente considérablement le temps nécessaire pour atteindre le même rendement en carbone aromatique total: sur un même graphique donnant les variations de  $C_{ART}$  en fonction du temps, une légère diminution de pression rejeterait l'isobare fortement vers la droite en même temps qu'elle en diminuerait notablement la courbure.

Ces conclusions subsistent sans y rien changer en ce qui concerne le rendement en carbone aromatique soluble.

D) Influence de la concentration initiale de la solution de soude

Bien qu'il ne fût pas certain à priori que le titre initial de la solution de soude influencerait la marche de l'oxydation, nous avons repris quelques essais à 220°C et sous une pression propre d'oxygène constamment voisine de 30 kg/cm<sub>2</sub>, avec une solution de soude 2 N ou 9,59 N, alors que nous travaillions ordinairement avec une solution 4 N.

Le Tableau D (page 23) ainsi que le graphique 9 permettent la comparaison des résultats d'où se dégagent les conclusions suivantes: le rendement maximum en carbone aromatique total  $C_{ART}$  est à peu près indépendant de la concentration de la soude, mais plus celle-ci est grande, plus lentes sont les réactions. Il semble indiqué, à cause de cela, de travailler avec de la soude de concentration comprise entre 2 N et 5 N.

E) Influence de la nature de la base.

Nous avons limité nos essais sur l'influence de la nature de la base sur le rendement en carbone aromatique total à des solutions de soude et de potasse de titre initial 4 N, étant donné que la chaux, comme nous l'avons vu précédemment, ne nous a pas donné satisfaction. Une étude faite en fonction du temps à une température de 220°C et une pression propre d'oxygène de 30 kg/cm<sub>2</sub> nous a fourni les résultats consignés dans le Tableau E (page 23). Ainsi qu'il ressort de l'examen du graphique 10, l'oxydation est légèrement plus rapide en présence de soude qu'en présence de potasse; toutefois les rendements maxima en carbone aromatique total sont sensiblement les mêmes, et la destruction du carbone aromatique total après passage par le rendement maximum est, à titre initial égal, un peu plus rapide avec la potasse qu'avec la soude.

F) Conclusions : Recherche des conditions optima d'oxydation et essai d'interprétation du mécanisme de l'oxydation.

La recherche du rendement maximum en carbone aromatique total ou en carbone aromatique soluble conduit à adopter sensiblement les mêmes conditions opératoires que celles qui se sont révélées les plus avantageuses pour atteindre la solubilisation totale du carbone en un temps raisonnable, c'est-à-dire de l'ordre d'une heure.

Ces conditions sont les suivantes :

Température : autour de 250°C

Pression partielle d'oxygène : 30 à 50 kg/cm<sub>2</sub>

Solution alcaline : solution aqueuse de soude de titre 4 N.

Ces conditions n'ont cependant rien d'impératif, car une variation même notable de la température, de la pression propre d'oxygène ou de la concentration initiale de la solution alcaline n'entraîne que des faibles variations sur les rendements; il faut seulement retenir qu'une élévation de température, une élévation de la pression propre d'oxygène et une diminution de la concentration de la solution de soude concourent à accélérer les vitesses de réaction.

À la lumière de ce qui précède et des observations de Franklin Rosalind (31) qui remarque, que la chaleur de mouillage pour des solvants polaires tels que l'eau est plus grande pour un charbon oxydé que pour le même charbon pris à l'état frais, on peut penser que l'oxydation profonde de la houille passe notamment par quatre stades, le troisième n'intéressant cependant que les acides humiques.

---

(31) Franklin Rosalind.- Scientific and Technical Reports of the British Coal Utilisation Research Association, Juin 1946, 34.

1°) Fixation d'oxygène et apparition sur la surface oxydée de groupements hydrophiles, notamment de groupements COOH.

2°) Passage en solution vraie ou colloïdale, surtout si le milieu est alcalin, des corps à caractère acide formés dans la phase précédente. La surface du charbon se trouve ainsi en quelque sorte décapée, et l'attaque par l'oxygène se poursuit. La viscosité du milieu, l'intensité de l'agitation et sans doute aussi la solubilité de l'oxygène dans le liquide ont une grande influence sur les vitesses de solubilisation.

Les acides de poids moléculaire le plus élevé passés en solution alcaline constituent les acides humiques (insolubles en milieu aqueux neutre ou légèrement acide).

3°) Par oxydation subséquente les acides humiques se transforment en acides aromatiques solubles dans l'eau et les acides dilués; une oxydation suffisamment longue les fait disparaître pratiquement complètement.

4°) Les produits d'oxydation les plus fragiles, ou les petites chaînes que l'oxydation détache d'un support plus résistant donnent une quantité sans cesse croissante d'acide oxalique et davantage encore d'acide carbonique.

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

CHAPITRE III

ETUDE COMPARATIVE DE QUELQUES CHARBONS

Notre étude de la solubilisation de la houille et des variations du rendement en différents produits d'oxydation a porté jusqu'ici exclusivement sur le charbon de La Houve. Nous avons voulu donner une portée plus générale à notre travail en comparant les résultats précédents avec ceux que, dans les mêmes conditions, fournissent quatre autres charbons de type différent, provenant des mines du groupe d'Hénin-Liétard (Pas-de-Calais), et dont l'analyse industrielle et l'analyse élémentaire sont données dans le Tableau F.

Tableau F

Référence	Humi- dité %	Mat.Vol. % sur sec à 1050°	Cendres % sur sec	C % sur sec	H % sur sec	O % sur sec dos.dir.
B <sub>10</sub>	0,9	10,3	9,3	82,27	3,98	1,31
B <sub>15</sub>	0,7	15,25	6,6	83,56	4,37	1,53
B <sub>20</sub>	0,65	20,95	8,85	80,93	4,41	2,32
B <sub>26</sub>	0,8	26,6	6,5	82,02	5,00	3,15
(1) H <sub>35</sub>	6,77	35,39	6,27	71,28	4,79	13,7

(1) Ce charbon est la houille de La Houve précédemment étudiée, dont l'analyse est répétée ici pour faciliter les comparaisons.

Tous les essais dont il va s'agir maintenant ont été menés de la même façon que pour le charbon de La Houve, dans les conditions opératoires suivantes :

Température : 260°C

Pression partielle d'oxygène : 30 kg/cm<sub>2</sub>

Titre initial de la solution de soude : 4 N.

Nous avons choisi 260°C comme température d'oxydation parce qu'au cours de quelques expériences préliminaires, nous avons constaté que les nouveaux charbons s'oxydent plus difficilement que le charbon de La Houve; l'adoption de 240°C aurait généralement abouti à des durées d'oxydation trop longues.

Par analogie avec ce que nous avons fait précédemment, nous comparerons d'une part le taux de solubilisation (passage du charbon à l'état de combinaisons solubles), d'autre part les rendements en différents produits, en particulier en produits aromatiques.

Le Tableau G (page 33) donne les résultats des essais effectués dans les conditions indiquées ci-dessus avec les houilles B<sub>10</sub>, B<sub>15</sub>, B<sub>20</sub>, B<sub>26</sub>, et pour faciliter les comparaisons, ceux qui ont été effectués dans des conditions identiques avec la houille de La Houve (260°C, P : 30 kg/cm<sub>2</sub>, soude 4 N).

#### 1°) Taux de solubilisation.

Le graphique II permet de saisir, mieux que le Tableau G, les variations du taux de solubilisation en fonction de la durée pour les charbons B<sub>10</sub> et B<sub>26</sub>. Les courbes analogues relatives aux échantillons B<sub>15</sub> et B<sub>20</sub> se placeraient entre les courbes B<sub>10</sub> et B<sub>26</sub>, tandis que la courbe H<sub>35</sub> se placerait de l'autre côté de la courbe B<sub>26</sub>, sans s'en éloigner cependant beaucoup.

En somme, la courbe qui donne le taux de solubilisation se

Tableau G

B <sub>10</sub>							B <sub>15</sub>							
i	C <sub>S</sub>	C <sub>CO<sub>2</sub></sub>	C <sub>Oxal</sub>	C <sub>ArT</sub>	C <sub>H</sub>	C <sub>ArS</sub>	durée min	C <sub>S</sub>	C <sub>CO<sub>2</sub></sub>	C <sub>Oxal</sub>	C <sub>ArT</sub>	C <sub>H</sub>	C <sub>ArS</sub>	
	60	75,7	24,5	0,9	50,3	12,7	37,6	60	87,5	26,2	1,7	59,6	15,1	44,5
	90	94,2	33,5	2,3	58,4	11,4	47	90	98	34	3,4	60,6	11,9	48,6
	120	97	35,7	3,5	56,8	7,3	49,5	120	100	35,6	4	60,4	9,7	50,7
	150	98	37,9	4,9	55,2	5	50,2	150	100	38	4,6	57,4	7,7	49,7
B <sub>20</sub>							B <sub>26</sub>							
durée min	C <sub>S</sub>	C <sub>CO<sub>2</sub></sub>	C <sub>Oxal</sub>	C <sub>ArT</sub>	C <sub>H</sub>	C <sub>ArS</sub>	durée min	C <sub>S</sub>	C <sub>CO<sub>2</sub></sub>	C <sub>Oxal</sub>	C <sub>ArT</sub>	C <sub>H</sub>	C <sub>ArS</sub>	
60	92	28,2	3,2	60,6	15,9	44,7	45	81	23,8	2,6	54,6	16,4	38,2	
90	100	34	4,3	61,7	12,5	49,2	60	95	32,3	4	58,7	14,5	44,2	
120	100	36,3	4,8	58,9	6,9	52	90	100	37	5,5	55,5	5,7	49,8	
							120	100	39,3	6,2	54,5	2	52,5	
H <sub>35</sub>														
durée min	C <sub>S</sub>	C <sub>CO<sub>2</sub></sub>	C <sub>Oxal</sub>	C <sub>ArT</sub>	C <sub>H</sub>	C <sub>ArS</sub>								
20	62,8	20,1	5,1	37,6	5,5	32,1								
30	79,5	26	6,2	47,3	3,1	40,2								
40	88,3	31,2	8,6	48,6	1,8	46,8								
60	100	34	13	43		43								

redresse d'autant plus que l'indice de matières volatiles est plus élevé. Pour une houille maigre la solubilisation totale du carbone est longue à atteindre dans les conditions opératoires considérées ici ( $260^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{O}_2}$ : 30 kg/cm<sup>2</sup>, soude 4 N); pour la houille demi-grasse B<sub>15</sub>, elle demande environ 100 minutes; pour la houille grasse B<sub>20</sub>, 65 minutes suffisent; pour la houille de La Houve la solubilisation est complète en moins de 50 minutes.

Il n'est peut-être pas inutile de comparer le temps nécessaire à la mise en solution dans les mêmes conditions ( $260^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{O}_2}$ : 30 kg/cm<sup>2</sup>, soude 4 N) d'un même pourcentage du carbone contenu dans la houille suivant l'indice de matières volatiles ou les teneurs en oxygène ou en carbone sur houille sèche et sans cendres déduites de l'analyse élémentaire. Le graphique 12 donne précisément les temps nécessaires à la mise en solution de 80 % du carbone de la houille mise en expérience en fonction de l'indice de matières volatiles.

De même le graphique 13 montre comment varie le temps nécessaire à la solubilisation de 80 % du carbone contenu dans la houille soumise à l'expérience en fonction des teneurs en carbone ou oxygène sur houille pure et sèche déduites de l'analyse élémentaire.

II) Etude des rendements en différents produits, en particulier en produits aromatiques.

L'allure générale des courbes construites d'après le Tableau G (page 33) pour représenter la variation des rendements en différents produits tout au long de l'oxydation, est, pour tous les charbons essayés, conforme au graphique 4 relatif au charbon de La Houve.

Le graphique 14 représente le rendement en carbone aromatique total des cinq charbons en fonction de la durée de l'oxydation. Le

temps nécessaire pour atteindre les rendements maxima diminue ; lorsqu'on passe du charbon 3/4 gras au charbon de La Houve, alors que la valeur du maximum croît légèrement lorsqu'on passe du charbon maigre au 3/4 gras, puis diminue notablement quand l'indice de matières volatiles devient élevé. Conclusions analogues en ce qui concerne le carbone aromatique soluble, mais la valeur du maximum est moins sensible à la nature du charbon.

Le graphique 15, qui représente sur une courbe, en fonction de l'indice de matières volatiles, les rendements maxima en carbone aromatique total, et sur l'autre les rendements maxima en carbone aromatique soluble, étant entendu que la durée de l'oxydation qui conduit à ces rendements maxima varie comme il est indiqué plus haut, met mieux en évidence la nature du charbon.

### III) CONCLUSIONS.

Le fait que nos essais comparatifs sur différents charbons ont tous été conduits dans les mêmes conditions de température (260°C), de pression (30 kg/cm<sup>2</sup>), de nature et de concentration initiale de la base (soude 4 N), nous empêche de tirer des conclusions générales sur l'influence de la nature du charbon sur la marche de l'oxydation.

Il ressort de ce qu'on a vu plus haut, en particulier les graphiques 13 et 14 qu'à 260°C sous 30 kg/cm<sup>2</sup>, le charbon de La Houve permet d'obtenir en moins de temps que les autres la solubilisation totale et les rendements maxima en carbone aromatique total et carbone aromatique soluble; mais c'est aux dépens de la valeur de ces maxima puisque les charbons B<sub>15</sub> et B<sub>20</sub> permettent de les dépasser, à condition toutefois, de consentir à une durée



Deuxième Partie

---

ANALYSE ET DOSAGE DES PRODUITS DE L'OXYDATION

---

## CHAPITRE I

### TRAITEMENT DES LIQUEURS ALCALINES

Après refroidissement complet, on ouvre l'autoclave et l'on siphonne le liquide alcalin plus ou moins boueux, auquel on ajoute les eaux de lavage de l'autoclave. On sépare et lave à l'eau distillée par décantation, puis sur bûchner les matières minérales et le charbon non solubilisé. Tous les filtrats sont réunis et complétés à deux litres : c'est la liqueur L.

#### I°) Dosage du carbone restant $C_R$ .

Dans le cas où le résidu recueilli sur bûchner renferme du charbon, on procède à un lavage à l'eau légèrement chlorhydrique, sèche à l'étuve à 105°C pendant au moins une heure et dose le carbone soit à l'aide de l'analyseur Goutal, soit, lorsque le résidu est pauvre en charbon, par combustion à la grille.

#### II°) Dosage du $CO_2$ .

La couleur du filtrat interdisant l'emploi des réactifs colorés, nous avons dosé le  $CO_2$  volumétriquement d'après la méthode suivante dérivée de celle de Lunge et Ruttener.

L'appareil consiste en un ballon de 50 cm<sup>3</sup>, destiné à recevoir la prise d'essai, surmonté d'une ampoule à brome pour l'introduction de l'acide, et d'un tube à dégagement semi-capillaire relié à une burette de Bunte de 100 cm<sup>3</sup>. Le principe du mode opératoire est évident. La prise d'essai était toujours de 5 cm<sup>3</sup>; le volume de  $CO_2$  dégagé était alors compris entre 10 et 50 cm<sup>3</sup>. L'addition de

l'acide doit être lente au début pour éviter les mousses; dès qu'il y a excès d'acide le contenu du ballon se trouble par suite de la floculation des acides humiques. Une fois l'addition d'acide terminée on porte le contenu du petit ballon à ébullition pour chasser la totalité du CO<sub>2</sub> dans la burette; on laisse celle-ci reprendre la température ambiante et on dose par la méthode classique le CO<sub>2</sub> qu'elle contient.

Soit n cm<sub>3</sub> le volume, ramené aux conditions normales de température et de pression, du CO<sub>2</sub> recueilli dans la burette. Le poids du carbone de la prise d'essai passé à l'état de CO<sub>2</sub> est :

$$q = \frac{n \times 12 \times 2000}{22.400 \times 5}$$

Soit p grammes le poids de houille soumise à l'oxydation, et c % la teneur en carbone de cette houille. Le pourcentage C<sub>CO<sub>2</sub></sub> du carbone de la houille soumise à l'oxydation passé à l'état de gaz carbonique est :

$$C_{CO_2} = \frac{30.000 n}{14 pc} \%$$

### III°) Dosage de l'acide oxalique.

Principe : On précipite l'acide oxalique à l'état d'oxalate de calcium en milieu tamponné par le mélange acide formique-formiate de sodium; l'oxalate ainsi séparé est dosé par le permanganate de potassium.

La difficulté de ce dosage réside dans la nécessité de provoquer la précipitation à l'état de sel insoluble de tout l'acide oxalique et de lui seul bien qu'on ait affaire à une liqueur contenant en solution un assez grand nombre d'acides organiques. Les

milieux classiques pour la précipitation de l'oxalate de calcium sont le milieu ammoniacal et le milieu acétique (32). Dans notre cas le tampon acétique et le tampon formique attirèrent particulièrement notre attention. Des essais effectués avec de l'acide oxalique RP en vue de vérifier la solubilité de l'oxalate de calcium dans ces tampons nous montrèrent que les dosages effectués en présence d'acide formique donnaient des résultats légèrement par défaut. Mais comme à l'époque à laquelle nous avions à mettre au point le dosage de l'acide oxalique nous ne savions pas grand'chose des autres sels contenus dans la liqueur à traiter, nous avons préféré le tampon formique afin d'être plus certain qu'aucun autre sel de calcium ne précipiterait en même temps que l'oxalate. En réalité le tampon acétique aurait été suffisant.

Mode opératoire : Une prise d'essai de 20 cm<sub>3</sub> de liqueur L est acidifiée par un léger excès d'acide chlorhydrique; on chauffe pour flocculer les acides humiques, on filtre, rince le filtre, et ajoute les eaux de lavage au filtrat, qu'on ramène à neutralité en présence de phénol-phtaléine; puis on ajoute un léger excès d'une solution de chlorure de calcium qui provoque une précipitation. On dissout le précipité ainsi formé par addition d'un volume connu, d'acide chlorhydrique de titre connu, et on ajoute une solution de formiate de sodium de titre connu en quantité telle qu'avec l'acide chlorhydrique précédent on forme le tampon HCOOH/HCOONa; cela provoque la précipitation de l'acide oxalique à l'état de sel de calcium. Si le précipité d'oxalate de calcium est fortement coloré, on le purifie par double précipitation. On achève par la méthode classique au permanganate de potassium en milieu sulfurique.

Soit  $q$  le poids d'acide oxalique ainsi dosé.

Calcul : Ce dosage fournit le poids  $\frac{8000}{20} q = 100 q$  grammes d'acide oxalique contenu dans la prise d'essai de  $p$  grammes d'une houille renfermant  $c$  % de carbone. Le pourcentage de carbone de cette houille passé à l'état d'acide oxalique est :

$$C_{\text{Oxal}} = 100 q \times \frac{24}{90} \times \frac{100}{pc} = \frac{8000}{3 pc} q$$

Tous nos essais ont été faits en double et pour plusieurs d'entre eux nous avons vérifié, par pesée du précipité sec et par pesée de son résidu de calcination, qu'il s'agissait bien d'oxalate de calcium, et que le dosage gravimétrique donnait bien le même résultat que le permanganate de potassium.

#### IV°) Dosage des acides humiques.

Principe : On traite la liqueur par un excès d'acide; ce qui floccule constitue les acides humiques, que l'on sépare par filtration. Comme ce sont des corps adsorbants (53), seule l'électrodialyse aurait permis d'obtenir des produits purs, nous n'avons cependant pas jugé utile d'avoir recours à cette technique.

Mode opératoire : Tous les dosages ont été faits en double. La prise d'essai, constituée par 200 ou 250 cm<sup>3</sup> de liqueur L, est acidifiée par l'acide chlorhydrique en léger excès; on chauffe pour mieux flocculer les acides humiques qui se présentent sous forme de grumeaux marron. On filtre sur papier. Le précipité recueilli est dissous par une solution de soude diluée et tiède. On évite de mettre un trop grand excès de soude pour ne pas augmenter

---

(33) H.H. Lowry.- Chemistry of Coal Utilization, X, I, 351.

la teneur en chlorure de sodium lors de la seconde précipitation. On reprécipite (1) par un léger excès d'acide chlorhydrique, et filtre sur filtre taré (les creusets en verre fritté se colmatent trop facilement) en terminant par un lavage avec de l'eau légèrement chlorhydrique. On sèche à l'étuve à 105°C pendant une heure; les acides humiques se présentent alors sous forme d'une laque noire. On pèse de nouveau le filtre. On a ainsi le poids h grammes des acides humiques contenus dans la prise d'essai.

Nous avons dosé à la grille le carbone contenu dans les acides humiques formés au cours de plusieurs oxydations à l'autoclave, et nous avons toujours trouvé que ces acides contiennent environ 60 % de leur poids en carbone. Aussi avons-nous admis une fois pour toutes pour l'établissement du bilan du carbone que cet élément représente 60 % du poids des acides humiques. Même si l'erreur relative ainsi faite sur  $C_H$  (carbone des acides humiques) est notable, l'erreur relative sur  $C_{ArS}$  (carbone des acides aromatiques solubles) calculé en retranchant  $C_H$  de  $C_{ArT}$  (carbone aromatique total) reste faible car, sauf pour des opérations de très courte durée,  $C_H$  est beaucoup plus petit que  $C_{ArT}$ .

Ceci posé, le poids de carbone, contenu sous forme d'acides humiques dans le volume  $v$  cm<sup>3</sup> de liqueur L prélevé pour ce dosage est 0,6 h gramme. On en déduit facilement que  $C_H$ , rapport exprimé en % du carbone des acides humiques au carbone total des p grammes de la houille à c % de carbone soumis à l'oxydation est :

$$c \% = 0,6 h \times \frac{2000}{v} \times \frac{10.000}{pc} = \frac{12 \times 10^6 h}{vpc}$$

---

(1) La double précipitation est indispensable en raison des propriétés adsorbantes des acides humiques.

V°) Dosage des acides gras.

Le dosage des acides gras (formique, acétique et acides gras supérieurs) formés au cours de l'oxydation de la houille doit se faire sur la totalité des liqueurs alcalines extraites de l'autoclave, car les rendements en ces corps sont extrêmement faibles.

Mode opératoire : Le contenu de l'autoclave est filtré, le résidu grossièrement lavé et le filtrat additionné d'un excès d'acide sulfurique. On filtre de nouveau pour éliminer les acides humiques flocculés, et l'on soumet la liqueur claire à un entraînement à la vapeur d'eau. Le condensat contient la totalité des acides gras entraînés formés au cours de l'oxydation. La présence d'acide formique y est révélée, en particulier, par les propriétés réductrices et la formation facile du formiate d'éthyle. L'acide acétique est mis en évidence par son odeur, et par la formation d'acétate d'amyle, après addition d'alcool amylique. C'est lui qui semble être le plus abondant.

Les acides gras supérieurs n'ont fait l'objet d'aucune recherche; l'odeur du condensat ne laisse cependant aucun doute sur leur présence.

On dose alcalimétriquement l'acidité totale du condensat. Il nous a semblé logique et suffisamment exact d'évaluer cette acidité en acide acétique, terme moyen. Le carbone correspondant ne représente jamais plus de 3 % du carbone contenu initialement dans la houille soumise à l'oxydation.

VI°) Extraction des acides aromatiques en milieu aqueux légèrement acide.

Pour la récupération des acides aromatiques solubles, nous

avons utilisé deux méthodes : la première consistait à évaporer à sec sous pression réduite la solution chlorhydrique débarrassée des acides humiques, et à séparer les produits organiques des sels minéraux par dissolution fractionnée; la seconde consistait à faire une extraction continue avec un solvant convenable de la liqueur L acidifiée.

Mode opératoire : Première méthode.- L'évaporation à sec de la solution L acidifiée puis débarrassée des acides humiques laisse un magma contenant non seulement les produits d'oxydation du charbon, mais encore le chlorure de sodium correspondant à la totalité de la soude introduite dans l'autoclave. Pour éliminer la plus grande partie de ce dernier on reprend le résidu de l'évaporation par de l'alcool éthylique à 96° qui dissout toute la partie organique et seulement une petite quantité de NaCl; on filtre et évapore la solution alcoolique : on a ainsi une résine blonde R peu chargée en NaCl, et très hygroscopique. Nous avons cherché à l'obtenir sèche et exempte de NaCl. Il n'est pas sûr qu'un chauffage modéré la déshydrate complètement; un chauffage plus énergique risque de l'altérer. On la traite donc par une quantité modérée d'un mélange d'alcool éthylique à 96° (ou, mieux, d'alcool absolu) et de benzène: la totalité des composés organiques et une partie du NaCl passent en solution; le reste du NaCl subsiste à l'état solide; on filtre et on évapore le filtrat sous vide; on recommence deux ou trois fois. On arrive alors, sans avoir risqué de provoquer une décomposition quelconque, à une résine R sèche et intégralement soluble dans l'alcool absolu, donc exempte de NaCl; ce mode d'extraction est très efficace, mais trop laborieux pour être applicable à de grandes quantités de produit.



CHAPITRE II

-----

ETUDE DES PRODUITS AROMATIQUES SOLUBLES DANS L'EAU ACIDULEE

Nous avons vu au Chapitre précédent (paragraphe VI, pages 43-45) comment on peut extraire en totalité et à peu près à l'état pur les acides aromatiques solubles en milieu aqueux légèrement acide formé par oxydation du charbon à l'autoclave.

La complexité de la "résine" ainsi obtenue rend son analyse particulièrement longue et difficile, et c'est assurément là le problème le plus ardu que nous ayons rencontré au cours de nos recherches. Sans être parvenu à faire l'analyse complète, qui aurait nécessité la mise en oeuvre de moyens très divers, nous sommes néanmoins arrivés à extraire et caractériser plusieurs constituants importants.

Pour la mise au point des méthodes, il était prudent de disposer d'un échantillon suffisamment important : nous avons donc réuni tous les produits aromatiques solubles provenant de plusieurs oxydations de la houille de La Houve. Le poids de "résine" ainsi obtenue était d'environ 500 g. Cela ne tarda pas à se révéler insuffisant, et comme nos moyens de production étaient fort restreints, nous avons fait appel aux Houillères Nationales du Bassin du Nord et du Pas-de-Calais qui ont bien voulu préparer pour nous dans un autoclave de 6 litres, 58 litres de liqueur alcaline provenant de l'oxydation de 6, 250 kg d'une houille de Bruay. Nous tenons à

leur renouveler ici nos très sincères remerciements.

Cette houille de Bruay dont l'analyse est donnée ci-dessous

Charbon de Bruay

Cendres % sur sec	Mat. Vol. % sur sec à 1050°	C % sur sec	H % sur sec	O % sur sec
6,25	35,60	77,5	4,85	8,2

a d'abord été préoxydée par l'air chaud à 150°C pour faciliter son attaque par l'oxygène à l'autoclave, attaque qui a eu lieu à 250°C et sous une pression totale allant de 90 à 100 kg/cm<sub>2</sub>, correspondant à une pression propre d'oxygène de l'ordre de 60 kg/cm<sub>2</sub>. Des 58 litres de liqueur alcaline, nous avons obtenu par extraction par l'éthylméthylcétone après acidification environ 2,500 kg de "résine".

I°) Propriétés générales de la résine.

Le mélange des produits aromatiques solubles en milieu aqueux légèrement acide, se présente, après séchage sous vide sulfurique, sous forme d'une résine spongieuse hygroscopique de couleur jaune ou orange, facilement soluble dans l'eau et les solvants oxygénés, en particulier dans les alcools, l'acétone et l'éthylméthylcétone; par contre elle est insoluble dans les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques usuels.

Un dosage acidimétrique à la soude en présence de phénolphtaléine effectué avec de la résine pure (exempte de sels minéraux)

et sèche, montre que 1 g. de résine est neutralisé par 0,010 à 0,011 molécule de soude. Si, en se basant sur les travaux de certains auteurs (34) qui ont étudié des produits analogues aux nôtres, on admet que la masse moléculaire moyenne de la résine est de 260, on conclut que celle-ci se comporte à la neutralisation comme un corps dont la molécule posséderait en moyenne un peu moins de 3 fonctions acides.

Chauffée sous une pression d'un à quelques millimètres de mercure, la résine se décompose sans qu'il y ait fusion nette, et dégage des vapeurs qui se condensent sous forme d'un produit filiforme blanc très peu abondant dont l'odeur nauséabonde indique la présence de composés azotés ou sulfurés.

#### II°) Essais d'estérification (sur la résine de La Houve).

La résine semblant, d'après les premiers essais (on verra cependant qu'il n'en est rien), rebelle à un fractionnement par distillation, nous avons cherché à transformer les acides qui, très probablement, en constituent la majeure partie, sinon la totalité en éthers-sels qui bouillent en général plus bas que l'acide correspondant.

Il était normal de chercher à faire les esters méthyliques car  $\text{CH}_3\text{OH}$  est en général plus réactif que ses homologues, et donne des esters plus faciles à distiller ou à faire cristalliser. Nos premiers échecs nous ont conduit à essayer l'estérification par les alcools lourds; nous l'avons réussie, au moins en grande partie, et cela nous a amené à essayer cette fois avec succès un nouveau mode de préparation des esters méthyliques.

---

(34) Nathan Berman, H.C. Howard.- Analytical Chemistry, 1949, 41, 1200.

A) Préparation d'esters à la pression atmosphérique.

a) - Esters méthyliques.

α) Par action du méthanol. quelques dizaines de grammes de résine sèche sont dissous dans dix fois leur poids de méthanol anhydre rectifié sur sodium. Dans ce liquide on dissout une quantité variable d'acide chlorhydrique gazeux anhydre destiné à catalyser la réaction. On installe un réfrigérant à reflux communiquant avec l'atmosphère par un tube à chlorure de calcium. On porte et maintient à l'ébullition pendant quelques heures ou quelques jours, après quoi on chasse le méthanol par distillation; il reste une résine qu'on a reconnue être identique au produit de départ.

L'estérification à 68°C, température normale d'ébullition du méthanol, a donc échoué, ou n'a porté que sur très peu de matière, même en partant de produits rigoureusement anhydre, en faisant varier la masse d'acide chlorhydrique catalyseur, et en prenant les précautions voulues pour que l'eau qui se serait formée soit périodiquement éliminée (évaporation à sec sous vide et remplacement du méthanol).

β) Par action du sulfate diméthylque. La résine est dissoute dans l'eau additionnée de soude; on ajoute le sulfate de méthyle et chauffe à reflux. (35).

Nous avons essayé plusieurs fois ce mode d'estérification, mais il ne nous a pas donné satisfaction.

γ) Par le diazométhane. Le diazométhane, préparé juste au moment d'être utilisé à partir de la nitrosométhylurée suivant le mode opératoire décrit dans "SYNTHÈSES ORGANIQUES" (volume II, page 276), est introduit dans une solution alcoolique de résine

---

(35) H. Meyer.- Analyse et détermination de la constitution des composés organiques, II, 743.

refroidie dans la glace. La réaction doit se produire toute seule, et doit porter sur la totalité des fonctions acides quelle que soit, leur force.

Un premier essai, tenté sur une petite quantité de résine, nous laissa espérer un succès; mais un second, portant sur une plus grande quantité (15 g) de résine, donna lieu à une violente explosion, qui nous fit renoncer à la méthode au diazométhane.

δ) Par l'oxalate de méthyle. Nous avons essayé cette méthode bien que son succès fut à priori assez incertain. En fait elle n'a rien donné.

Devant l'échec des essais de méthylation à pression atmosphérique nous avons essayé l'éthylation.

b) Esters éthyliques.

α) Par l'alcool éthylique. Comme nous partons d'alcool à 96° nous ajoutons à la solution alcoolique de résine acidifiée par de l'acide chlorhydrique anhydre environ son volume de benzène. Le tout est porté à l'ébullition dans un ballon surmonté d'une colonne de Vigreux; les vapeurs qui se dégagent (azéotrope eau-alcool-benzène tant qu'il y a de l'eau) sont condensées; le liquide ainsi obtenu est décanté, et seule la fraction légère est renvoyée dans le ballon (36): ainsi l'eau contenue dans l'alcool à 96° initial et celle à provenir de l'estérification éventuelle s'éliminent facilement. Mais neuf heures d'ébullition n'ont pratiquement donné aucune estérification.

β) Par le sulfate neutre d'éthyle. Plusieurs essais sans résultat nous conduisirent à abandonner cette méthode, et à nous tourner vers l'alcool butylique.

c) Esters butyliques.

La résine est soluble dans l'alcool butylique normal. Une solution de 35 g de résine (séchée sous vide) dans 200 g d'alcool additionnée d'acide chlorhydrique gazeux anhydre est mise à bouillir au réfrigérant à reflux pendant 18 heures. On évapore alors sous vide aussi loin que possible, le résidu est remis en solution dans l'alcool butylique, on ajoute de l'acide chlorhydrique gazeux et on fait bouillir encore 18 heures au réfrigérant à reflux. On évapore sous pression réduite; il reste une huile visqueuse insoluble dans l'eau mais soluble, à la différence de la résine de départ, dans le benzène, le toluène, le xylène, facilement saponifiable à chaud avec régénération d'alcool butylique.

Un dosage rapide a montré que 80 % de l'acidité de la résine de départ s'était estérifiée. Malheureusement les esters butyliques sont eux-mêmes difficiles à séparer : ils sont indistillables autrement que sous un vide assez poussé, et ils sont trop visqueux pour qu'une cristallisation fractionnée (si toutefois il existe des esters solides) ait quelques chances de se produire.

Nous avons donc cherché d'autres esters.

d) Esters cyclohexaniques.

La résine est dissoute dans environ 10 fois son poids de cyclohexanol; bien que ce ne soit pas absolument nécessaire on ajoute une trace d'acide chlorhydrique gazeux anhydre; on adapte au ballon une colonne à rectifier dont on maintient la tête à 95°C environ, afin de ne laisser s'échapper que l'azéotrope eau-cyclohexanol (en réalité, il se produit, à cause de la fragilité du cyclohexanol, quelques réactions parasites sur lesquelles il n'y a

pas lieu d'insister ici). Après cinq à six heures d'ébullition on évapore à sec sous pression réduite; il reste une masse visqueuse analogue aux esters butyliques constituée par les esters cyclohexaniques de la résine. Un dosage d'acidité résiduelle montre que l'estérification s'est faite ici avec un rendement de près de 100 % mais la séparation des esters cyclohexaniques pose le même problème que celle des esters butyliques.

#### Conclusions relatives aux essais précédents d'estérification.

L'estérification à la température normale d'ébullition de l'alcool utilisé a échoué avec des alcools bouillant bas, et réussi avec des alcools bouillant haut. Ceci fait penser qu'un alcool léger, en principe plus réactif, doit donner des esters à condition d'opérer à plus haute température, donc sous pression. L'emploi d'un tube scellé ou d'un autoclave a pourtant l'inconvénient de limiter le rendement de l'estérification qui est une réaction équilibrée; mais c'était pour nous sans grande importance.

Nous étions arrivé à cette conclusion, et nous avons déjà commencé nos essais d'estérification sous pression, quand parut dans la revue "Fuel, a Journal of Fuel Science" une étude de Berman et Howard (37), sur l'estérification sous pression des acides qu'ils avaient obtenus par oxydation de charbon Pocahontas N° 3 à l'autoclave. Néanmoins comme nos expériences étaient en route, et comme le matériau de départ et les conditions opératoires étaient différentes, nous avons poursuivi nos essais, qui ont confirmé ceux de Berman et Howard.

---

(37) Berman, Howard - Fuel, A Journal of Fuel Science, 1950, 29, 109.

## B) Préparation d'esters sous pression.

On opère dans l'autoclave Prolabo qui sert à l'oxydation du charbon, mais ici, comme aucune agitation n'est nécessaire, l'autoclave est maintenu en position verticale, et la solution de résine est mise dans un tube de verre; on opère sans catalyseur (l'emploi d'HCl aurait pu ici, donner lieu à des corrosions ou à des réactions secondaires plus ou moins nuisibles). Après fermeture on purge l'autoclave de l'air qu'il contient en effectuant un balayage à l'azote; ceci afin d'éviter tout risque d'explosion. Le produit de la réaction est filtré (il se dépose un peu de sels minéraux:  $\text{ClNa}$  ou  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  si la résine n'a pas été complètement débarrassée de ces impuretés), puis évaporé à sec: on a ainsi les esters souillés éventuellement de résine non estérifiée.

### a) Esters méthyliques.

On dissout la résine dans au moins dix fois son poids d'alcool méthylique à 99°5, et on porte à la température désirée pendant six à sept heures.

Les deux premiers essais, effectués à 175 et 170°C, nous permirent de constater la disparition de près de 80 % de l'acidité de départ; mais nous avons aussi remarqué la formation de  $\text{CO}_2$  provenant sans doute d'une décarboxylation partielle de la résine.

Le troisième essai a été fait à 100°C. Un chauffage de six heures encadré par des périodes de mise en température et de refroidissement très longues permit d'estérifier 50 % de la résine mise en oeuvre.

Le quatrième essai, de même durée que le troisième a été fait à 80°C; l'estérification n'a porté que sur 25 % de la résine mise

en oeuvre, ce qui confirme bien l'action de la température.

Devant ces résultats nous avons décidé, pour arriver à une estérification totale tout en évitant une décarboxylation appréciable, d'opérer à une température assez basse, environ 120°C, mais l'estérification était alors faite plusieurs fois, en renouvelant l'alcool après chaque opération.

#### b) Esters éthyliques.

On dissout la résine dans dix fois son poids d'alcool absolu; on n'ajoute aucun catalyseur, on maintient la température de 160°C pendant six à sept heures. Après refroidissement on retire de l'autoclave un liquide contenant en suspension une petite quantité de sels minéraux (la résine de départ n'étant pas complètement débarrassée de ces impuretés). Le liquide filtré et évaporé sous vide donne une masse pâteuse. Le rendement de l'estérification approche de 60 %.

#### Conclusions relatives aux esters méthyliques ou éthyliques.

Alors que les essais de méthylation ou d'éthylation de la résine dissoute dans l'alcool méthylique ou éthylique à sa température normale d'ébullition échouent, l'estérification se produit à 150-160°C sous pression, mais n'est encore que partielle après six ou sept heures; comme elle est arrêtée par l'établissement d'un équilibre, il faut, pour l'obtenir plus complète, éliminer l'eau formée en renouvelant l'alcool. L'emploi d'une température supérieure à 160°C semble à proscrire à cause des dangers de décarboxylation.

#### III°) Essais de fractionnement des esters par distillation sous très basse pression.

Nous avons vu plus haut que nous avons réussi à transformer

environ 80 % de la résine en esters butyliques. Pour essayer de fractionner ces derniers, nous avons monté un appareil permettant de les distiller sous une pression de l'ordre de 0,1 millimètre de mercure: un ballon à distiller communique avec une allonge énergiquement refroidie, connectée d'autre part à un piège maintenu à  $-80^{\circ}\text{C}$  suivie d'une trompe de Langmuir et d'une pompe à palettes.

Distillés dans ces conditions jusqu'à  $185^{\circ}\text{C}$  (température fournie par un thermomètre en contact avec la surface du liquide), 35 g d'esters butyliques ont donné, en dehors d'une petite quantité d'alcool butylique, qu'il a été facile d'éliminer, 20 g d'un condensat huileux légèrement rouge, visqueux, soluble dans l'éther, l'alcool, le benzène, assez facilement saponifiable à chaud. Il semble que le dégagement des vapeurs soit continu, mais particulièrement abondant dans certains intervalles de températures. Le chauffage a été arrêté à  $190^{\circ}\text{C}$  car à ce moment des décompositions ont semblé s'amorcer.

L'appareil précédent ne permettait pas d'abaisser la pression autant que nous l'aurions voulu, ni de renouveler convenablement la surface d'évaporation. Nous avons donc construit un autre appareil, tout en verre, dérivé de celui de Raoul et Meunier, dans lequel le produit à distiller est réparti en couche mince à l'intérieur d'un cylindre horizontal dans l'axe duquel se trouve un tube servant de réfrigérant; il permettait de traiter jusqu'à 100 g de résine. La pression au cours de la distillation reste encore de quelques centièmes de millimètres de mercure, mais la condensation des vapeurs et la collecte du condensat se font dans de meilleures conditions.

On a ainsi distillé des esters éthyliques qui ont donné :

environ 10-12 % de distillat léger constitué surtout par de l'eau et de l'alcool éthylique,

55 % d'huile visqueuse dont une grande partie est passée vers 120-130°C,

33 % de résidu non distillable avant 300°C, température de début de décomposition.

Il semble que l'adoption d'un dispositif et d'un mode opératoire un peu différents aurait permis de recueillir, par condensation des vapeurs passant vers le début, une petite quantité d'un produit facilement cristallisable.

#### Conclusions.

Les essais de distillation précédents montrent la possibilité d'un fractionnement intéressant, par distillation sous vide très poussé des esters méthyliques, éthyliques ou butyliques. Toutefois les appareils utilisés jusqu'ici ne conviennent pas parfaitement, et on peut penser qu'un appareil de distillation moléculaire à cône tournant nous aurait permis d'obtenir de bien meilleurs résultats.

#### IV) Sublimation de la résine sous très basse pression.

Après avoir constaté les possibilités de fractionnement des éthers-sels, nous avons voulu essayer la distillation (ou la sublimation) directe de la résine sous très faible pression.

Nous avons donc construit un appareil en verre dérivant du précédent, de dimensions un peu plus grandes, et surtout plus maniables grâce aux rodages sphériques S et S' et au caoutchouc AB (fig.)

### Conduite de l'essai.

50 à 70 g de résine séchée sous vide sulfurique sont broyés et malaxés avec une centaine de grammes de silice en poudre afin de diminuer la formation de cloques lors de la distillation. Cette mixture est introduite dans l'ampoule du sublimateur dans laquelle elle forme une couche horizontale de 1 cm d'épaisseur. On chasse les produits volatiles retenus par la résine en faisant plonger dans un bain-marie dont on élève progressivement la température l'ampoule légèrement inclinée et reliée à une canalisation de vide préliminaire (un millimètre de mercure). Après cette opération qui dure un ou deux jours, on met l'ampoule en place sur l'appareil ci-dessus et on adapte sur elle le four F. On fait alors le vide à l'aide de la pompe à palettes à deux étages et de la Langmuir, et on élève la température par paliers. La pression est appréciée par le vacuscope à mercure V tant qu'elle dépasse 0,05 millimètre de mercure, et au delà par un tube de Plücker p. La température est connue approximativement par le thermomètre T placé entre l'ampoule et le four.

### Résultats.

Nous avons effectué deux essais sous une pression de l'ordre du centième de millimètre de mercure. Le condensat apparaissait toujours sur le réfrigérant maintenu vers 18°C sous forme d'un solide, tandis que la résine gardait l'aspect d'une cire; nous opérions donc une véritable sublimation. Périodiquement nous cessions le chauffage, rétablissions la pression atmosphérique dans l'appareil, détachions l'ampoule, et récoltions tout ce qui s'était déposé sur le réfrigérant. Puis nous remettions l'ampoule en place, et recommençons une distillation en chauffant davantage.

Le premier essai a porté sur 68 g de résine sensiblement sèche, dont 0,8 g constitué essentiellement par de l'éthyl-méthylcétone, ont été recueillis dans le piège à -80°C. Le poids de produit recueilli sur le réfrigérant pendant deux à trois jours après que l'ampoule eut été portée à 65, 85, 115°C etc... est donné dans le Tableau ci-dessous :

T°C atteinte au moment du prélèvement	Poids du condensat en g.	Aspect du condensat à -118°C	Référence
65	0,6	aiguilles soyeuses	Fraction I
85	0,8	longues aiguilles	" II
115	9,1	cristaux recouverts d'une substance cireuse	" III
130	6,8	croûte jaune	" IV
150	8,9	" "	" V
170	3,6	" "	" VI
220	2,5	" "	" VII

L'essai a été arrêté à 220°C la résine commençant alors à se décomposer. Il avait duré une vingtaine de jours, et le poids de condensat représente 48 % du poids de la résine supposée exempte des produits retrouvés dans le piège à -80°C.

Le second essai a été mené de la même façon que le précédent jusqu'à 130°C, mais à partir de ce moment nous avons maintenu la température fixe à 130°C, et recueilli le sublimat tous les deux jours jusqu'à ce que la vitesse de sublimation devint trop lente. Cette sublimation, qui a duré plus de quinze jours, nous a fourni

des corps moins colorés que précédemment; le rendement en condensat solide fut de 40 %, calculé sur résine exempte des produits recueillis dans le piège à -80°C.

V) Analyse du sublimat.

Ier Essai

A la suite des résultats de la sublimation, nous avons cru préférable de tenter l'analyse de la résine sur le sublimat lui-même déjà bien fractionné, plutôt que sur les éthers-sels. Nous indiquons ci-dessous les caractères et, dans la mesure du possible, la composition de chaque fraction du sublimat.

Tout au début de la sublimation il se dépose en très petite quantité près du rodage S des aiguilles blanches, soyeuses que nous avons reconnues être de l'acide benzoïque.

Fraction I : non identifiée (probablement mélange d'acide benzoïque, d'anhydride phtalique et de produits nauséabonds).

Fraction II : longues aiguilles d'anhydride phtalique identifié par :

- le point de fusion 128°C qui reste le même quand on additionne la substance d'anhydride phtalique,
- l'obtention de phénol-phtaléine,
- l'obtention de phtalimide : T.F. 332°C.

Fraction III et suivantes : les autres fractions, dont la couleur jaune est d'autant plus foncée que la température nécessaire à leur sublimation était plus élevée, sont toutes hygroscopiques. Nous soupçonnions bien que leur coloration et leur hygroscopicité étaient dues à de petites quantités d'un corps qui, de plus, gênait tout fractionnement plus précis. Après plusieurs essais nous avons constaté qu'un produit jaune pouvait être extrait de chaque fraction

grâce à sa solubilité relativement grande dans l'eau et surtout dans l'éther; ce corps jaune est également soluble dans l'alcool, l'acétone et beaucoup moins dans le benzène. Ceci nous a permis de purifier chaque fraction en la traitant, suivant le cas, par de petites quantités d'eau ou d'éther ajoutée goutte à goutte, et en procédant à une centrifugation qui sépare une poudre blanche d'une liqueur orange.

a) Fraction III: Cette fraction étant jaune très clair nous n'avons pas jugé utile de lui faire subir le traitement préliminaire ci-dessus.

Pour éliminer l'anhydride phtalique éventuellement présent, nous avons soumis la fraction III à une extraction au Soxhlet par du benzène. Après trois heures le benzène ne dissolvait pratiquement plus rien, le quart de la fraction en poids étant déjà passé en solution. L'évaporation de la solution benzénique a donné un produit que nous avons reconnu être en majeure partie de l'anhydride phtalique. Le résidu de l'extraction est dissous en totalité par de l'éther pour le séparer de la cartouche, et récupéré en laissant évaporer dans des capsules anti-grimpantes. Le produit ainsi obtenu se présente sous forme d'une poudre blanche P pratiquement insoluble dans l'eau froide et le benzène, facilement soluble dans l'acétone et l'éther; chauffé à 200°C sous vide, il se décompose légèrement, laissant un résidu qui, après purification, donne un produit fondant à 190°C (température non corrigée), et difficilement soluble dans l'acétone : nous verrons plus loin que ce résidu est de l'anhydride hémimellique.

Pour pousser plus avant l'analyse de la poudre P, on l'additionne d'acétone anhydre ajoutée goutte à goutte et en quantité

insuffisante pour dissoudre la totalité de la prise d'essai; après centrifugation, séparation et évaporation de la solution, on obtient un produit qui, mis en suspension dans l'eau où il est insoluble, est neutralisé par de la potasse en présence de phénolphthaleïne : au moment de la neutralisation tout est passé en solution. A partir de cette solution neutre nous avons préparé les sels d'argent, qui nous ont permis de doser le nombre de fonctions acides par molécule, et de préparer les esters méthyliques.

Dosage du nombre de fonctions acides par molécule

0,177 g de sels d'argent, cristallisés sans eau en général, sont dissous dans l'acide nitrique; on dilue par de l'eau distillée et dose l'argent en solution par du sulfocyanure d'ammonium en présence de quelques gouttes d'une solution d'alun de fer et d'ammonium. Nous avons trouvé que le virage s'obtient après addition de 9,93 cm<sup>3</sup> de sulfocyanure d'ammonium N/10.

Or on calcule facilement que le même dosage effectué sur 0,177 g de sels d'argent d'un quelconque des acides benzène tricarboxylique répondant à la formule brute  $C_6H_3(COOAg)_3$  et de poids moléculaire 534, exigerait  $\frac{3 \times 0,177}{534} \times 10.000 = 10$  cm<sup>3</sup> de sulfocyanure d'ammonium N/10. On peut donc légitimement penser que la poudre blanche P est l'un des acides ou un mélange d'acides tricarboxyliques. L'insolubilité dans l'eau et la solubilité dans l'acétone et la mesure du point de fusion après un chauffage dans le vide qui transforme l'acide en anhydride, montrent qu'il s'agit d'acide hémimellique (tricarboxy 1-2-3 benzène). Nous en avons eu confirmation en préparant les esters méthyliques par action de l'iode de méthyle sur le sel d'argent. Après purification, on obtient un produit cristallin fondant à 100-101°C, température de

fusion, selon les tables, de l'hémimellate neutre de méthyle.

b) Fraction IV : La poudre P IV obtenue après purification par l'éther est traitée par une petite quantité d'eau qui est suffisante pour en dissoudre la majeure partie; mais la dissolution totale nécessite une grande quantité d'eau. Ceci nous conduisit à faire une séparation par dissolution fractionnée dans l'eau : pour cela la poudre est additionnée d'eau froide ajoutée goutte à goutte jusqu'à dissolution complète de la fraction soluble. Après centrifugation, on décante et évapore la solution qui laisse une poudre blanche; chauffée dans le vide à 200-220°C celle-ci donne un corps brunâtre qui, après purification, fond à 160-165°C (température non corrigée). Une analyse élémentaire effectuée à la grille sur la partie soluble dans l'eau de la poudre P IV et un dosage par le sulfocyanure de l'argent contenu dans les sels qu'elle nous permit de préparer montrèrent qu'on était en présence d'un acide benzène-tricarboxylique. Nous avons comme précédemment préparé les esters méthyliques qui se présentent ici sous forme d'une huile épaisse se figeant à -13°C.

D'après l'ensemble de ces propriétés nous avons conclu que la fraction de la poudre P IV soluble dans l'eau est de l'acide trimellique (tricarboxy 1-2-4 benzène).

Nous n'avons pas pu analyser la fraction de la poudre P IV difficilement soluble dans l'eau car il n'y<sup>en</sup> avait pas assez; mais il est probable qu'elle est constituée, comme la Fraction III, d'acide hémimellique.

c) Fraction V : Nous avons procédé de la même façon que pour la Fraction IV et avons obtenu les mêmes résultats, à cette différence près que l'insoluble est ici moins important encore. La

fraction V est constituée en grande partie par de l'acide trimellique.

d) Fraction VI : Après purification par l'éther on obtient une poudre blanche P VI sur laquelle des essais de dissolution fractionnée par différents solvants organiques n'ont pas donné de résultats appréciables; toutefois en la traitant par de petites quantités d'eau, nous avons pu la scinder en deux fractions, l'une facilement soluble, et l'autre difficilement soluble, même à chaud. Le produit soluble fond à 215-230°C, alors que l'insoluble se ramollit dès 180°C, se décompose partiellement à partir de 240°C, et n'est qu'à moitié fondu à 290°C.

Une analyse élémentaire de la poudre P VI ainsi qu'un dosage du nombre de fonctions acides par molécule à l'aide des sels d'argent, nous ont montré qu'on était toujours en présence d'acides benzène-tricarboxyliques. D'après les points de fusion et les solubilités dans l'eau, nous sommes porté à considérer cette fraction comme un mélange d'acides trimellique et trimésique (tricarboxy 1-3-5 benzène), ou même de trois isomères benzène-tricarboxylique.

e) Fraction VII : Peu abondante elle contient près de la moitié de son poids d'un corps jaune hygroscopique, d'aspect cireux, qu'on peut extraire à l'éther : il reste alors une poudre P VII. Cette poudre est soluble dans l'eau; l'addition progressive de potasse à la solution aqueuse donne au début un louche qui disparaît à la neutralité; cette observation, rapprochée du résultat du dosage sur les sels d'argent du nombre de fonctions acides par molécule nous conduit à penser qu'il s'agit d'un mélange de tri et tétracarboxybenzène. Malheureusement, disposant de trop peu de produit, nous n'avons pu tenter une séparation.

2<sup>ème</sup> Essai. L'analyse du sublimat du second essai, spécialement le dosage des sels d'argent par le sulfocyanure, nous montra qu'il était constitué d'un mélange de di et tricarboxybenzène. Nous avons pu, en opérant comme ci-dessus par purification à l'éther suivie d'extractions fractionnées, identifier, à côté de petites quantités d'acide benzoïque qui se sublime tout au début, l'anhydride phtalique, l'acide hémimellique, l'acide trimellique, et nous présumons la présence d'acide trimésique.

Conclusions relatives à la composition du sublimat.

Nous avons vu précédemment que le poids du sublimat représentait environ, dans le premier essai 48 % du poids de la résine sèche et exempte de solvant, et dans le second 40 %.

Dans l'un et l'autre cas, le sublimat contient une substance hygroscopique jaune que nous n'avons pas réussi à identifier. Les produits sublimés dont nous avons pu établir la composition avec une bonne certitude représentent environ 70 % du poids du sublimat c'est-à-dire respectivement 35 et 30 % de la résine soumise à la distillation sous vide très poussé. Ces produits sont constitués exclusivement par des acides benzène-polycarboxyliques, savoir :

10 à 20 % de diacides (principalement orthophtalique)

60 à 70 % de triacides (principalement trimellique et hémimellique, présence certaine de trimésique).

5 à 10 % de tétra-acides.

Au total, en partant de 100 g de houille de La Houve ou de Bruay, nous avons, par oxydation à l'autoclave en présence d'une solution de soude, obtenu notamment une quinzaine de grammes d'un mélange d'acides benzène-polycarboxyliques dont près des 2/3 formés d'acide hémimellique et d'acide trimellique. Il est probable qu'une

étude systématique plus poussée des conditions d'oxydation et de traitement des produits d'oxydation permettrait d'atteindre des rendements sensiblement meilleurs.

#### VI) Essais de décarboxylation.

Dans l'espoir de recueillir quelques renseignements sur la structure des chaînes carbonées des corps constituant la résine extraite des produits de l'oxydation de la houille, nous avons préparé à partir de ces résines des sels de Baryum, et tenté leur décarboxylation en nous astreignant à opérer à une température aussi peu élevée que possible pour diminuer les risques de réactions parasites qui auraient rendu trop incertaines l'interprétation des résultats.

Nous avons effectué deux essais portant chacun sur 80 g de sel de baryum de la résine préparée à partir de charbon de Bruay. Ces sels séchés à l'étuve à 110°C, sont broyés et additionnés d'environ 40 g de baryte en poudre. Le mélange est placé dans un tube de verre Pyrex de 150 cm de longueur, dont une extrémité est ouverte, l'autre étant soudée à un tube concentrique de plus petit diamètre s'enfonçant dans le premier d'une vingtaine de centimètres et destiné à recevoir un couple thermo-électrique. Le tout est mis dans un four électrique de 160 cm de longueur, légèrement incliné, permettant d'atteindre 500°C. Nous avons fait monter progressivement la température et avons recueilli d'une part les corps passant en dessous de 300°C, et d'autre part ceux qui passaient au dessus, cette température correspondant au début de carbonisation.

La première fraction est principalement constituée par de l'eau, de l'ammoniac, du benzène, et de la pyridine. La seconde se compose d'une huile orange tenant en suspension des corps solides



## RESUME ET CONCLUSIONS

-----

Nous avons entrepris notre étude dans le triple but :

- 1°) de mettre au point une technique susceptible de transformer la houille, par une oxydation ménagée mais portant cependant sur la totalité, en produits de valeur avec des rendements intéressants;
- 2°) de rechercher systématiquement l'influence sur les résultats de l'oxydation des principaux facteurs dont elle dépend;
- 3°) d'établir aussi complètement que possible la nature des produits ainsi obtenus, et même de les isoler à l'état pur.

Après divers essais nous avons adopté l'oxydation par l'oxygène gazeux sous pression, en autoclave et en présence d'une solution de soude. Elle conduit à la solubilisation totale de la houille en un temps de l'ordre de l'heure quand on opère sous une pression d'oxygène d'une trentaine de kg/cm<sup>2</sup> et vers 240°C.

Une analyse sommaire, selon une méthode que nous avons du mettre au point, a permis de distinguer et même de doser les produits d'oxydation suivants : gaz carbonique, acides gras, acide oxalique, acides humiques, acides solubles dans l'eau légèrement chlorhydrique. Nous avons étudié l'influence sur le rendement en produits de chaque classe, des facteurs suivants qui nous ont semblé les plus importants : nature du charbon, durée de l'oxydation, température, pression propre de l'oxygène, nature et concentration initiale de la base.

Les produits de plus grande valeur sont certainement les acides aromatiques solubles qui, dans les circonstances les plus favorables contiennent 50 % du carbone de la houille soumise à l'oxydation. Il semble que ce rendement puisse, pourvu que l'on adopte les conditions opératoires convenables, être obtenu aussi bien à partir d'une houille maigre qu'avec une houille grasse, une houille d'indice de matières volatiles très élevé comme celle de Bruay, ou un flambant de La Houve.

L'analyse détaillée des produits d'oxydation, constitués à peu près intégralement par des acides, s'est révélée extrêmement difficile.

Dans l'espoir d'arriver à identifier les acides les plus complexes nous avons eu recours à l'estérification par divers alcools et à la décarboxylation, mais les résultats ont été décevants. Par contre, la distillation sous pression extrêmement basse a permis de réaliser d'intéressantes séparations; nous avons recueilli ainsi notamment de l'acide benzoïque, de l'anhydride phtalique, de l'acide hémimellique, de l'acide trimellique, et sans doute aussi un peu d'acide trimésique.

Le tableau ci-dessous énumère les corps que nous avons identifiés parmi les produits d'oxydation de la houille; les nombres mis entre parenthèses à la suite du nom d'un composé donnent l'ordre de grandeur du poids de ce corps obtenu à partir de 100 g de houille.

acide carbonique	(100 g)	
acides aliphatiques	{	acide oxalique (27)
		acide formique
		acide acétique
		acides gras supérieurs
		(3)



TABLE DES MATIERES

Historique ..... I

1<sup>ère</sup> Partie.- ETUDE DE LA SOLUBILISATION DE LA HOUILLE

Chapitre I.- L'OXYDATION DU CHARBON A L'AUTOCLAVE

Appareillage- Marche générale d'une oxydation ..... II

Classification des produits obtenus ..... 14

Chapitre II.- ETUDE DE LA SOLUBILISATION DE LA HOUILLE  
DE LA HOUVE EN FONCTION DE DIFFERENTS FACTEURS 16

A) Taux de solubilisation

Influence de la durée, de la température, de la  
pression propre d'oxygène. Influence de la  
concentration de soude ou de la nature de la base ... 19

B) Etude des rendements en différents produits et en  
particulier en produits aromatiques

Influence de la durée, de la température, de la  
pression propre de l'oxygène, de la concentration  
initiale de la solution de soude, de la nature  
de la base ..... 24

Conclusions ..... 29

CHAPITRE III.- ETUDE COMPARATIVE DE QUELQUES CHARBONS ..... 31

A) Taux de solubilisation ..... 33

B) Etude des rendements en différents produits, en  
particulier en produits aromatiques ..... 34

C) Conclusions ..... 35



SECONDE THESE

PROPOSITION DONNEE

PAR LA FACULTE

LES TECHNIQUES MODERNES

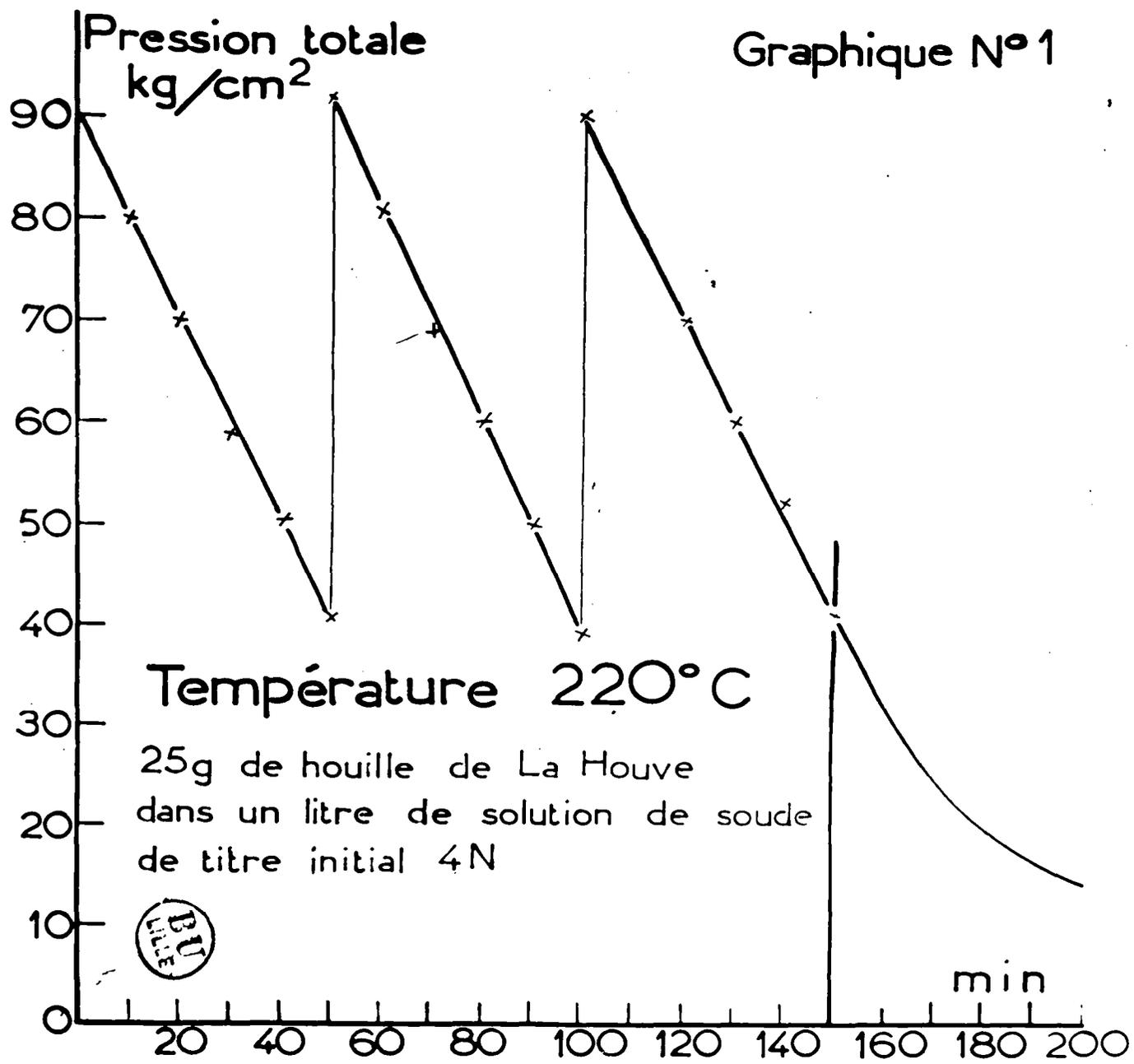
DE PRODUCTION ET D'UTILISATION DES VIDES TRES ELEVES

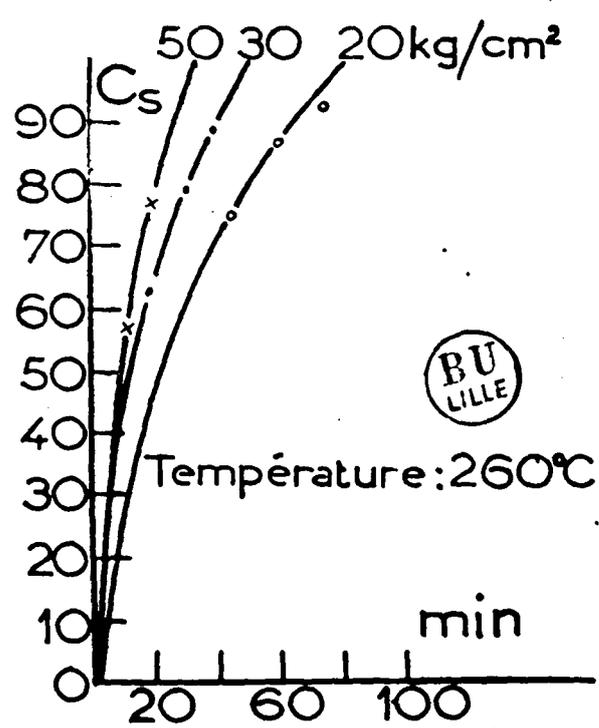
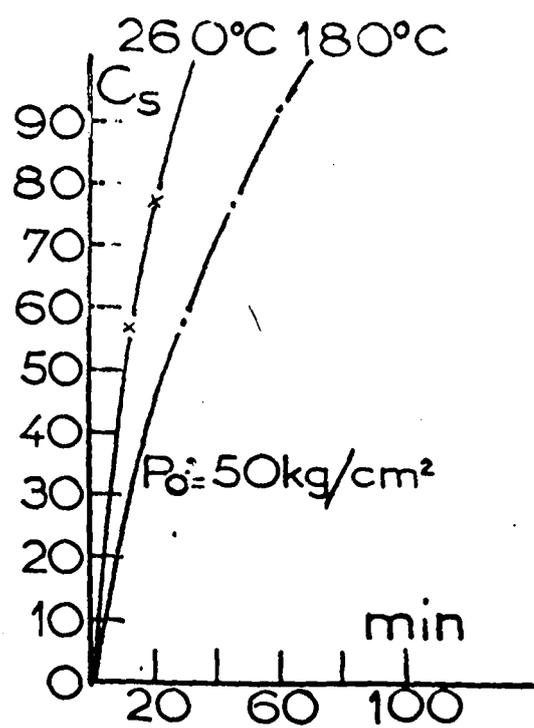
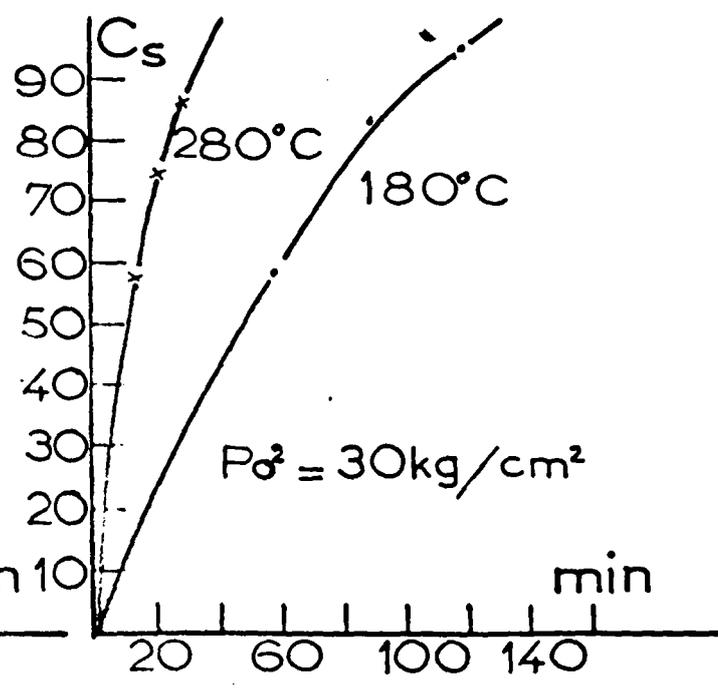
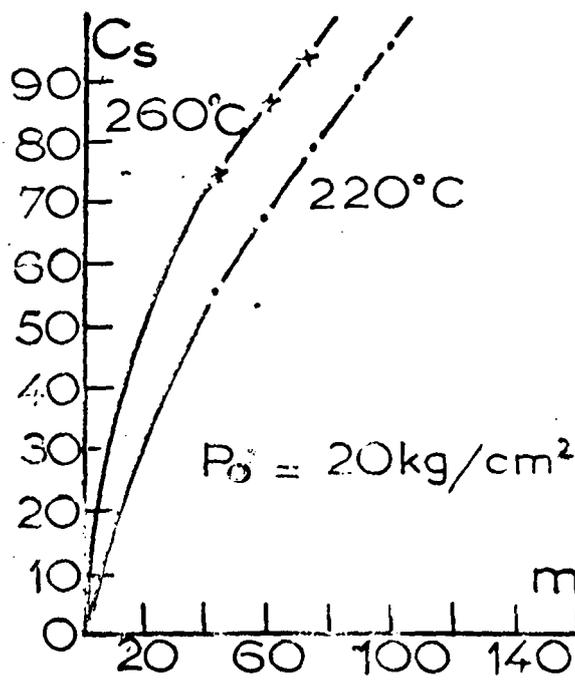
DANS LES RECHERCHES ET L'INDUSTRIE CHIMIQUES

*Vu et permis d'imprimer  
Lille, le 17 juillet 1952  
Le Recteur,*

*Vu et approuve  
Lille, le 15 juillet 1952  
de Boyen,  
H. Lefebvre*

Graphique N°1

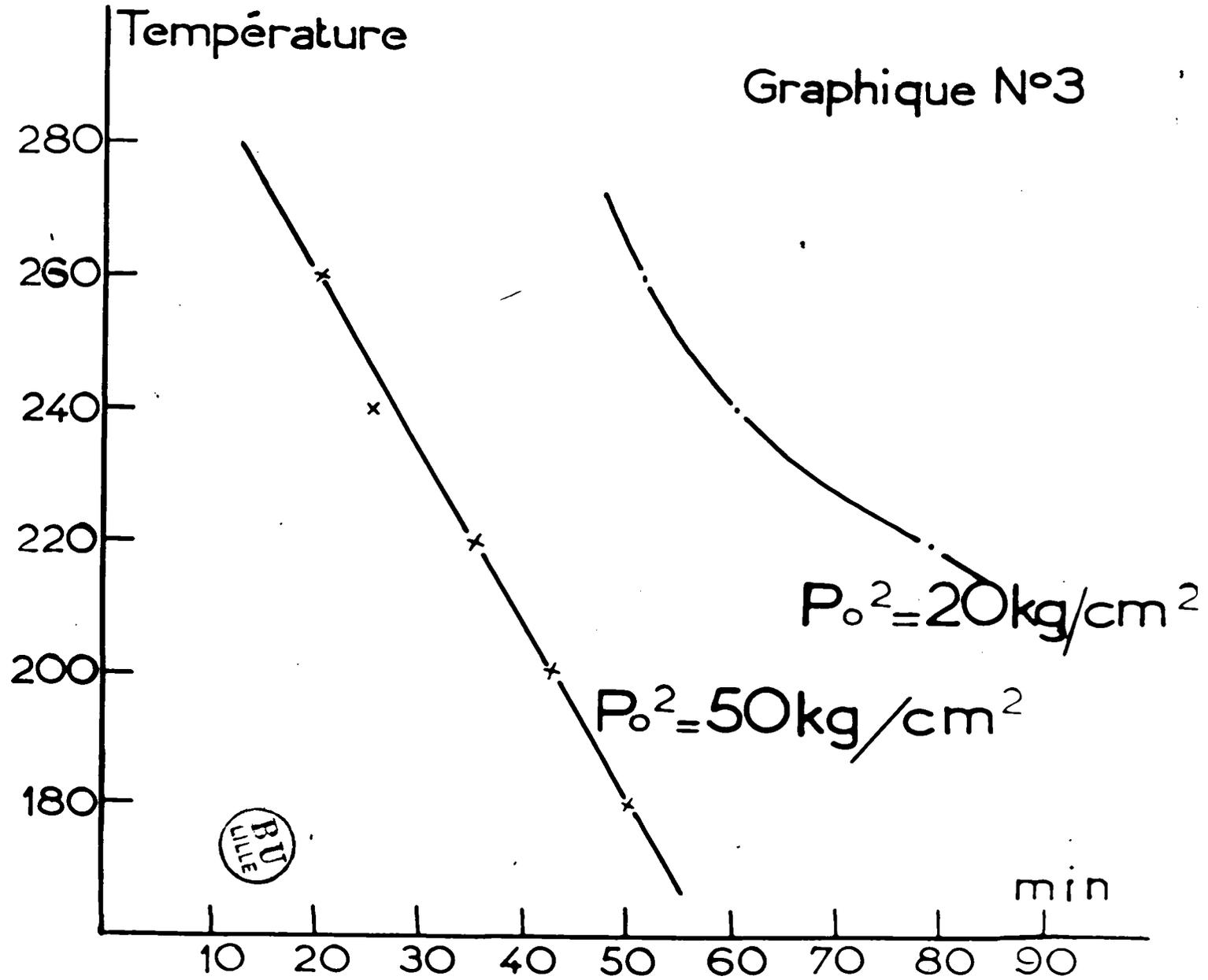


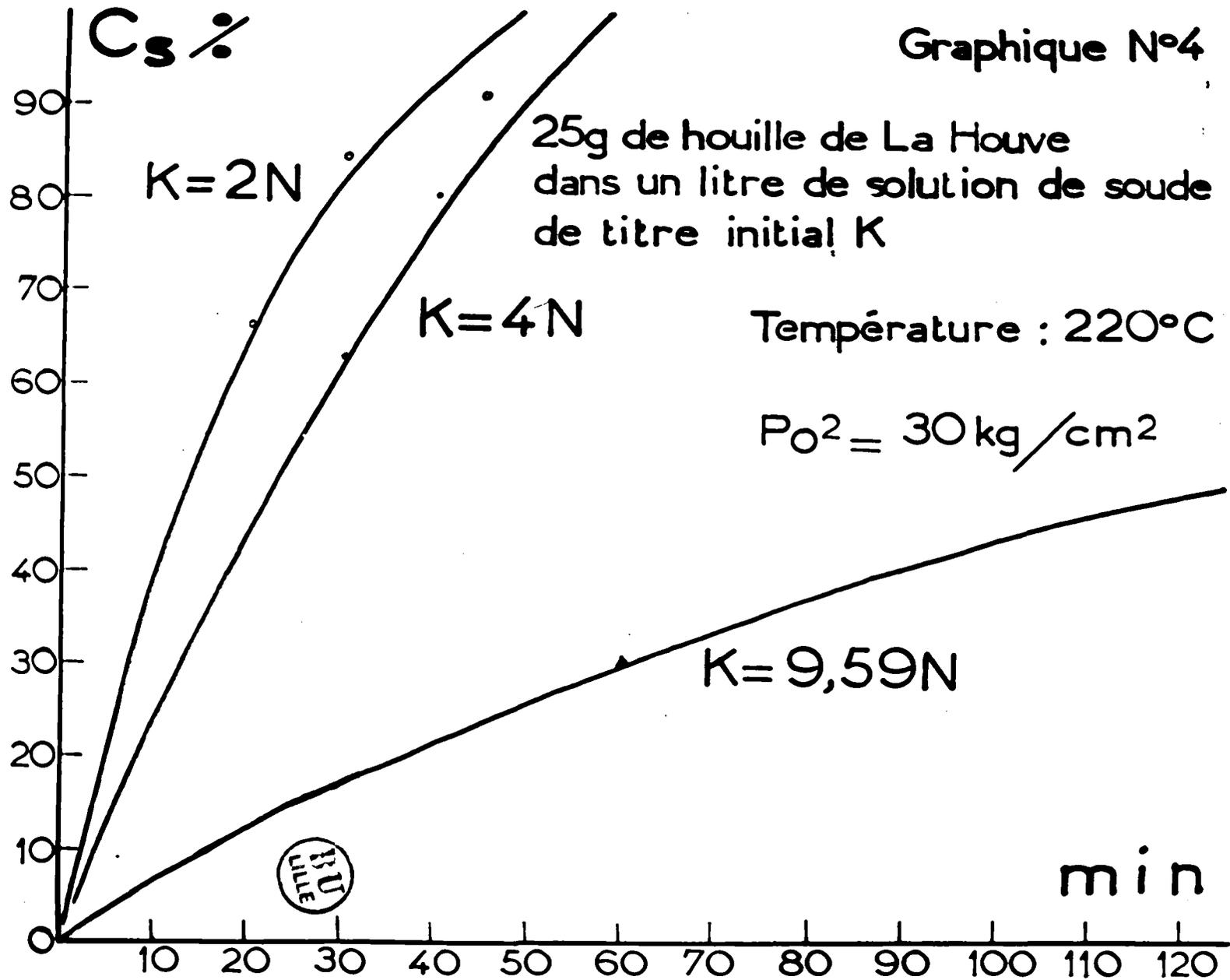


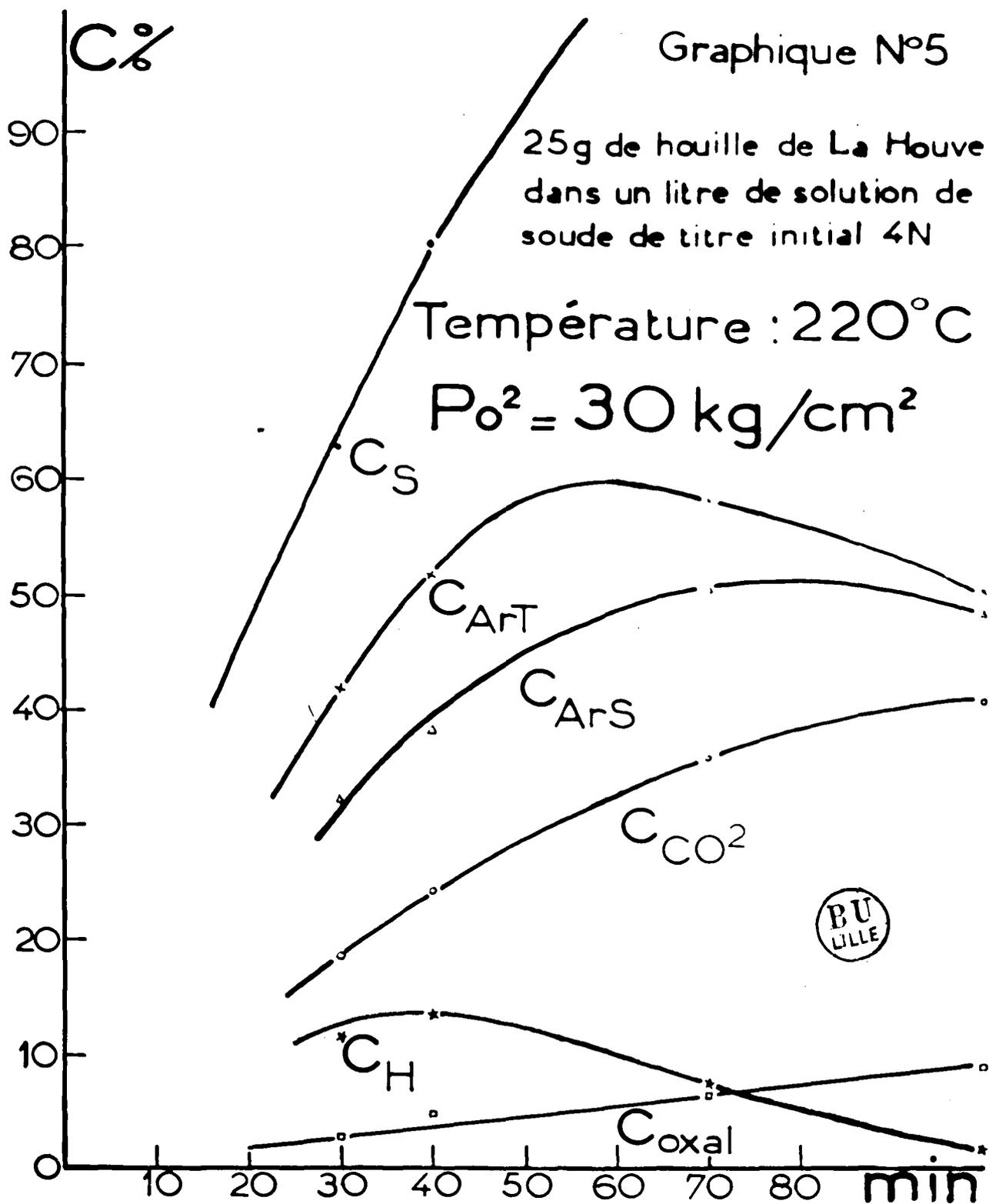
Graphique N°2

Influence de la pression propre d'oxygène

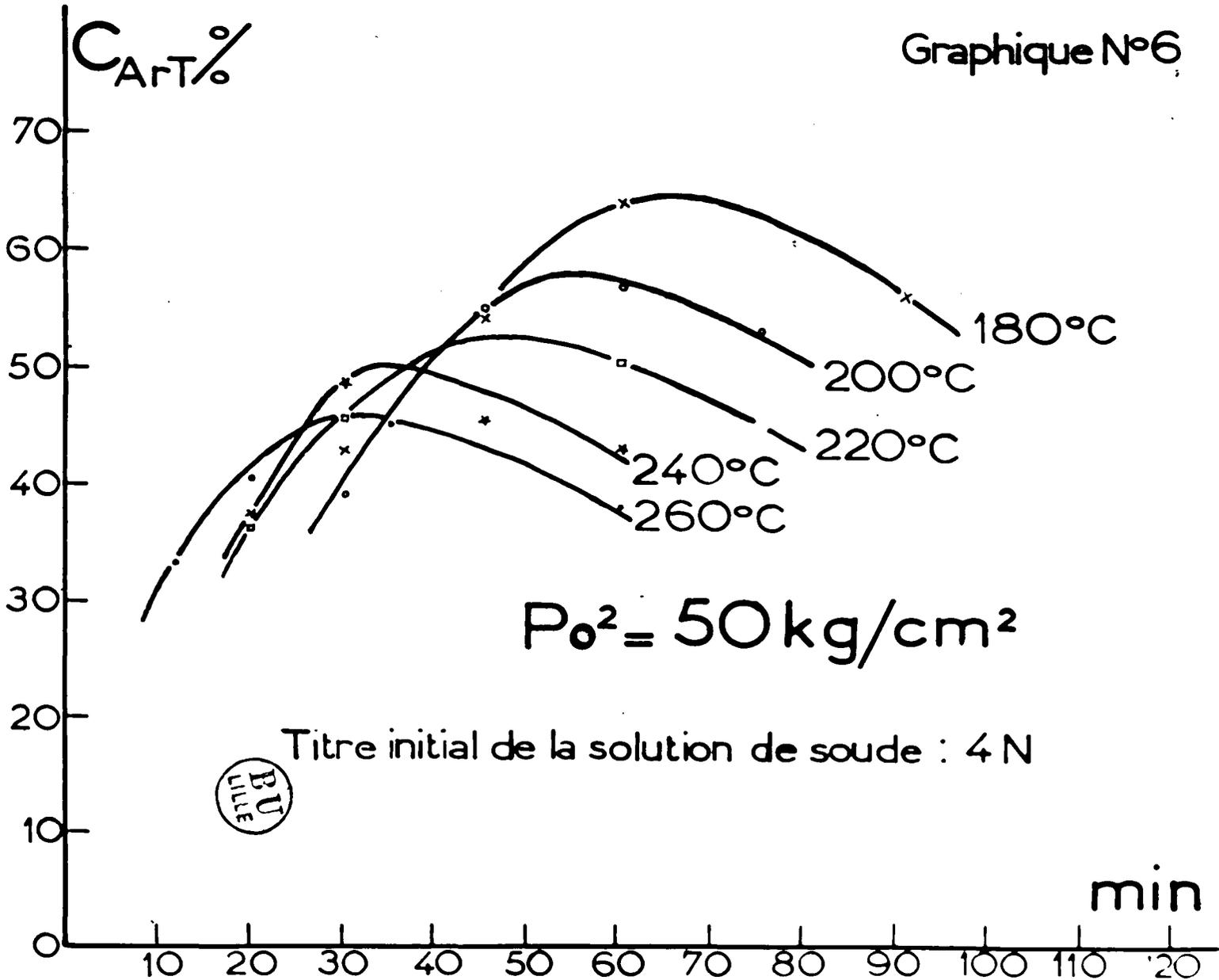
Graphique N°3



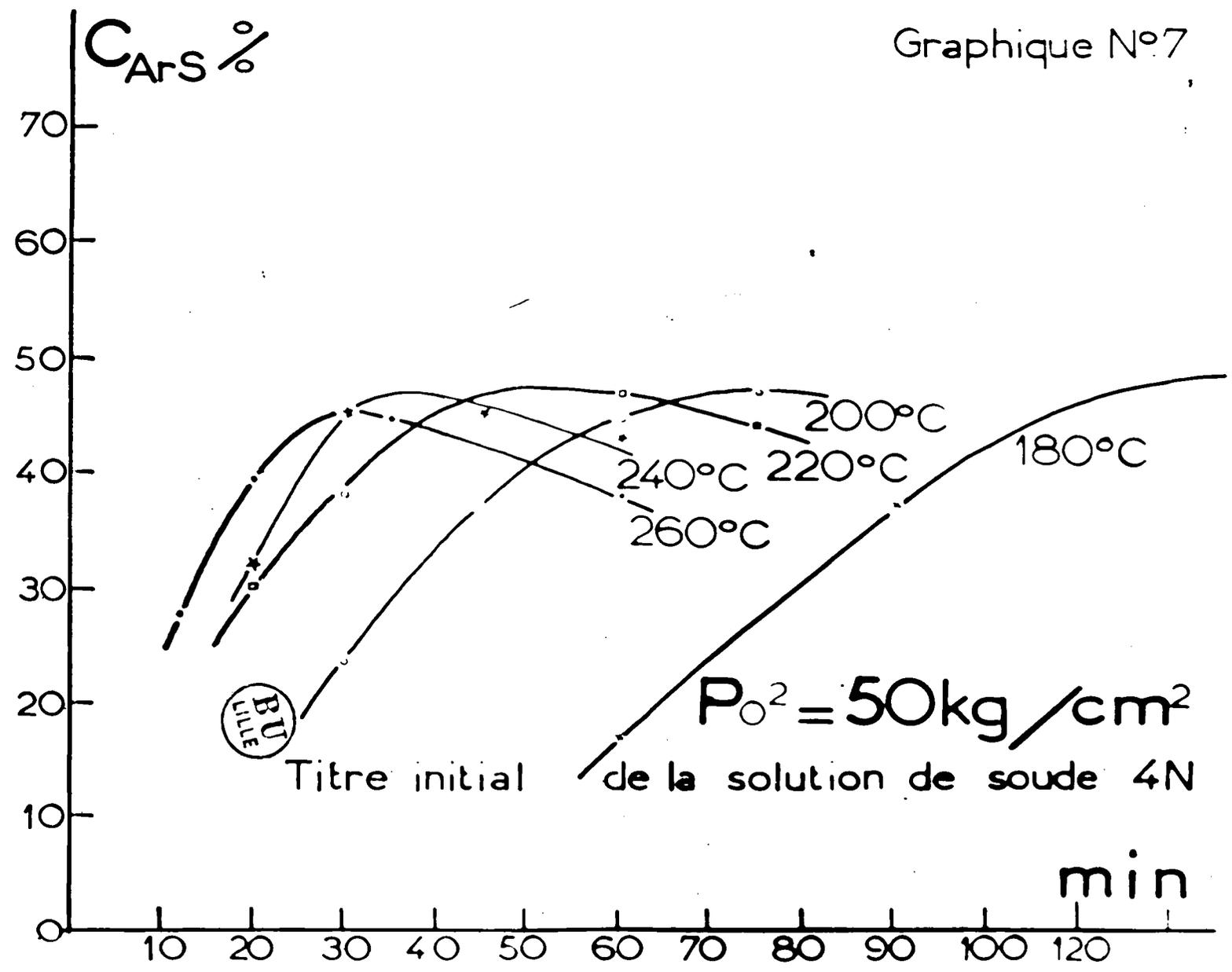




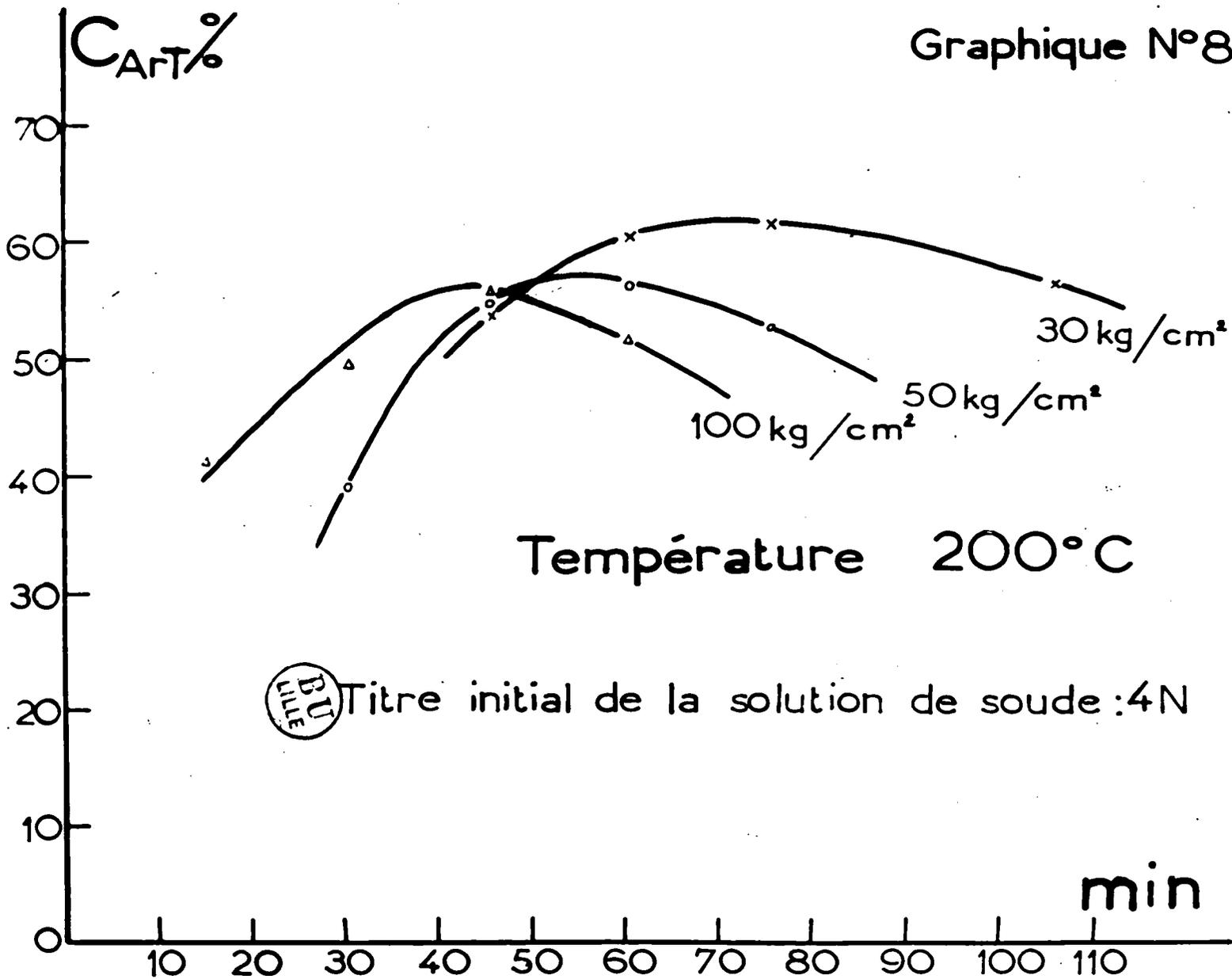
Graphique N°6



Graphique N°7



Graphique N°8

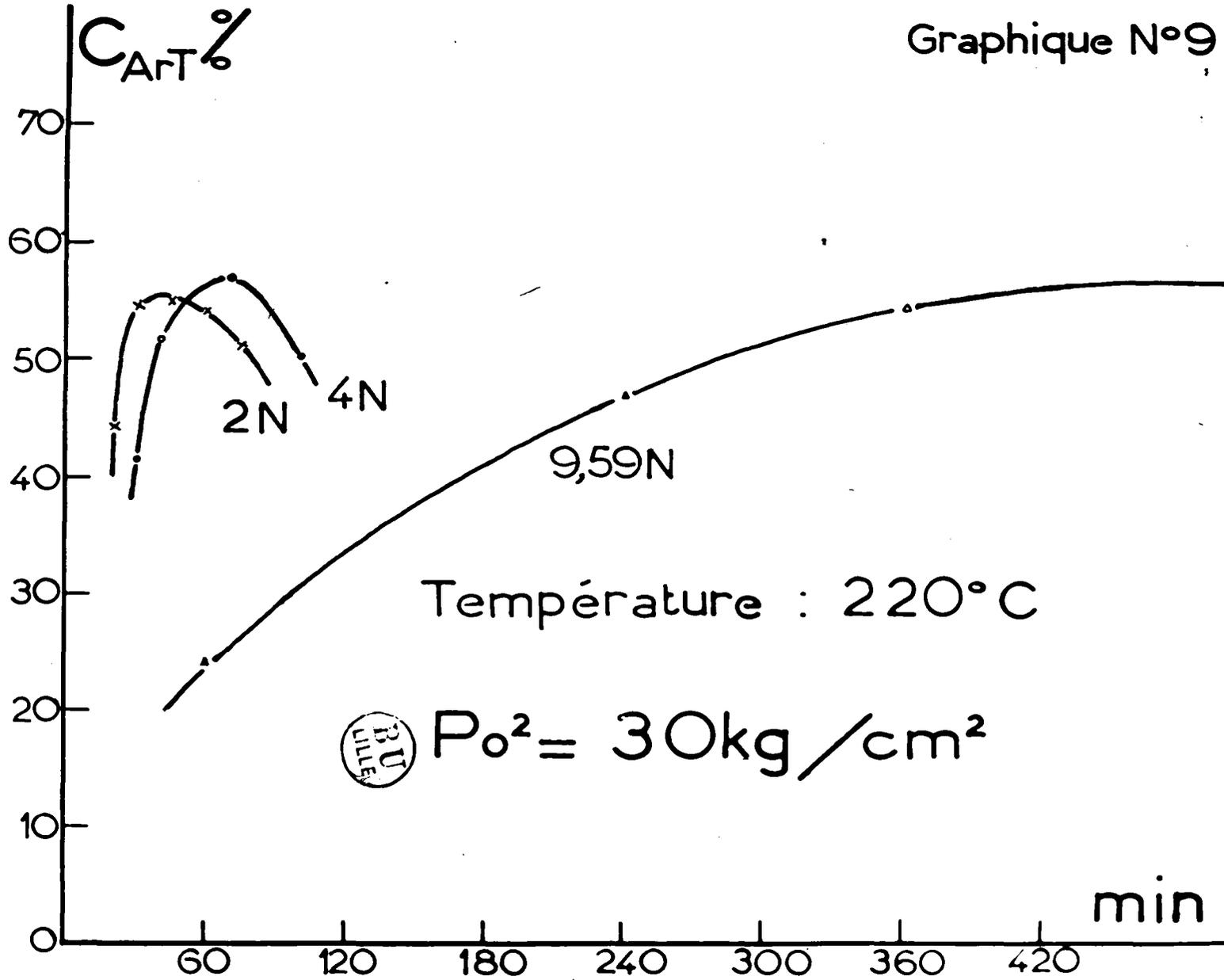


Température 200°C

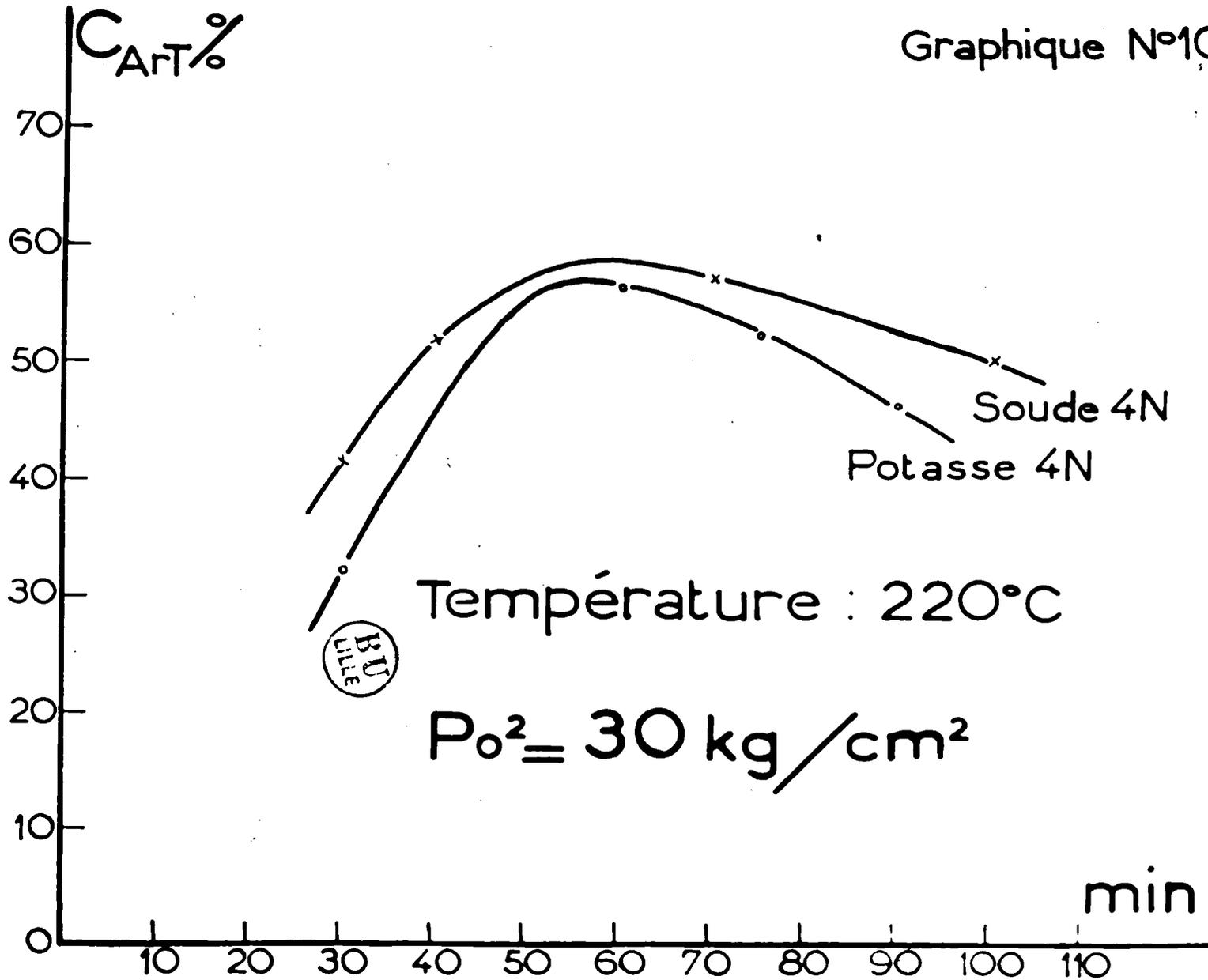
Titre initial de la solution de soude: 4N

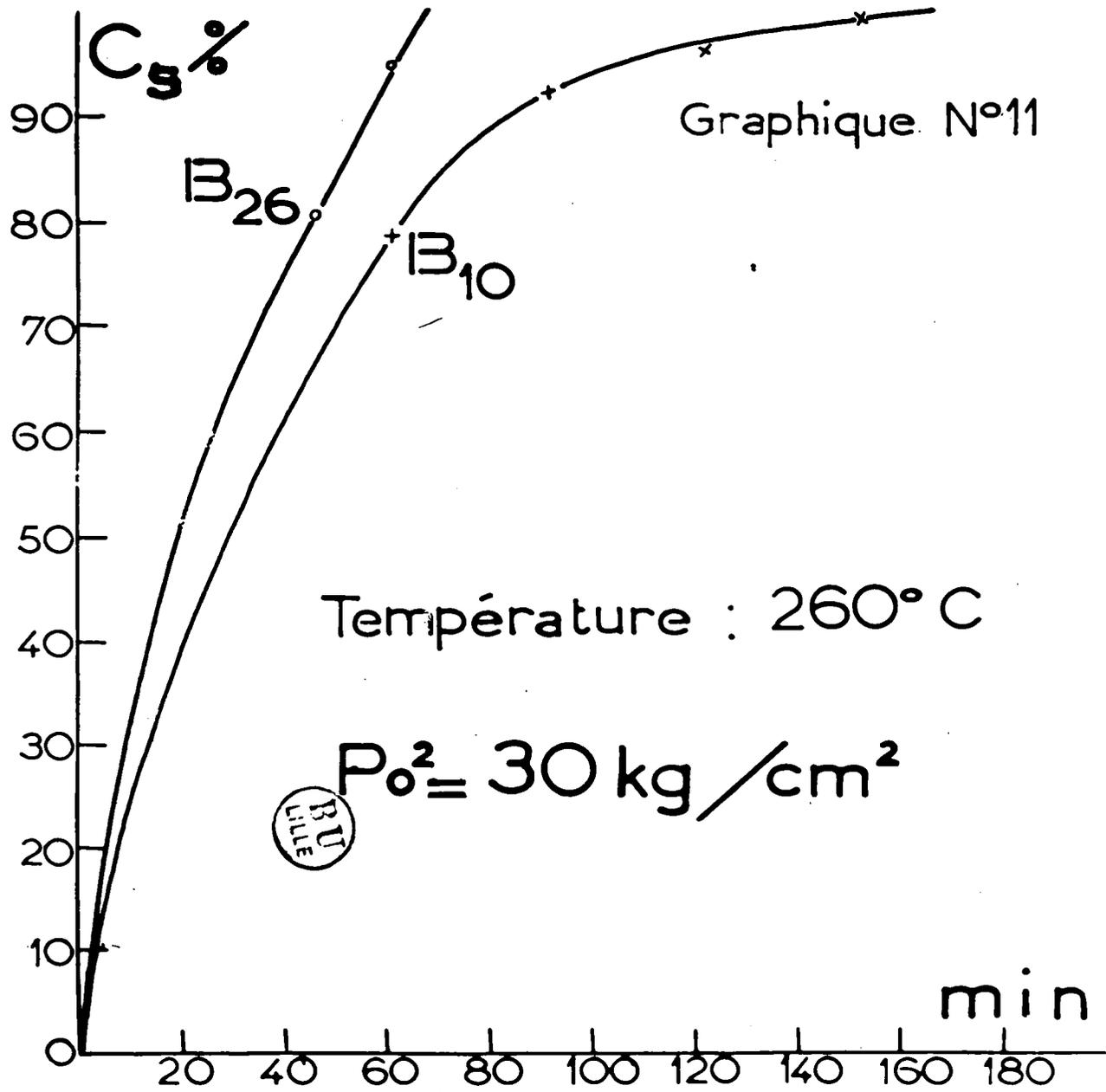


Graphique N°9

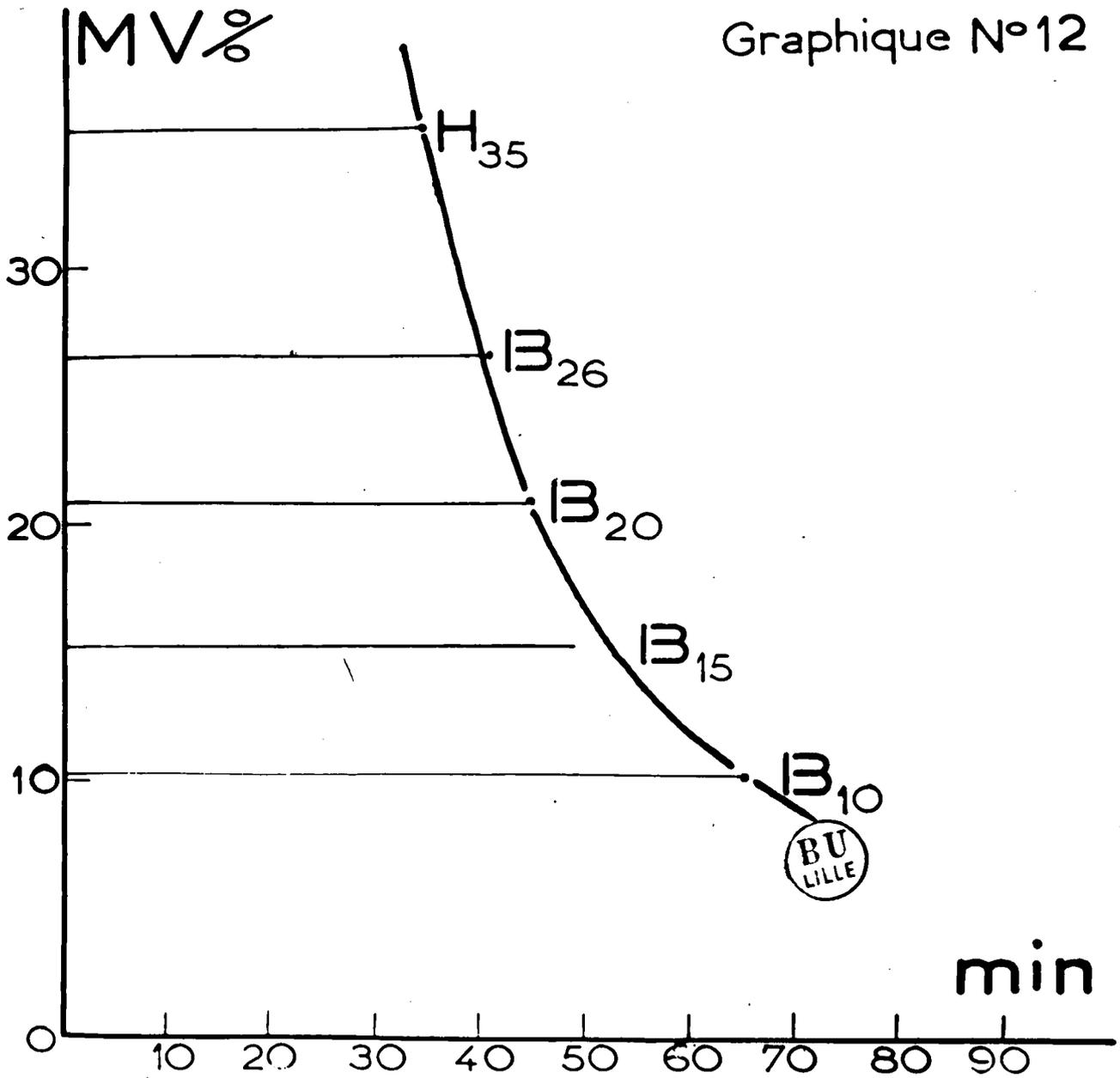


Graphique N°10

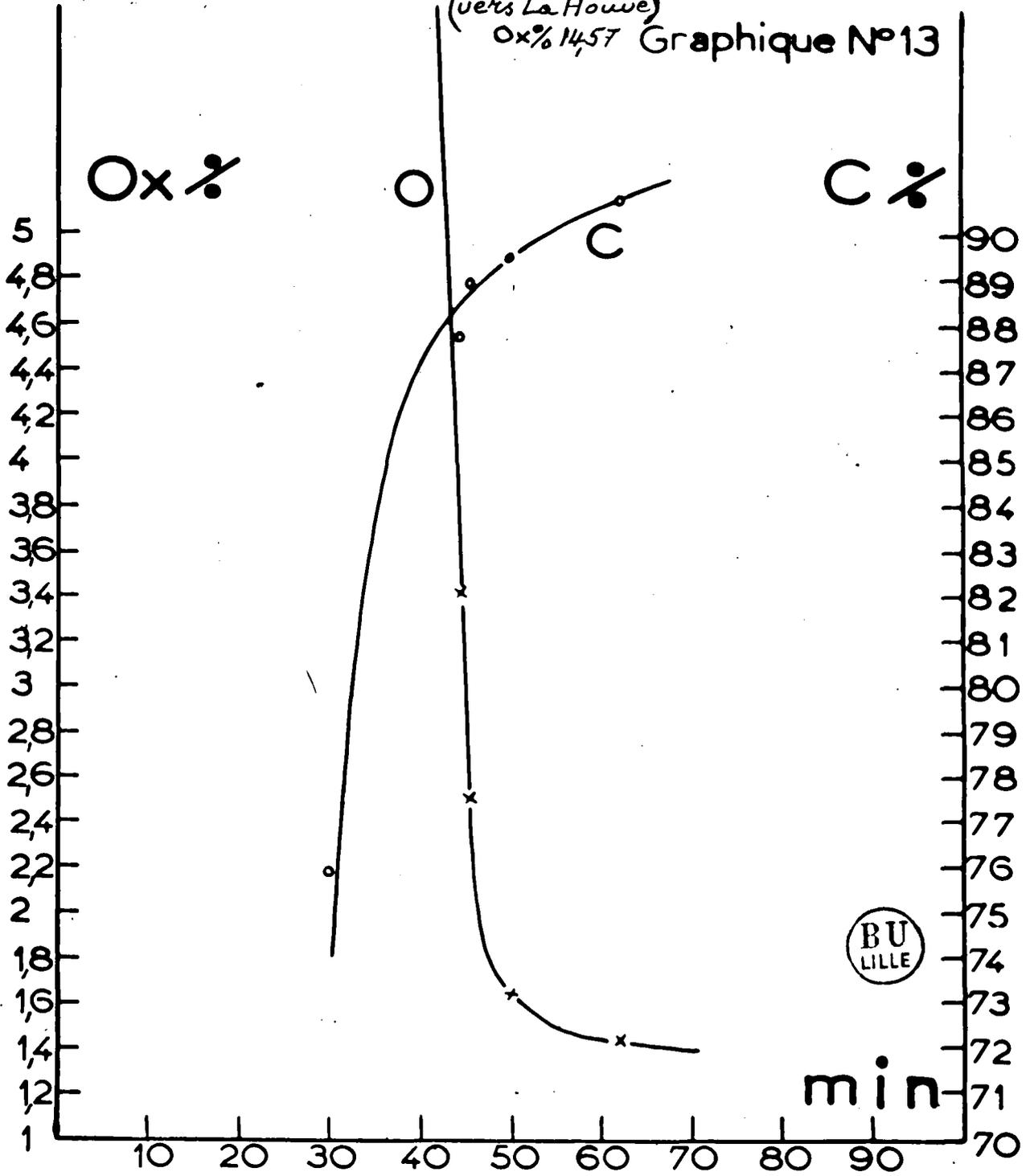




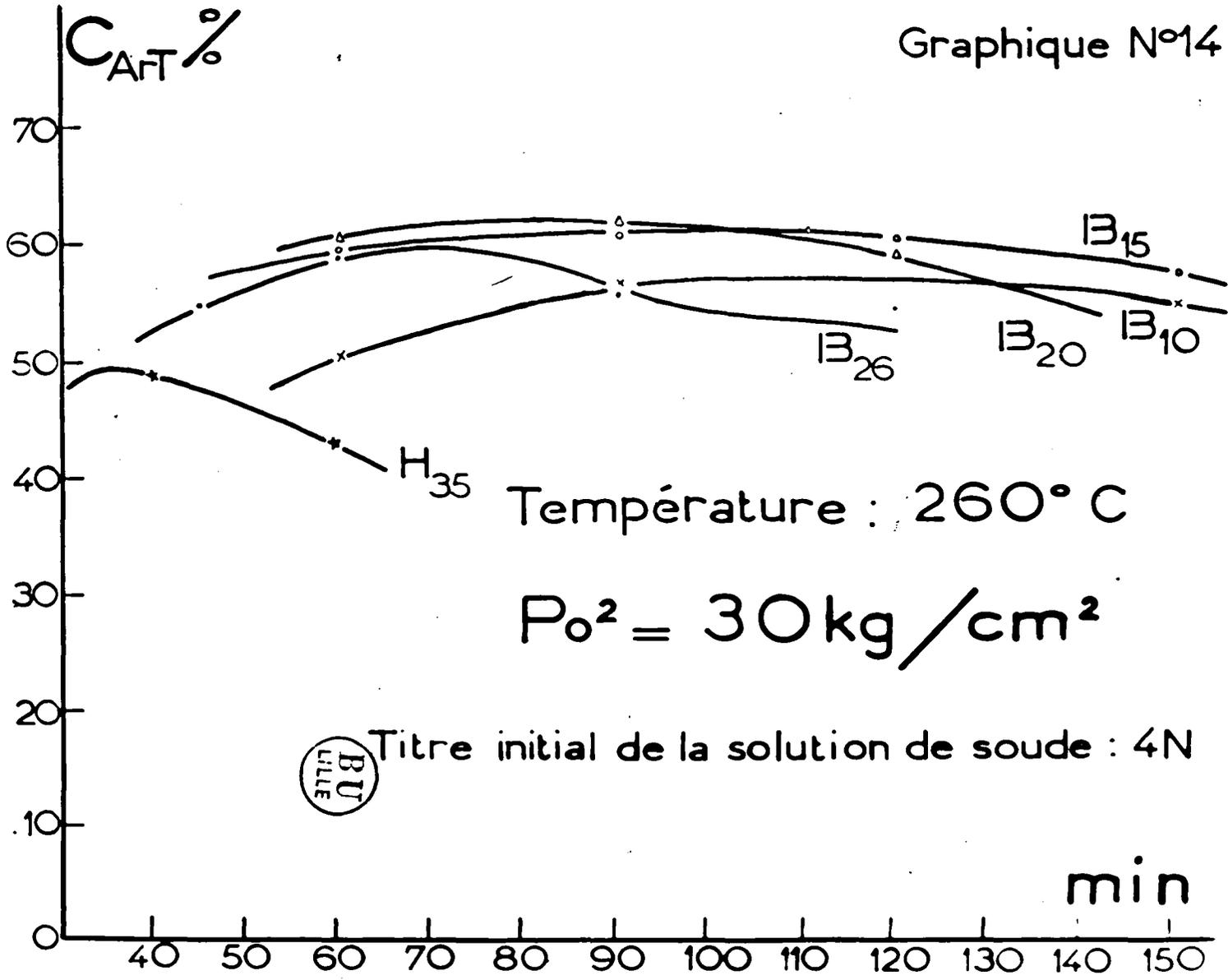
Graphique N°12



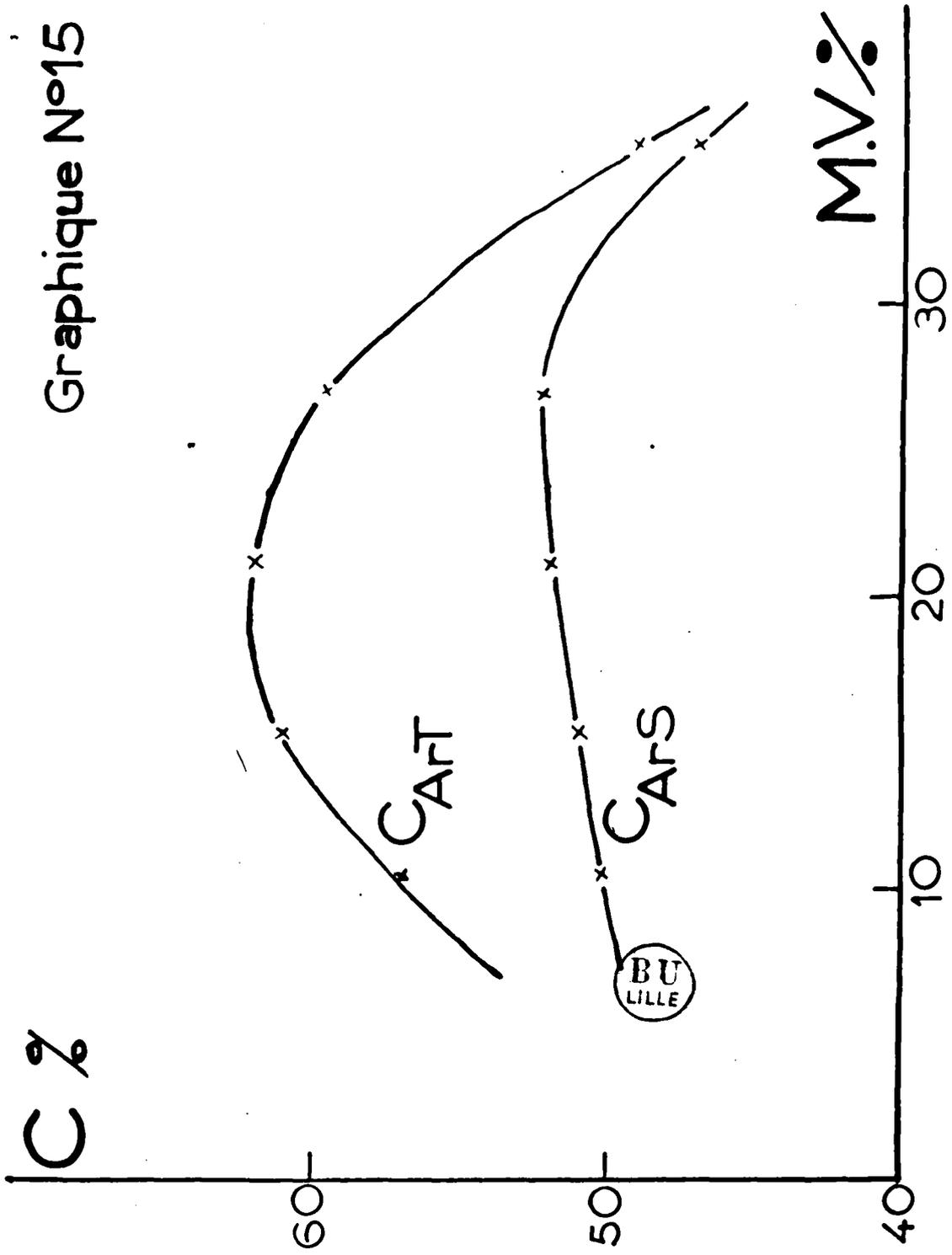
(vers La Howe)  
Ox% 1457 Graphique N°13

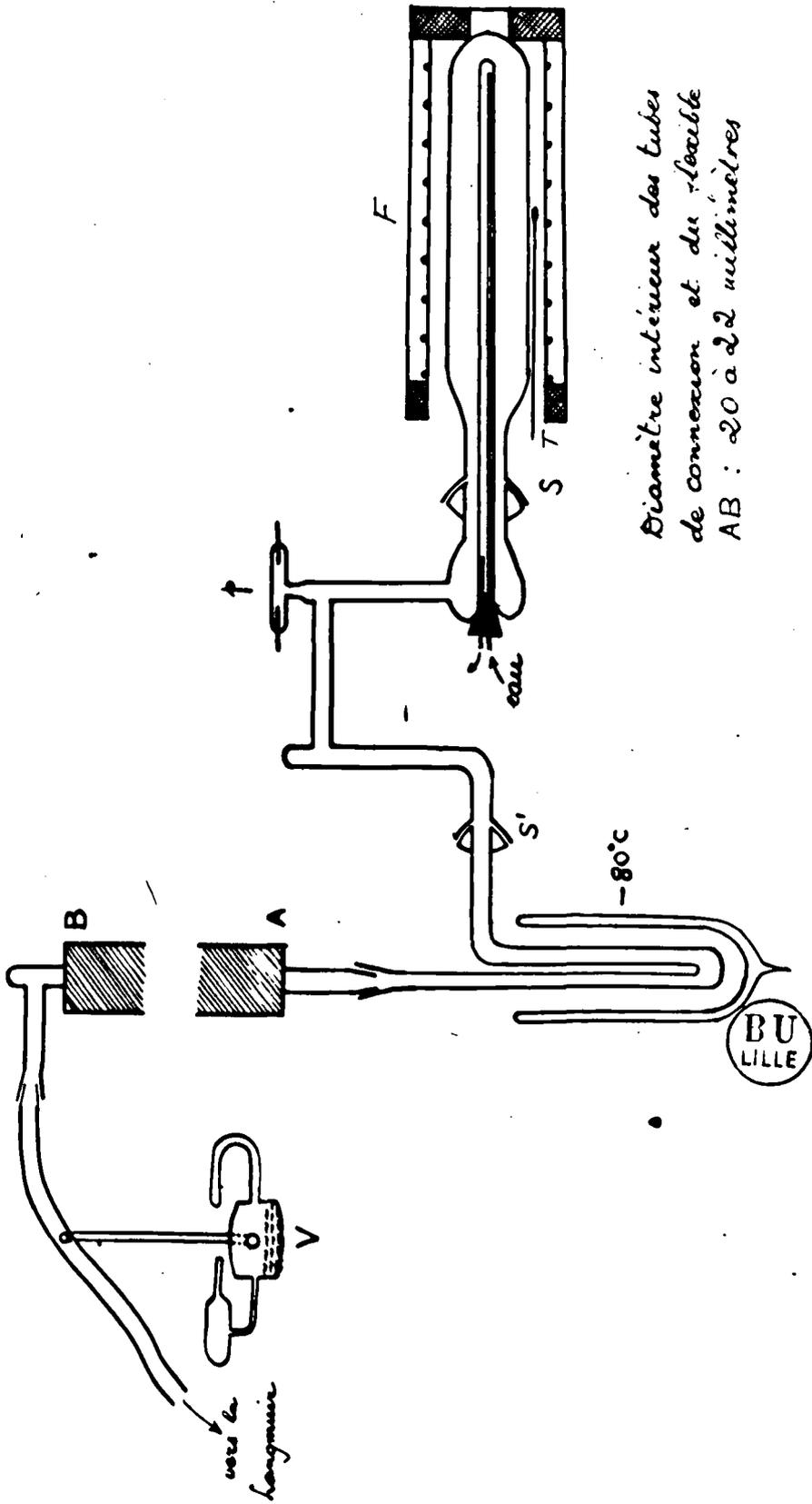


Graphique N°14



# Graphique N°15





*Diamètre intérieur des tubes  
de connexion et du flexible  
AB : 20 à 22 millimètres*