N° D'ORDRE : 38

Exclu du prêt

50.376
1961
12

50376
1961
12

THESES

présentées à

LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE LILLE

pour obtenir le titre
d'INGENIEUR - DOCTEUR
par

JOSEPH GUILLON
Ingénieur ENSCL - Licencié ès Sciences

1ère THESE

CONTRIBUTION A LA PREPARATION ET A L'UTILISATION DES ACIDES BENZENEPOLYCARBOXYLIQUES D' OXYDATION DES HOUILLES

BIBLIOTHÈQUE
LILLE
UNIVERSITAIRE

2ème THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le Octobre 1961 devant la Commission d' Examen

MM. H. LEFEBVRE — Président
J.E. GERMAIN
R. MAUREL — Examinateurs

A M O N M A Î T R E

MONSIEUR LE PRFESSEUR J.E. GERMAIN

A M A M E R E

A M A F E M M E

Ce travail a été effectué au Centre de Carbochimie de la Faculté des Sciences de Lille.

Nous prions Monsieur le Doyen H.LEFEBVRE, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, de bien vouloir trouver ici l'expression de notre vive gratitude pour l'honneur qu'il nous fait en présidant notre jury de thèse.

Nous sommes vivement reconnaissant à Monsieur le Professeur J.E. GERMAIN d'avoir inspiré et dirigé efficacement ce travail et nous remercions Monsieur R. MAUREL qui a accepté de le juger.

Nous tenons également à remercier les Houillères Nationales du Bassin du Nord et du Pas-de-Calais pour l'appui matériel qui nous a permis d'effectuer ce travail.

P L A N

Introduction

Chapitre I : OXYDATIONS EN AUTOCLAVE

I - Remplacement de l'oxygène par l'air :

A) Les facteurs de la réaction : Pression initiale, température, durée, concentration de la soude.

1°) Partie expérimentale

2°) Résultats obtenus

B) Variation de la pression partielle d'oxygène

1°) Partie expérimentale

2°) Résultats

C) Les acides solubles obtenus.

II - Remplacement de la soude par le carbonatede sodium :

1°) Partie expérimentale

2°) Résultats

III - Dégradation des acides benzènepolycarboxyliques :

1°) Partie expérimentale

2°) Résultats

IV - Essai de libération des acides solubles :

V - Conclusions

Chapitre II : OXYDATIONS DANS LE REACTEUR A CIRCULATION DE GAZ

I - Le réacteur :

1°) Description

2°) Circuit de l'air dans le réacteur

3°) Chauffage du réacteur

4°) Mode opératoire d'une oxydation.

.../...

Chapitre II (suite)

II - Oxydations par l'air et la soude

A) Partie expérimentale

B) Résultats

1°) Influence des différents facteurs

2°) Variation de la pression partielle

3°) Lesacides obtenus

III - Oxydations par l'air et le carbonate

1°) Partie expérimentale

2°) Résultats

IV - Conclusions

Chapitre III : POLYESTERS A PARTIR DES ACIDES SOLUBLES D'OXYDATION DE LA HOUILLE

I - Expériences témoins :

1°) Estérification des acides orthophtalique et trimésique

2°) Estérification de l'acide téréphtalique

II - Polyestersd'acides solubles avec l'éthylène glycol :

1°) Essai préliminaire

2°) Mesure de l'indice d'acide : dosage des acides solubles

3°) Etude de l'estérification

4°) Polyesters obtenus

Conclusion

Bibliographie

.../...

INTRODUCTION

L'oxydation des houilles a depuis longtemps fait l'objet de nombreux travaux. Des revues générales consacrées à ce sujet ont été publiées (1) (2) (3). Les modes d'oxydation les plus variés ont été utilisés, et sont encore actuellement étudiés par de nombreux chercheurs. Néanmoins, tous ces travaux peuvent se classer en deux catégories suivant le but proposé :

- soit essayer de déterminer la structure du charbon de départ ; l'oxydation permet en effet de scinder la molécule très complexe du charbon en produits plus simples.

- soit mettre au point un procédé industriel ~~rentable~~ d'oxydation de la houille, en acides directement utilisablesdans l'industrie (préparation de polyesters, etc ...)

Nos travaux se classent dans cette deuxième catégorie. Nous nous sommes efforcés, en procédant par étapes, de mettre au point un procédé de préparation des acides benzènepolycarboxyliques d'oxydation des houilles, ~~le plus rentable possible~~. Partant du procédé classique d'oxydation en autoclave, par l'oxygène sous pression, d'un charbon en suspension dans une solution de soude, nous avons d'abord remplacé l'oxygène par l'air, puis la soude par le carbonate de sodium. Enfin, l'emploi simultané de l'air et du carbonate, nous a conduit à remplacer l'autoclave par un réacteur à circulation de gaz. C'est ce réacteur qui nous a permis d'obtenir des acides benzènepolycarboxyliques par oxydation des houilles defaçon très intéressante.

.../...

CHAPITRE I

OXYDATIONS EN AUTOCLAVE

L'oxydation en autoclave par l'oxygène sous pression d'un charbon, en suspension dans une solution aqueuse de soude, a été souvent employée (4) (5) (6) (7). Nous l'avons nous même utilisée lorsque nous voulions préparer une quantité suffisante d'acides solubles en vue d'une utilisation ultérieure.

Nous disposions à cet effet d'un autoclave d'un volume utile de 6 litres, dans lequel nous introduisions 150 g de charbon par oxydation ; la technique opératoire utilisée avait été mise au point précédemment (8).

Cette technique nous a donné des acides solubles à forte proportion d'acides benzènepolycarboxyliques, avec des rendements pondéraux variant entre 30 et 60 % par rapport au charbon de départ, suivant la température d'oxydation.

Mais en vue d'une application industrielle, il nous a semblé intéressant de chercher à remplacer l'oxygène par l'air et la soude par le carbonate de sodium. Quelle pouvait être l'influence de ces modifications sur le rendement, la composition des acides obtenus et la vitesse de la réaction, c'est ce que nous avons essayé de déterminer dans une première série d'oxydations en autoclave.

I - Remplacement de l'oxygène par l'air

Les premiers essais d'oxydation du charbon par l'air en milieu alcalin, ont été entrepris par FISCHER vers 1920 (11).

Depuis, cette méthode n'a guère été mentionnée, si ce n'est par FRANKE et KIEBLER (6) (7), mais sans grands développements. A priori, le remplacement de l'oxygène par l'air peut sembler défavorable à la réaction d'oxydation. En effet, la pression partielle de l'oxgène dans l'autoclave se trouve notablement diminuée, et d'autre part le volume d'oxygène utilisable varie dans le même rapport.

Disposant d'un mode opératoire d'oxydation par l'oxygène, il nous fallait l'adapter au cas de l'air. Nous avons décidé de garder le même rapport entre le volume d'oxygène utilisable et le poids de charbon introduit dans l'autoclave, pour des pressions initiales du même ordre. Ceci nous a donc conduit à diminuer la quantité de charbon à oxyder et par conséquent le volume de soude aqueuse.

.../...

Ayant ainsi adopté un mode opératoire, nous avons dans une première série d'essais, étudié l'influence de la variation des différents facteurs de l'oxydation sur le rendement en acidessolubleset le taux de gaz carbonique formé.

A) Les facteurs de la réaction : pression initiale, température, durée concentration de la soude

1°) Partie expérimentale :

Tous les essais d'oxydation ont été effectué sur un charbon flambant gras de Bruay, dont l'analyse est la suivante :

Analyse immédiate (sur charbon sec)

Cendres	- 3,60 %
Matières volatiles	- 37,80 %

Analyse élémentaire (sur charbon pur)

Carbone	- 84,3 %
Hydrogène	- 5,8 %
Oxygène	- 8,0 %
Azote	- 1,7 %
Soufre	- 0,8 %

Le mode opératoire de l'oxydation par l'oxygène était le suivant : 150 g de charbon sont mis en suspension dans 2 400 cm3 de solution aqueuse de soude 5 N, dans un autoclave de volume utile de 6 L. La pression initiale de l'oxygène est de 85 kg/cm2.

On dispose donc de 3,6 x 85 = 306 l d'oxygène.

Pour oxyder par l'air, dans le même autoclave de 6 l, 50 g de charbon, il nous faudra 800 cm3 de soude. Le volume libre sera donc de 5,2 l, et pour garder le même rapport - volume d'oxygène/ poids de charbon, il faudra :

$\frac{306}{3}$ = 102 l d'oxygène soit 510 l d'air.

.../...

La pression initiale correspondante sera donc $\frac{510}{5,2}$ = 98 kg/cm²

Pour chaque oxydation, les données seront alors :

Température T (de 200° à 275° suivant les essais)
Pression initiale d'air à 20° - P (98 à 120 kg/cm2)
Durée à la température T (2 h 30 pour les essais courants)
Masse de charbon de départ : 50g
Volume de solution aqueuse de soude 5 N : 800 cm3

L'autoclave utilisé pour tous ces essais a un volume utile de 6 l. C'est un autoclave horizontal en acier inoxydable, agité par balancement suivant une faible amplitude et une période de 2 secondes environ.

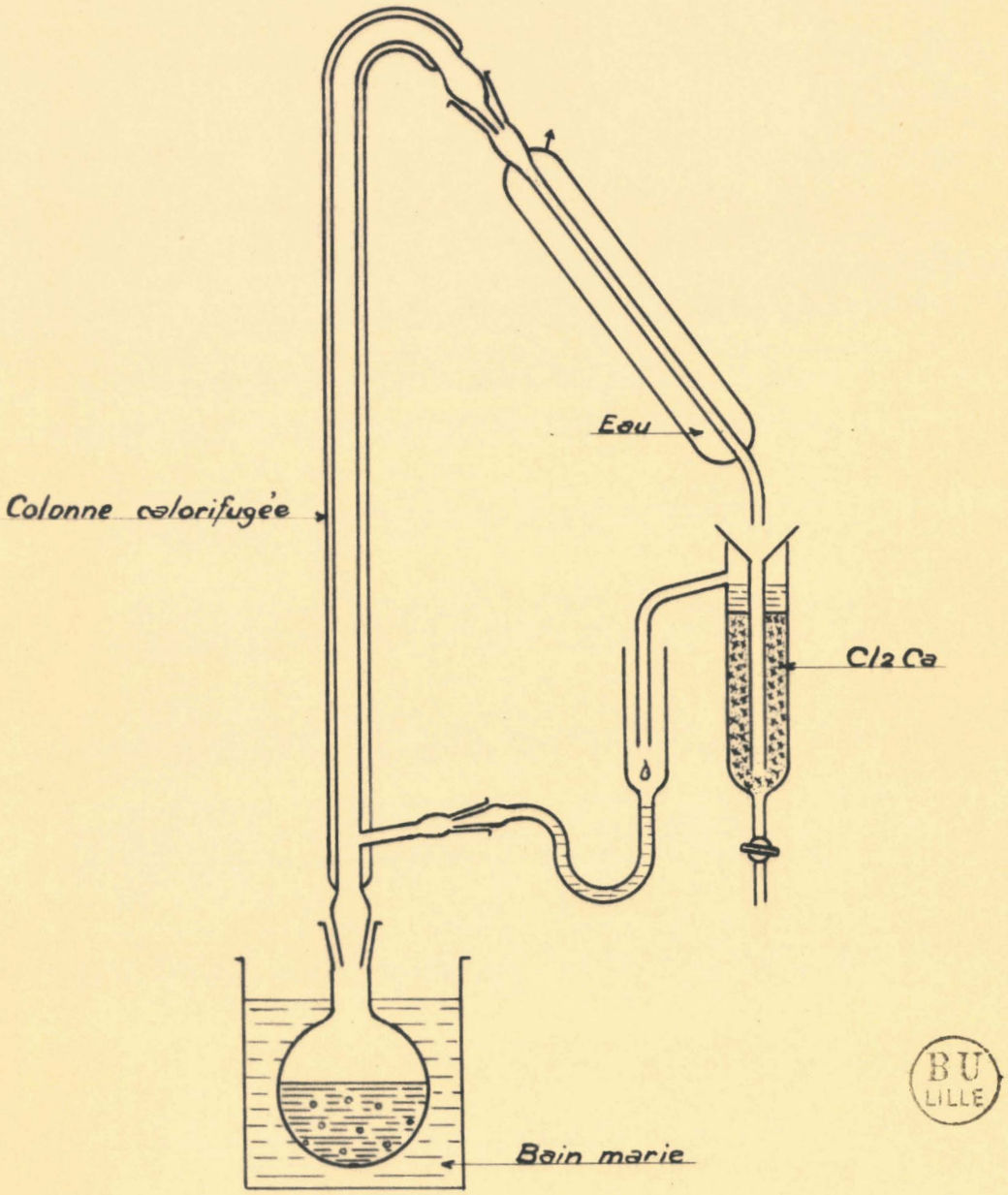
Contrairement au résultat obtenu dans une oxydation par l'oxygène, une partie du charbon de départ ne passe pas en solution. Aussi, après refroidissement de l'autoclave et analyse des gaz résiduels afin d'en déterminer la teneur en oxygène, les eaux mères sont filtrées pour récupérer le charbon non oxydé. Ce charbon est lavé à l'eau, puis à l'acide chlorhydrique dilué et de nouveau à l'eau ; on le sèche à l'étuve à 100° et le pèse.

Nous déterminons ainsi la masse de charbon non oxydé m'.

Pour calculer la masse de charbon pur oxydé m_1, nous supposons en première approximation que le charbon résiduaire ne contient plus de cendres, ou du moins une quantité négligeable par rapport aux cendres initiales. Ce qui peut s'expliquer par l'attaque alcaline suivie du lavage acide. Un simple exemple nous le montre d'ailleurs :

Exemple : 100 g de charbon de Bruay à 3,6 % de cendres sont oxydés à 250 ° par l'oxygène sous 20 kg/cm2 de pression initiale ; après une oxydation de 2 h 30 nous récupérons 4,5 g de charbon. Une analyse montreque ce charbon contient 12,4 % de cendres soit 0,55 g. Il ne reste donc que 15 % des cendres initiales, ce que nous pouvons négliger, surtout vis à vis de la masse de charbon oxydé.

.../...



BU
LILLE

Séchage des Acides solubles
au benzène

Figure 1

A la lumière de cet exemple nous calculons m' de la façon suivante :

Les 50 g de charbon de départ contenant 50 x 3,6 % soit 1,8 g de cendres, nous pouvons écrire :

$M_1 = 50 - 1,8 - m' = 48,2 - m'$

La suite des opérations se poursuit comme dans une oxydation par l'oxygène. Nous déterminons le carbone en CO2, m2, par dosage des carbonates dans les eaux mères. Nous en déduisons le pourcentage de carbone oxydé en CO2 : $\frac{m2}{m1 \times 84,3\%}$.

Les eaux mères sont ensuite concentrées, par ébullition puis acidifiées par l'acide chlorhydrique à 22° B. Les acides humiques insolubles qui précipitent éventuellement sont filtrés, lavés et séchés. Le filtrat est alors extrait en continu par la méthyléthylcétone, dans un extracteur de I l de capacité.

Les acides solubles sont récupérés de l'extrait par distillation de la méthyléthylcétone, d'abord à pression atmosphérique (ce qui élimine la plus grande partie de l'eau dans l'azéotrope eau - MEK) puis sous vide de la trompe à eau. Pour les acides peu dégradés, le séchage est complèté par entraînement de l'eau au benzène, dans une colonne permettant le recyclage du benzène (figure I), toujoursterminé par une distillation sous vide du solvant.

Cette opération du séchage des acides a toujours été le point le plus délicat de la récupération et cela pour plusieurs raisons. D'une part les acides solubles sont d'autant plus difficiles à sécher qu'ils sont moins dégradés, c'est à dire qu'ils proviennent d'oxydations plus douces (ce qui est le cas d'oxydations par l'air surtout à des températures inférieures à 250°). D'autre part ils sont sensibles aux élévations de la température et peuvent se décomposer s'ils sont surchauffés lors du séchage. Cette décomposition semble d'ailleurs catalysée par la présence de faiblesquantités de sels minéraux, provenant de l'extraction si celle-ci a été continuée trop longtemps.

.../...

Il nous est d'ailleurs apparu plus tard, qu'il était avantageux de réduire la durée de la distillation sous vide et de terminer le séchage par une nuit au dessicateur à vide sulfurique.

Nous déterminons ainsi la masse d'acides solubles m3 et pouvons calculer le rendement en acides solubles $\frac{m3}{m1} \times 100$

2°) Résultats obtenus :

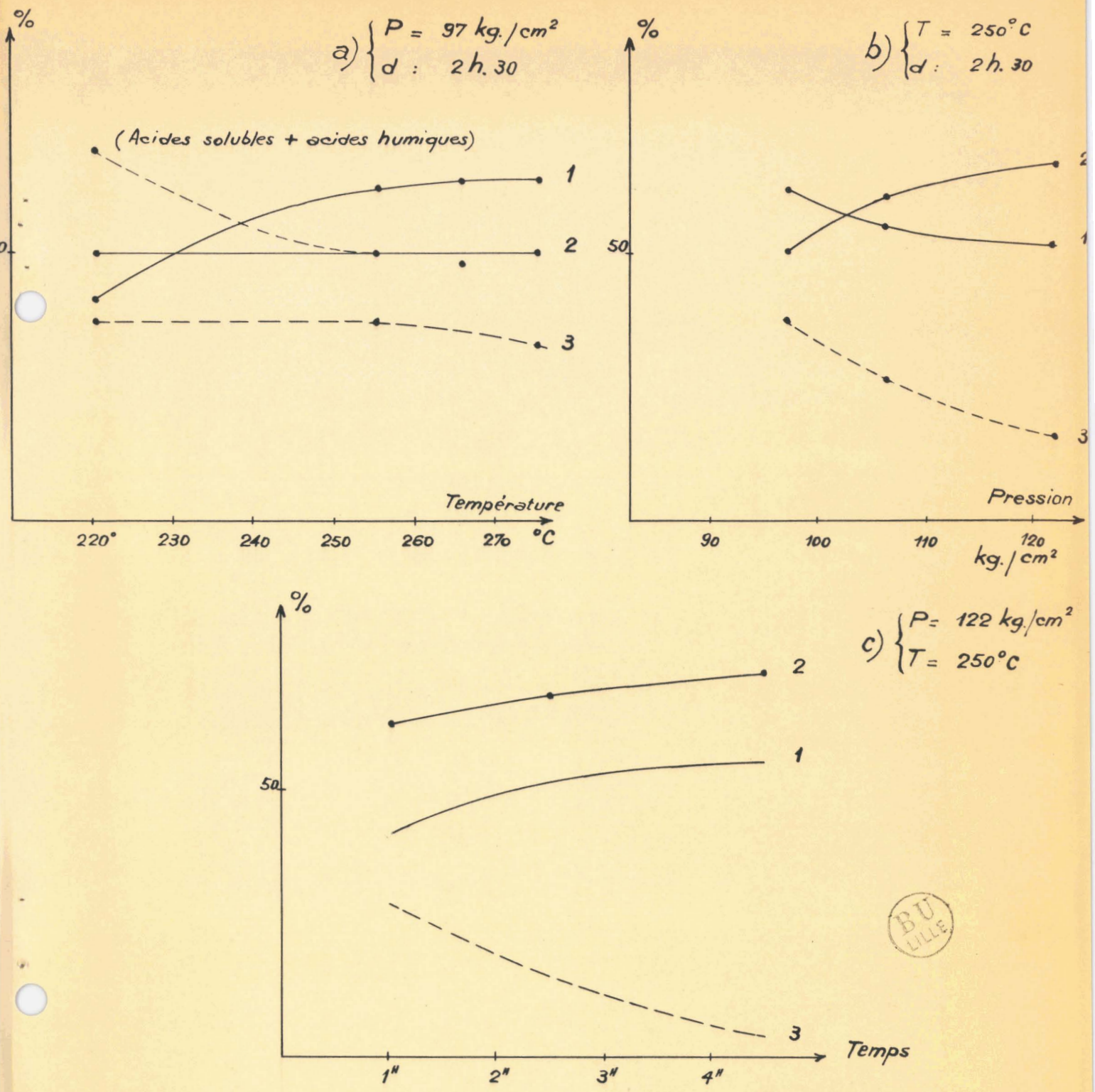
Le tableau I nous donne les résultats des principales oxydations sachant que :

T : température
P : pression initiale à 20°
d : durée à la température T,
m' : masse de charbon résiduaire
m3 : masse d'acides solubles
% CO2 : % de carbone oxydé en CO2,
R : rendement pondéral en acides solubles par rapport au charbon de départ (50 g)

TABLEAU I

Manip.	T	P	d	m'	m3	% CO2	R %
1	220 °	98	2 h 30	18 g	15 g	40,8	49,7
2	255 °	97	"	18	15	62,9	49,7
3	265 °	95	"	15,5	15,5	62,6	47,5
4	275 °	100	"	16	16	63,4	49,7
5	250 °	106	"	12,5	21,5	54,8	60,2
6	255 °	122	"	8	27	51,5	67,-
7	250 °	123	4 h 30	2	33,5	55,-	72,5
8	250 °	121	1 h	14	21,5	41,3	62,8

.../....



BU LILLE

Oxydations du charbon par l'air

1 % de Carbone en CO_2
2 Rendement en acides solubles
3 % de charbon non oxydé

Figure 2

Nous en déduisons les courbes de variations du taux de CO2 et du rendement en acides solubles en fonction des trois variables : température, pression initiale et durée de l'oxydation (figure 2).

Ces courbes nous permettent de tirer quelques conclusions intéressantes.

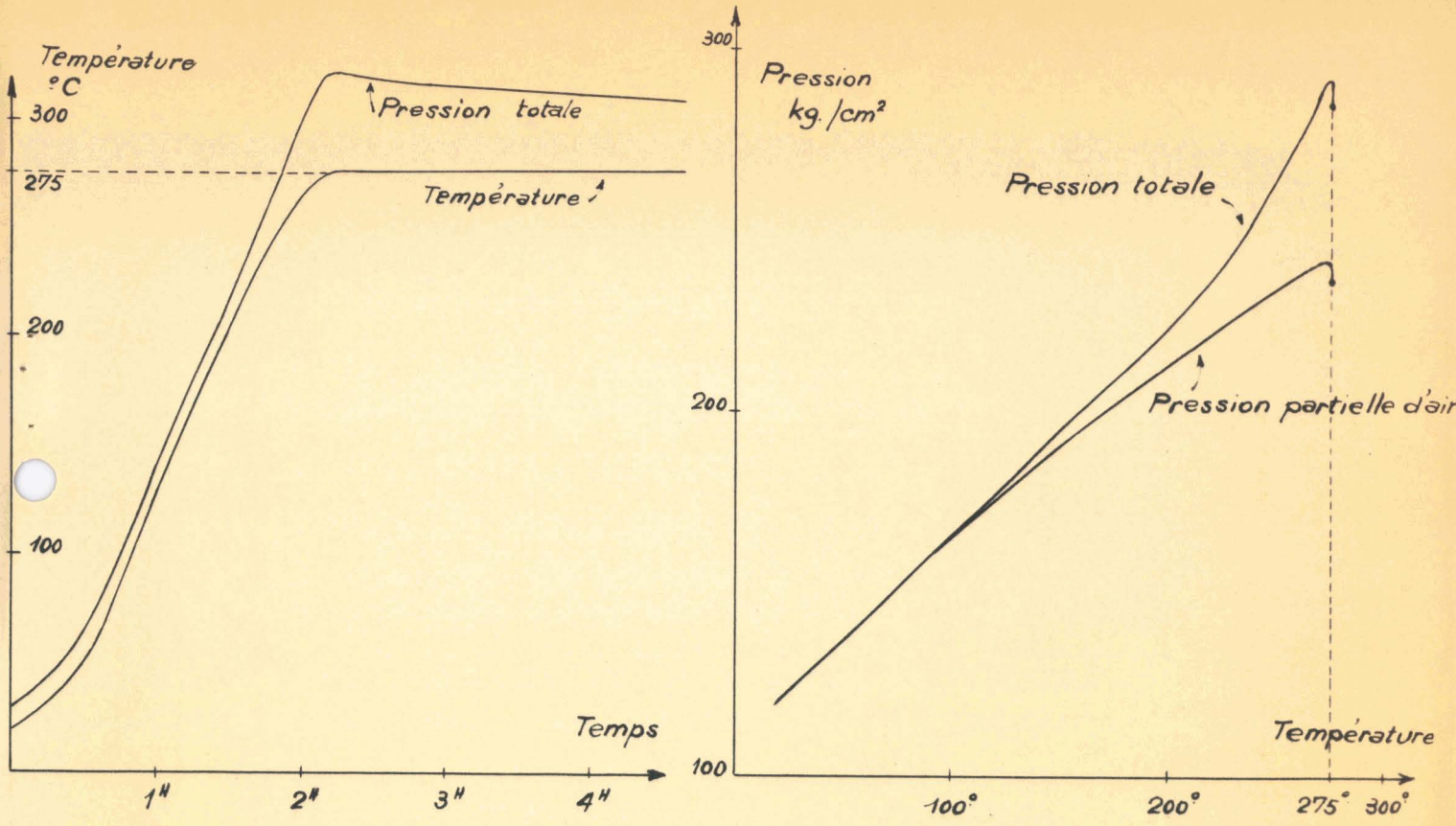
Tout d'abord, le rendement en acides solubles reste constant quand la température augmente (si l'on exclut les acides humiques formés dans la manipulation 1 à 220°). Ceci nous permet d'obtenir par une oxydation à 275° des acides assez dégradés avec un rendement encore égal à 50 %.

Les courbes b montrant l'influence de la pression, sont également révélatrices, car nous voyons que le taux de CO2 diminue alors que le rendement en acides solubles augmente quand la pression croît. Ceci peut s'expliquer par le fait que la solubilisation du charbon est plus rapide que sa dégradation complète en CO2 (car en valeur absolue la quantité de CO2 formé augmente). Autrement dit le remplacement de l'oxygène par l'air diminue la vitesse d'oxydation du charbon, surtout dans la dernière phase de la réaction qui est la production de CO2. Quant à la durée de l'oxydation, son influence est moins caractéristique et dépend également du mode d'agitation de l'autoclave.

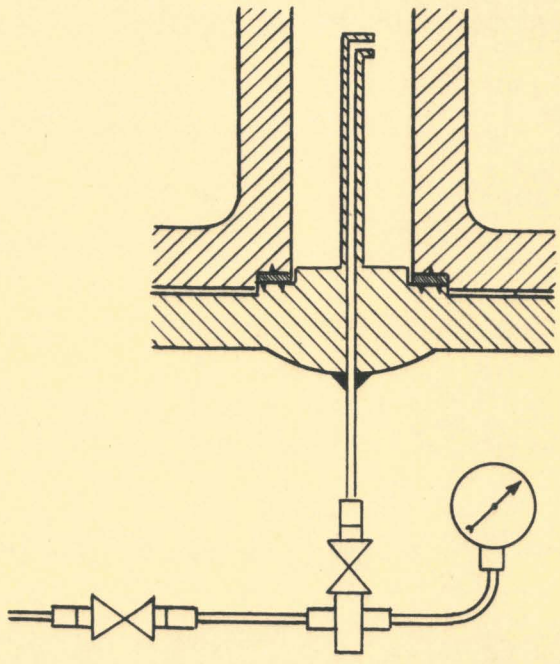
Une deuxième série d'oxydations dans un autoclave de 1 litre, à agitation magnétique, nous a permis d'étudier l'influence de la concentration de la soude.

Ces oxydations portent sur 10 g de charbon et 160 cm3 de solution aqueuse de soude de concentration variable. Elles ont été effectuées à 230°, sous 115 kg/cm2 de pression initiale d'air, pendant 2 h 30.

Ces oxydations sont résumées dans le tableau 2



a) Courbes d'oxydation du charbon par l'Air dans l'autoclave de 6 l.



b) Sortie de Gaz de l'Autoclave de 6 litres

Figure 3

BU LILLE

TABLEAU II

Manipulation	Concentration de NaOH	% de carbone en CO2
a	5 N	46,1
b	6 N	46,7
c	7 N	43,2
d	8 N	42,6
e	10 N	40,1

Il apparaît donc qu'une augmentation de la concentration de la soude provoque une légère diminution du taux de CO2 formé. D'autre part, nous constatons que les acides obtenus sont alors moins dégradés, de couleur plus foncée, et beaucoup plus difficiles à sécher, ce qui d'ailleurs nous a empêchés d'en déterminer le poids avecprécision.

Ces premiers résultats acquis, il nous a semblé intéressant de mieux connaître la réaction et son évolution dans le temps. En effet, les seules indications dont nous disposions, étaient les courbes de variation de la pression en fonction du temps et de la température (figure 3 a). Aussi, après une modification du système de vannes à la sortie de l'autoclave, nous avons pu suivre la variation de la pression partielle d'oxygène au cours de l'oxydation.

B) Variation de la pression partielle d'oxygène :

1°) Partie expérimentale

L'autoclave dont nous disposions, était initialement muni d'une seule vanne à pointeau formant T, et ne permettait que le remplissage et la lecture de la pression au cours de l'oxydation. Il nous a donc suffit d'adapter à la suite de cette vanne un robinet à pointeau haute pression, afin de pouvoir soutirer du gaz en cours d'exoydation (figure 3 b).

.../...

Les prises de gaz sont faites dans des flacons de Mariotte emplis d'une solution saturée de chlorure de calcium. Nous effectuons d'abord une purge de 1 l, puis deux prises consécutives de 0,5 l, sur lesquelles nous dosons l'oxygène dans un appareil d'Orsat.

De cette façon, nous pouvons déterminer le pourcentage d'oxygène dans les gaz soutirés. Ayant par ailleurs déterminé la tension de vapeur d'eau de la solution de soude 5 N en fonction de la température, nous pouvons par un calcul très simple en déduire la pression partielle d'oxygène dans l'autoclave.

En effet :

P étant la pression totale à la température T, Pe la pression de vapeur d'eau à cette température et c le pourcentage d'oxygène donné par analyse, Po la pression partielle d'oxygène est donnée par la formule :

$$Po = (P - Pe)\, c$$

2°) Résultats

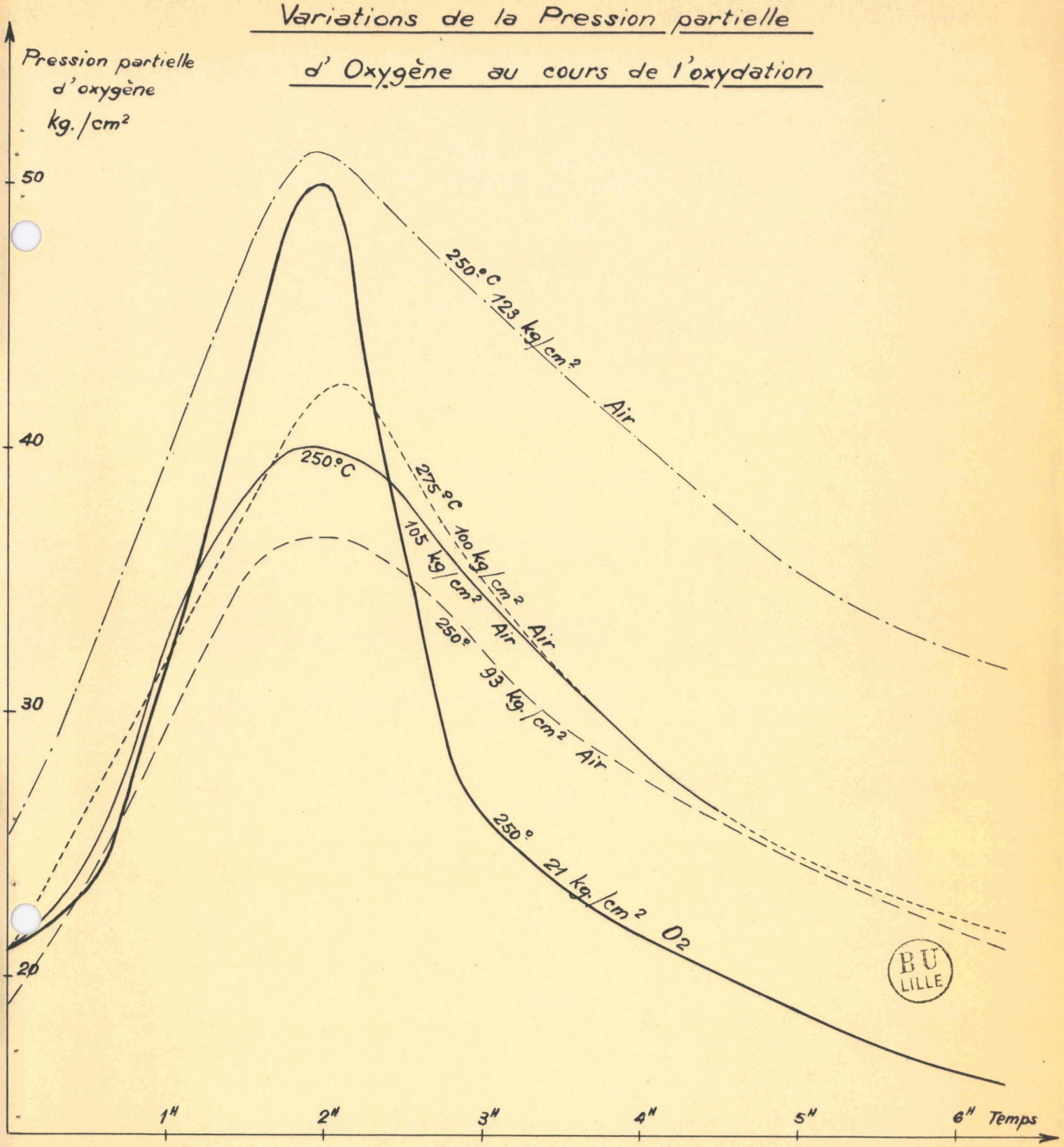
Les quatre oxydations les plus caractéristiques ont été résumées dans le tableau 3

TABLEAU III

Manip.	T	d	Po init. air à 20°	Po max. à T°	Po fin. à T°	Po fin. à 20°
9	250 °	2 h 30	105	40,-	26,3	13,-
10	250 °	4 h 30	93	36,5	20,3	9,2
11	250 °	4 h 30	123	51,1	31,2	14,1
12	275 °	4 h 05	100	42,-	22,3	8,5

.../...

Variations de la Pression partielle d' Oxygène au cours de l'oxydation



BU LILLE

Figure 4

Nous pouvons tracer pour chacune de ces oxydations la courbe de variation de la pression partielle d'oxygène en fonction du temps (figure 4).

L'examen de ces courbes nous permet de tirer quelques conclusions :

- Tout d'abord, il apparaît immédiatement qu'après 2 h 30 à 250 ° la réaction se poursuit encore avec la même vitesse caractérisée par la pentede la courbePo : f -(temps). Ce résultat était prévisible étant donné la masse de charbon non oxydé dans ces conditions.

- Nous n'observons un ralentissement de la réaction qu'après 4 h environ d'oxydation à 250°, et cet effet est encore assez faible.

- Par contre à 275 ° la réaction démarre plus vite, la pente de la courbe étant nettement plus forte, et se ralentit après 3 heures environ d'oxydation. Ce qui prouve que l'influence de la température est prépondérante sur la vitesse de réaction.

Il nous a semblé également intéressant de comparer ces courbes avec celle obtenue en oxydant du charbon à 250° par l'oxygène à une pression initiale de 20 kg/cm2. Bien que les pressions partielles d'oxygène soient du même ordre, la variation est totalement différente. Nous distingons en effet deux périodes nettement séparées dans l'oxydation par l'oxygène :la première qui dure 50 mn environ est une oxydation très rapide provoquant une diminution de 50 % de la pression partielle d'oxygène ; par contre, durant la seconde période, la vitesse d'oxydation est sensiblement égale à celle d'une oxydation par l'air.

Il semble donc que dans l'oxydation par l'air, cette première période d'oxydation très rapide, avec absorption massive d'oxygène, n'existe pas.

.../...

Une deuxième série de résultats peut compléter cette étude. Le volume d'oxygène consommé par gramme de charbon oxydé dans chacun des essais. Ce volume se déduit facilement, connaissant les pressions partielles initiale et finale de l'oxygène à 20°. En effet, chaque oxydation dans l'autoclave de 6 l nécessitant 800 cm3 de soude, le volume d'oxygène consommé est donné par la formule :

$$v = 5{,}2 \text{ (Po initiale - Po finale)}$$

.. Il suffit alors de diviser ce résultat par le poids de charbon oxydé (tableau 4).

TABLEAU IV

Manip.	T	P	d	Po fin. à 20°	Vol.d'02 (1.g.)
1	220 °	98	2 h 30	14,65	1,02
2	255 °	97	"	14,6	1,—
3	265 °	95	"	11,65	1,32
4	275 °	100	"	11,85	1,48
5	250 °	106	"	13,95	1,21
8	255 °	122	"	14,9	1,38
9	250°°	105	"	13,-	1,20
10	250 °	93	4 h 30	9,2	1,20
11	250 °	123	"	14,1	1,32
12	275 °	100	4 h 05	8,5	1,49

Nous voyons d'après ce tableau, que le volume d'oxygène consommé augmente surtout quend la température croit, mais varie peu avec la pression et est indépendant de la durée de l'oxydation (manip. 4 et 12, 6 et 11). Ces résultatssont donc bien en accord avec les précédents déduits des courbes de la figure 4.

.../...

C) Les acides solubles obtenus :

Nous avons étudié les acides solubles obtenus dans ces diverses oxydations, qualitativement par chromatographie sur papier, et quantitativement par chromatographie sur colonne. Ces méthodes chromatographiques avaient été mises au point précédemment (9) (10).

La chromatographie sur papier dans les systèmes Butanol-acide acétique-eau et Ammoniaque-éthanol-eau, séparément, ou combinés en chromatographie bidimensionnelle, nous a montré que ces mélanges étaient qualitativement semblables à ceux obtenus par oxydation à l'oxygène. Mais, des quantités plus importantes d'acides à haut poids moléculaire rendent plus difficile la détection des tâches d'acides benzènepolycarboxyliques.

Nous avons également effectué des analyses quantitatives par chromatographie sur colonne, en phase liquide, des acides obtenus dans trois oxydations. Les chromatogrammes obtenus sont analogues à ceux résultant de l'analyse d'acides d'oxydation "poussée" (c'est-à-dire par l'oxygène pur et à 260 - 270 °) voir (8). Seul, le premier pic du chromatogramme, dit "pic d'impuretés", est plus important.

Nous n'avons pas modifié la technique opératoire de cette analyse chromatographique mise au point par F. VALADON (8), seul le volume du quatrième éluant a été porté de 200 à 250 cm3. Nous avons en effet constaté que cette modification entrainait une meilleure séparation des pics 4 et 5, et la séparation presque complète des acides mellophanique et pyromellique jusqu'alors groupés dans le pic 4.

Les résultats de ces chromatographies sont résumés dans le tableau 5.

..../...

TABLEAU V

Acides	Oxydation 1	Oxydation 4	Oxydation 7
Trimellique	9,13	16,1	14,1
Hémimellique	14,15	12,95	17,45
Mellophanique Pyroméllique	15,8	17,5	17,35
Prehnitique	14,7	14,05	12,7
Pentacarboxylique	14,92	18,8	18,75
Mellique	5,62	5,85	5,20
Total	74,32 %	84,25 %	85,55 %

Ces résultats nous montrent que les acides solubles obtenus sont d'autant plus riches en acides benzènepolycarboxyliques que la température d'oxydation est plus élevée ou que la durée est plus longue.

II - Remplacement de la soude par le carbonate de sodium

Les premiers essais d'oxydation du charbon en suspension dans une solution de carbonate ont également été effectués par FISCHER vers 1920 (11). Depuis, ce mode d'oxydation n'avait plus guère été mentionné. Mais récemment, alors que nous avions déjà effectué nos essais en autoclave, nous avons eu connaissance des travaux de YOSHIO KOMIYA sur ce même problème (12).

Tout comme le remplacement de l'oxygène par l'air, celui de la soude par le carbonate semble à priori défavorable à la réaction d'oxydation. En effet, le gaz carbonique formé au cours de l'oxydation ne pouvant être fixé, la vitesse de réaction va diminuer progressivement. De plus, les acides formés à partir du charbon, devront pour se fixer sous forme de sels de sodium, déplacer l'acide carbonique des carbonates, ce qui contribuera également à limiter la réaction.

.../...

Enfin, nous ne devons pas négliger l'influence de la soude elle-même dans la réaction de solubilisation, comme l'ont montré les travaux de PARKER, FUGASSI et HOWARD. (13)

1°) Partie expérimentale :

Nous avons effectué ces essais dans le même autoclave de 6 litres, ayant servi pour les oxydations précédentes. Comme nous oxydions par l'oxygène pur, nous n'avons pas modifié le mode opératoire qui nous avait servi de point de départ.

Pour chaque oxydation nous avons :

150 g de charbon (flambant gras de BRUAY)
2 400 cm3 de solution de carbonate de sodium.
85 kg/cm2 de pression initiale d'oxygène.

durée de l'oxydation à la température T = 2 h 30 mn

Comme dans lesoxydations par l'air, tout le charbon n'étant pas oxydé, nous récupérons après filtration, lavage et séchage, une masse m' de charbon résiduaire. En supposant toujours que les cendres sont en grande partie solubilisées, nous pouvons calculer la masse de charbon pur oxydé m1.

Les 150 g de charbon de départ contenant 150 x 3,6 % = 5,4 g de cendres :

$$m1 = 150 - 5,4 - m' = 144,6 - m'$$

La seule variante est le dosage du gaz carbonique formé. En effet, après refroidissement de l'autoclave, il reste dans les gaz, une certaine quantité de CO2 non fixé. Ces gaz sont donc décomprimés lentement afin d'en mesurer le volume dans un compteur. Ensuite, nous dosons dans un appareil d'Orsat le CO2 et l'oxygène qu'ils contiennent. De plus, nous devons, lors du dosage habituel du CO2 dans les eaux-mères, tenir compte du CO2 introduit initialement par la solution de carbonate.

.../...

En définitive nous avons :

CO_2 formé = CO_2 dans les gaz + CO_2 dans les eaux-mères
- CO_2 du carbonate initial.

Quant aux autres opérations d'extraction et de séchage des acides, elles s'effectuent comme dans les oxydations précédentes.

2°) Résultats.

Les oxydations effectuées sont résumées dans le tableau 6, sachant que :

m' : charbon résiduaire,
m3 : acides solubles,
R% : rendement pondéral en acides solubles par rapport au charbon pur oxydé,
% CO_2 : % de carbone transformé en CO_2

TABLEAU VI

Oxydation	T	Concentration de carbte	m'	m3	% CO_2	R %
1	225°	2 N	76g	29g	63,4	42,2
2	"	3 N	58	34,5	58,9	40,-
3	"	4 N	57	35,-	55,5	40,-
4	260°	2 N	64	19,5	68,5	24,2

Les trois premiers essais montrent l'influence de la concentration de la solution de carbonate. Nous constatons qu'une augmentation de cette concentration provoque une diminution du taux de CO_2 (résultat analogue à celui obtenu avec la soude). Néanmoins, le pourcentage de

.../...

carbone oxydé en CO_2 est nettement accru par rapport aux oxydations dans la soude, de même que le rendement en acidessolubles est fortement diminué.

D'autre part, dès la concentration 4 N de la solution de carbonate, les eaux-mères cristallisent dans l'autoclave au refroidissement, ce qui entraine des difficultés de soutirage des produits formés. L'utilisation de quantités croissantes d'eau chaude pour dissoudre ces cristaux provoque alors une perte de CO_2 par décomposition partielle des bicarbonates.

Le quatrième essai, nous montre que comme prévu, une élévation de la température d'oxydation, ne fait qu'augmenter le taux de CO_2 formé.

Nous n'avons pas poursuivi plus loin ces essais, l'emploi du carbonate de sodium, pour les oxydations en autoclave ne nous paraissant guère intéressant, car il limite beaucoup trop les rendements en acides solubles, extraits à la méthyléthylcétone. Nous n'avons pas cherché à cette époque à expliquer ce fait, ni à rechercher quels autres acides pouvaient se former, car ces essais n'étaient qu'une étape dans le but que nous nous étions fixé et qui était l'emploi simultané de l'air et du carbonate pour oxyder un charbon.

Or, il s'avèrait que pour cela, nous ne devions pas utiliser un autoclave fermé, mais plutôt un réacteur dans lequel nous pourrions réaliser une circulation du gaz sous pression.

.../...

III - Dégradation des acides benzènepolycarboxyliques

L'étude de la variation de la pression partielle d'oxygène au cours de l'oxydation, nous a montré que la réaction se poursuivait encore après 4 heures 30 d'oxydation. L'oxydation ne pouvant alors se faire qu'aux dépens des acides produits, puisque tout le charbon est oxydé, il nous a semblé utile d'étudier la dégradation des acides solubles dans les conditions d'une oxydation poussée.

Nous avons été aidé dans ce travail par la mise au point du dosage de l'acide oxalique dans les acides solubles d'oxydation de la houille (19).

1°) Partie expérimentale

Nous avonsutilisé pour ce travail, des acides solubles que nous avions préparés, par oxydation dans l'autoclave de 6 l, du charbon de Bruay, par l'oxygène et la soude 5N. La température d'oxydation était de 260°, sa durée 2 h 30 et la pression initiale de l'oxygène 85 kg/cm2.

Cette oxydation nous avait donné un pourcentage de carbone oxydé en CO_2, de 58 %, et des acides solubles dont nous connaissions la composition après une analyse par chromatographie sur colonne et un dosage de l'acide oxalique.

Nous avons effectué les essais de dégradation de la façon suivante :

.../...

8g d'acides sont dissous dans 200 cm3 de solution de soude 5N, dans un autoclave de 1l. L'autoclave fermé, nous admettons de l'oxygène jusqu'à une pression initiale de 85 kg/cm2 Nous poursuivons alors la manipulation comme une oxydation normale de charbon en chauffant à 260° pendant 1 h ou 2 h 30 suivant les essais. L'agitation est assurée par un agitateur magnétique à mouvement de va et vient vertical.

Après refroidissement, nous constatons une chute de pression assez faible (4 kg/cm2 après 1h et 10 kg/cm2 après 2 h 30 de chauffage).

Le CO2 formé est dosé dans la solution des eaux mères. Par concentration de cette solution alcaline, nous précipitons une partie de l'acide oxalique formé, sous forme d'oxalate de sodium, coprécipitant avec un peu de carbonate de sodium. La solution est ensuite acidifiée puis soumise à une extraction à la méthyléthylcétone. Sur les acides solubles extraits, nous effectuons un dosage d'acide oxalique et une chromatographie sur colonne, nous donnant la répartition des différents acides benzènepolycarboxyliques.

Nous dosons également l'acide oxalique dans le précipité d'oxalate de sodium et dans la solution aqueuse après extraction.

Nous déterminons ainsi les poids de gaz carbonique et d'acide oxalique formés à partir des acides solubles.

.../...

2°) Résultats

Les résultats de la dégradation des acides sont résumés dans le tableau n° 7.

TABLEAU VII

	% de C en acides benzènecarboxyliques	% de C en acide oxalique	% de C en CO_2
Acides de départ	94	6	-
Après 1 h à 260°	45,8	22	32,6
Après 2 h 30 à 260°	14,8	29,6	56,4

Nous voyons que les acides benzènecarboxyliques dans les conditions de l'oxydation se dégradent rapidement en acide oxalique et gaz carbonique. Il est donc important, si nous voulons obtenir le rendement optimum en acides benzènecarboxyliques de ne pas prolonger inutilement le temps d'oxydation.

Les résultats des chromatographies nous montrent la variation de composition des acides benzènecarboxyliques au cours de la dégradation -tableau 8.

TABLEAU VIII

	% d'acides tricarboxyl.	% d'acide tétracarb.	% d'acide pentacarb.	% d'acide mellique	Nbre moyen de carboxyl.
Départ	23,8	41,4	25,7	9,1	4,071
1h	23,9	35,7	28,4	12,-	4,134
2 h 30	22,3	36,1	27,6	13,9	4,179

.../...

Il semble d'après ces résultats que les acides tri et tétracarboxyliques se détruisent plus vite provoquant ainsi une augmentation du nombre moyen de carboxyles des acides. Ce qui nous donne une raison de plus de ne pas prolonger inutilement le temps d'oxydation d'un charbon afin d'éviter cette dégradation.

Nous pouvons aussi, à la lumière de ces résultats, reconsidérer les acides solubles obtenus dans les oxydations du charbon par l'air et lasoude.

Tout d'abord, nous voyons que le dosage de l'acide oxalique confirme les résultats obtenus par chromatographie.

	Oxydation 1	Oxydation 4	Oxydation 7
Acides benzènecarboxyliques (d'après chromatographie)	74,32 %	84,25 %	85,55 %
Acide oxalique	25,5 %	15,4 %	16,6 %
	99,82 %	99,65 %	102,15 %

Nous pouvons ensuite, calculer le nombre moyen de carboxyle des acides de ces trois oxydations.

	Oxydation 1	Oxydation 4	Oxydation 7
Acides :			
Tricarboxyliques	31,3 %	34,5 %	36,9 %
Tétracarboxyliques	41,-	37,5	35,1
Pentacarboxylique	20,1	21,1	21,9
Mellique.	7,6	6,9	6,1
Nombre moyen de carboxyle	3,907	3,868	3,834

.../...

Ces résultats nous montrent que l'oxydation par l'air étant plus douce que l'oxydation par l'oxygène, les acides obtenus sont moins dégradés, ce qui apparaît nettement à la comparaison des nombres moyens de carboxyle. Néanmoins, il semblerait qu'il existe des conditions d'oxydation optimum puisque dans l'oxydation 1, à basse température, le nombre moyen de carboxyle est plus élevé.

Ces résultats ont d'ailleurs été confirmés par des travaux récents sur l'évolution des acides benzènepolycarboxyliques au cours de l'oxydation (19).

IV - Essai de libération des acides solubles

Dans une dernière série d'essais, nous avons voulu vérifier si l'extraction des acides solubles ne pouvait pas se faire directement dans l'autoclave, par la méthyléthylcétone et sous pression de gaz carbonique. Ceci nous aurait permis d'effectuer dans le même appareil, l'oxydation puis l'extraction des acides.

En effet, l'on pouvait penser que contrairement à ce qui se passe à la pression atmosphérique, le gaz carbonique, sous une pression de l'ordre de 50 kg/cm2, déplacerait les acides solubles de leurs sels, ces acides passant alors immédiatement en solution dans la méthyléthylcétone.

Le mode opératoire adopté était très simple :

20 g d'acides sont dissous dans 200 cm3 d'une solution 5N de bicarbonate de potassium. Cette solution, ainsi que 200 cm3 de méthyléthylcétone sont introduits dans un autoclave de 1l, et soumis à une pression initiale à 20°, de 50 kg/cm2 de gaz carbonique. Le mélange est agité efficacement durant toute l'opération. Après 2 h de ce traitement, à 20° ou à 100° suivant les essais, nous soutirons sous pression, d'abord lacouche aqueuse puis la couche organique.

.../...

Tous les essais nous ont donné un résultat négatif. La méthyléthylcétone soutirée ne contient pratiquement pas d'acides. L'extraction n'a donc pas lieu dans ces conditions.

V - Conclusions

Dans cette série de manipulations en autoclave, nous avons étudié deux modes d'oxydation de la houille, dérivés de l'oxydation classique par l'oxygène et la soude.

Le premier, consistant à remplacer l'oxygène par l'air, nous a semblé intéressant à plusieurs points de vue :

- Tout d'abord, le rendement en acides solubles variant peu avec la température, il permet d'obtenir des acides solubles à température élevée avec un rendement encore égal à 50 %. De façon générale d'ailleurs, le taux de CO_2 formé est plus faible que dans les oxydations par l'oxygène.
- D'autre part, les acides solubles obtenus contiennent 85 % d'acides benzènepolycarboxyliques, à nombre moyen de carboxyle assez bas (3,87). Par contre, la vitesse d'oxydation est plus lente, surtout dans la première période de la réaction -(très rapide dans le cas de l'oxygène) et la quantité de charbon oxydé environ 3 fois plus faible.

Néanmoins, ce mode d'oxydation semble très rentable.

L'oxydation par l'oxygène et le carbonate de sodium est au contraire beaucoup moins intéressante.

En effet, le pourcentage de carbone oxydé en CO_2 est nettement plus élevé que dans les oxydations en présence de soude. Seul, l'emploi de concentrations importantes de carbonate diminue ce taux de CO_2 mais occasionne par contre des ennuis de cristallisation.

Le rendement en acides solubles est donc plus faible, ainsi que la quantité de charbon oxydé qui est diminuée de moitié.

L'emploi simultané de l'air et du carbonate n'est donc pas à envisager dans une oxydation du charbon à l'autoclave et c'est ce qui nous a conduit à utiliser un réacteur à circulation de gaz, permettant d'éliminer le CO_2 formé au cours de l'oxydation.

.../...

CHAPITRE II

OXYDATIONS DANS LE REACTEUR A CIRCULATION DE GAZ

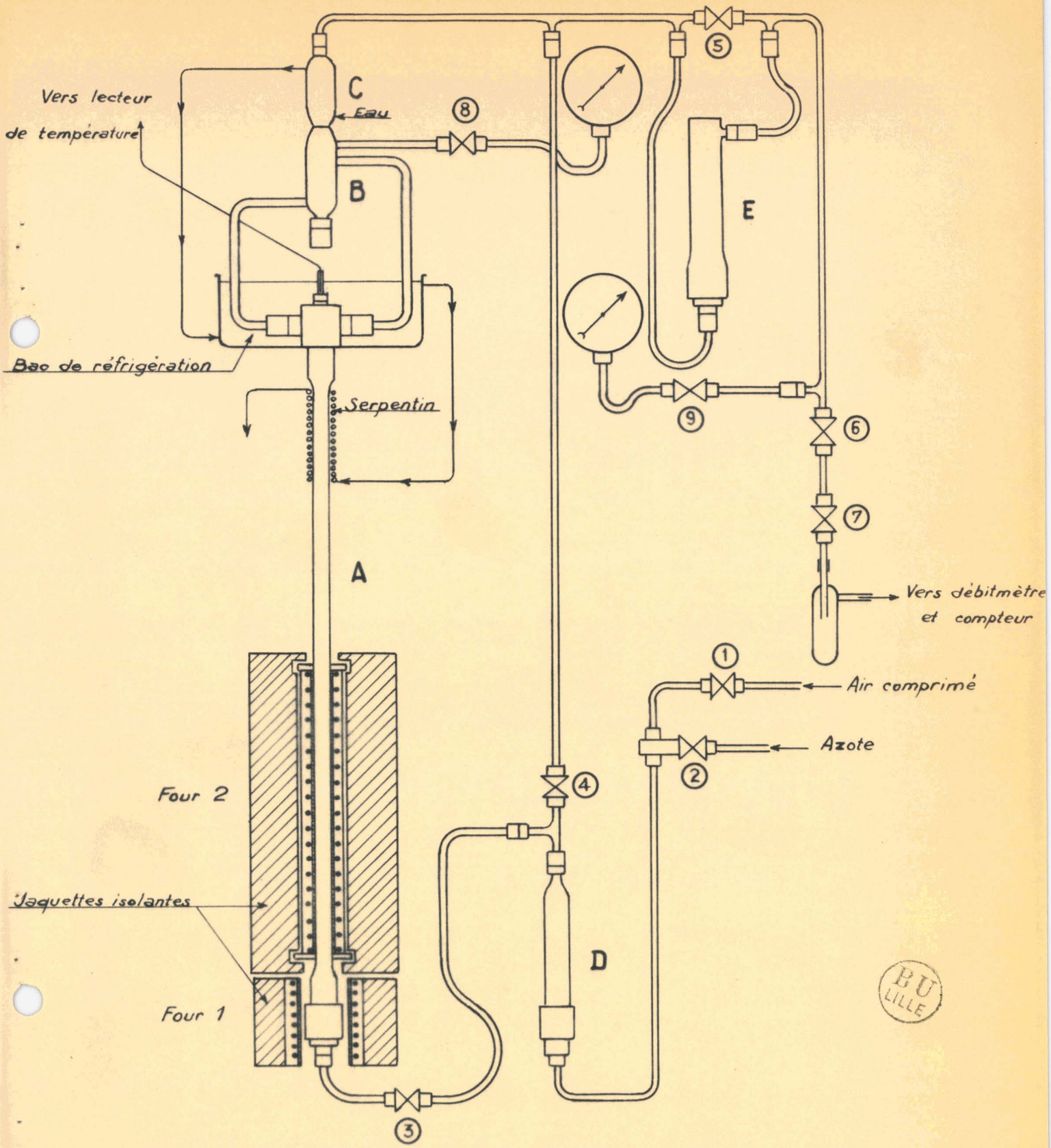
L'oxydation du charbon dans un réacteur à circulation de gaz, nous est apparu, à la lumière de nos travaux précédents, comme pouvant être intéressante à plusieurs titres :

- d'une part, elle permettrait l'utilisation simultanée de l'air et du carbonate,
- d'autre part,les conditions d'oxydation étant plus douces, il serait plus facile d'obtenir le rendement maximum en acides benzènepolycarboxyliques, sans risque de trop dégrader ces acides en acide oxalique.

I - Le réacteur

FISCHER et ses collaborateurs (14) ont été les premiers à utiliser des réacteurs basés sur le principe du renouvellement du gaz d'oxydation. Les plus anciens de ces réacteurs étaient des autoclaves munis d'une arrivée d'air comprimé, à pression constante et d'une sortie des gaz d'oxydation, après réfrigération, à un débit déterminé. L'agitation était assurée soit par balancement, soit par un agitateur rotatif. Par contre, les plus perfectionnés, possédaient une pompe, d'abord extérieure puis intérieure à l'autoclave, qui, en faisant circuler l'air comprimé et en le refoulant à travers un tube plongeant, assurait l'agitation du charbon dans la solution alcaline. Ces derniers autoclaves avaient un volume utile de 4 l environ.

.../...



Réacteur à circulation de gaz

Figure 5

BU LILLE

Disposant, dans la chromatographie sur colonne, d'un moyen d'analyse ne nécessitant que de très faibles quantités de produit, nous avons décidé de réaliser un réacteur de petite capacité, mais réalisant une bonne agitation et une bonne diffusion de l'air à travers la solution alcaline.

1°) Description du réacteur

Ce réacteur est schématisé sur la figure 5. Il consiste essentiellement en un tube d'acier A, long de 1,20 m, épais de 5 mm et d'un diamètre intérieur de 21 mm. Il est fermé à sa base par un fond vissé, contenant une plaque frittée en nickel, à travers laquelle l'air pénètre dans le réacteur (voir détails figure 6). A sa partie supérieure, une tête également vissée, comporte deux sorties latérales, diamètralement opposées, menant par des tuyauteries d'acier doux, de 6 mm de diamètre intérieur, au déphlegmateur B, surmonté d'un réfrigérant C. La tête supporte également un puits thermométrique en acier inoxydable, descendant dans l'axe du réacteur jusqu'à 10 cm de la plaque frittée, et solidaire d'un boulon vissé dans la tête.

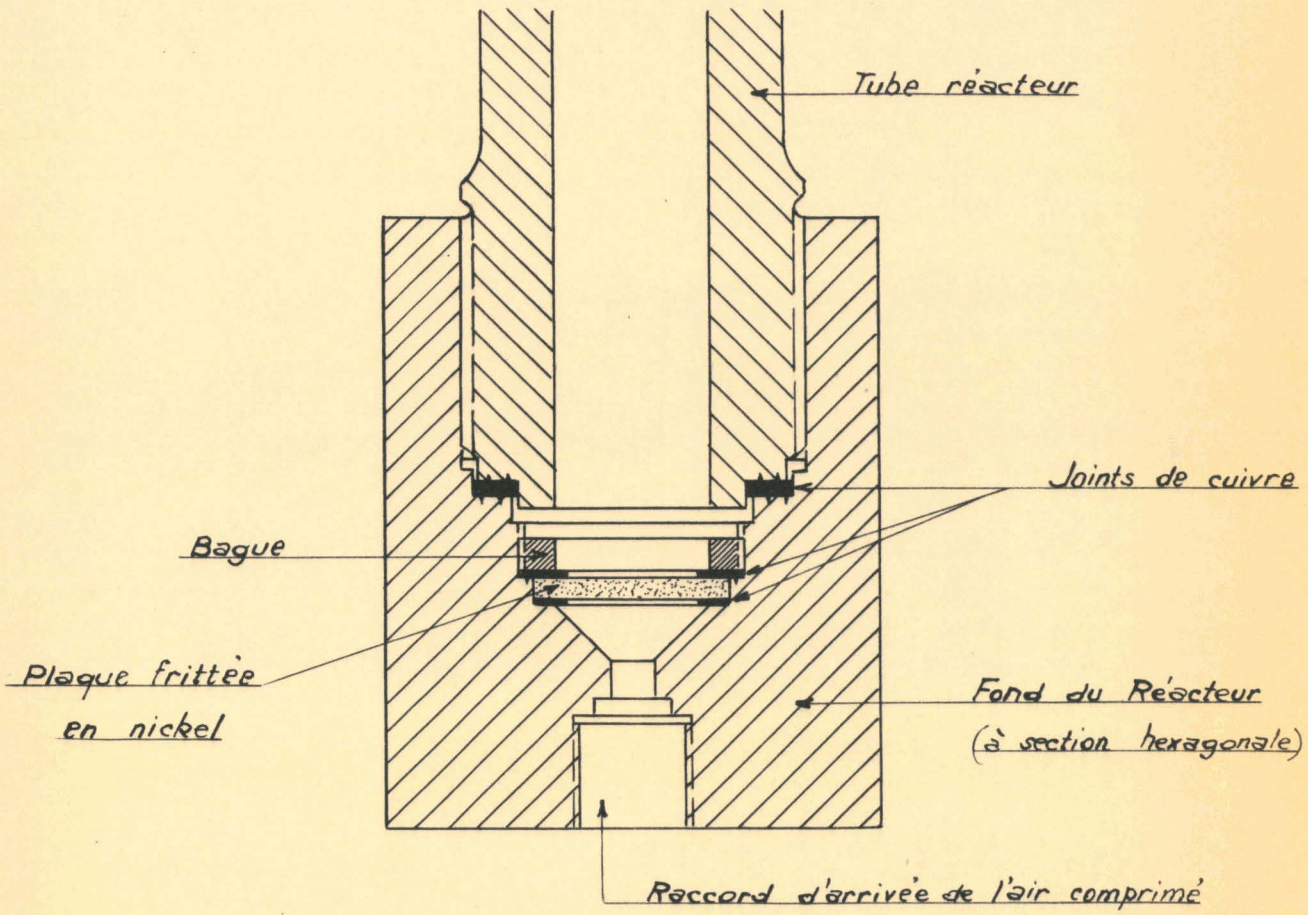
Un présaturateur D et un barbotteur à potasse E, placés respectivement dans les circuits d'entrée et de sortie du gaz, complètent le réacteur. Conçus sur le même principe, ils sont constitués d'un tube d'acier de 30 cm de long et de 200 cm³ de capacité, muni à sa base d'une plaque frittée en nickel qui assure une bonne diffusion du gaz dans le liquide.

Deux manomètres indiquent la pression, l'un au niveau du déphlegmateur, l'autre juste avant les vannes de sortie.

.../...

Détail du fond du Réacteur

Echelle : 1/1



BU LILLE

Figure 6

Enfin un réseau de tuyauteries de 3 x 8 en acier doux, relie les différents éléments et assure le passage des gaz. Il est complété par un ensemble de 9 vannes à pointeau. La vanne 1 assure l'arrivée de l'air comprimé, la vanne 2 permet le remplacement de l'air par de l'azote, les vannes 3 et 4 permettent la mise en circuit ou hors-circuit du réacteur, la vanne 5 joue le même rôle pour le barbotteur à potasse, les vannes 6 et 7 servent au réglage de la détente et du débit d'air, les vannes 8 et 9 mettent en service les deux manomètres.

L'ensemble du réacteur et de tous les accessoires et tuyauteries est monté sur un bati en cornières "Dexion" supportant le tout.

2°) Circuit de l'air dans le réacteur

L'air comprimé utilisé provient de bouteilles de 7m3, sous 150 kg/cm2 de pression, fournies par l'Air Liquide. Un détendeur réglable de 0 à 250 kg/cm2 assure une pression d'entrée constante. Le réacteur étant en fonctionnement, les vannes 1,3,6,7, 8 et 9sont ouvertes, les vannes 2,4 et 5 fermées. L'air pénètre alors d'abord dans le présaturateur, où il se sature en vapeur d'eau à 20°, afin d'éviter que la concentration de la solution alcaline ne varie trop, par suite d'un entrainement de vapeur d'eau. Il entre ensuite dans le réacteur, en traversant la plaque frittée, ce qui assure une bonne diffusion du gaz dans la solution et une agitation du charbon ressemblant au régime de fluidisation (comme nous l'ont montré des essais réalisés dans une réplique en verre du tube-réacteur).

Les gaz de l'oxydation, sortant du réacteur, traversent alors le déphlegmateur et le réfrigérant, qui condensent et séparent l'eau entraînée, puis s'il y a lieu, le barbotteur à potasse, qui fixe le gaz carbonique. Enfin, ils sont détendus à travers les deux vannes de sortie, vers le débimètre et le compteur. Un petit déphlegmateur en verre, placé à la suite des vannes de sortie, nous permet de vérifier qu'il n'y a pas d'eau entrainée par lez gaz.

.../...

3°) Chauffage du réacteur

Le chauffage du réacteur est assuré par deux fours électriques, alimentés séparèment. Le premier, d'une puissance d'environ 1000W sous 110 V, sert à chauffer le fond du réacteur. C'est un four cylindrique de 8 cm de diamètre et de 20 cm de hauteur environ. Le second, surmontant lepremier, chauffe la moitié inférieure du réacteur. Directement bobiné sur le tube, il est constitué par un enroulement de 10 m de fil "RNC 3" de 10/10, isolé du tube par une épaisseur de 3 mm de "micanite" et recouvert de bandes d'amiante. D'une puissance de 1 500 W sous 140V, il permet un chauffage rapidedu réacteur. Une jaquette cylindrique, en deux parties, faites de tôle d'aluminium etgarnies de laine minérale sur une épaisseur de 10 cm environ, complète l'isolement thermique de chacun des deux fours.

L'emploi de deux fours distincts, régulés séparèment, nous permet d'obtenir, au cours d'une oxydation, un profil de température pratiquement rectiligne, à l'intérieur du réacteur. En effet, l'appoint du petit four, compense l'arrivée d'air froid et humide à la base du réacteur. La régulation du chauffage est contrôlée à l'aide de deux couples fer-constantan placés à l'extérieur du tube, au niveau des deux fours.

De plus, afin d'assurer la bonne marche du déphlegmateur, il est nécessaire de refroidir la tête du réacteur par un bac à circulation d'eau, de grande capacité. C'est également la raison pour laquelle la partie supérieure du tube-réacteur n'est pas chauffée. Les vingt derniers centimètres sont même réfrigérés par un serpentin de cuivre à spires jointives, où circule de l'eau froide.

4°) Mode opératoire d'une oxydation

Le barbotteur à potasse étant empli et monté, la première opération consiste dans le remplissage du réacteur, qui s'effectue sur l'appareil complètement monté.

.../...

Pour cela, nous mélangeons le charbon à oxyder avec un tiers environ de la solution alcaline (soude ou carbonate suivant l'oxydation). La bouillie obtenue est introduite par l'orifice de passage du puits thermométrique, à l'aide d'un entonnoir à très longue tige. Le reste de la solution alcaline nous sert à rincer l'entonnoir et le bécher ayant servi à la bouillie. Nous revissons alors le puits thermométrique et le réacteur est prêt à fonctionner. Simultanément, nous mettons le four 1 en chauffage et admettons progressivement l'air comprimé jusqu'à une pression de 50 kg/cm2, les vannes 2,3,6 et 7 étant fermées, les autres ouvertes. La pression équilibrée, nous réglons le débit à 100 litre/heure maximum (débit à 20° et sous 1 atmosphère) en manoeuvrant les vannes 6 et 7. Nous mettons alors le barbotteur en circuit en fermant la vanne 5, puis le réacteur, en fermant la vanne 4 et ouvrant la vanne 3.

Lorsque la température extérieure au niveau du four 1 atteint 300°, nous mettons en marche le four 2 sous 140 V et réglons le four 1 pour que sa température plafonne à 350°. De la même façon, lorsque la température extérieure du réacteur, au niveau du four 2 atteint 300°, (la température intérieure étant alors de 120 à 130° environ) nous réglons le four 2 à 320°. Enfin, quand la température interne est à environ 30 ° de sa valeur désirée nous amenons la pression et le débit de l'air à leur valeur définitive, en ayant soin de mettre auparavant hors circuit le réacteur et le barbotteur à potasse. La pression et le débit stabilisés, nous remettons immédiatement le barbotteur et le réacteur en circuit et réglons les fours de façon à maintenir la température à la valeur voulue.

Cette période de montée en température et de stabilisation de la pression et du débit d'air dure environ 40 minutes, pour une température d'oxydation de 260°. Nous réalisons donc avec le réacteur, un gain de temps important, par rapport à l'autoclave, sur cette période de démarrage de la réaction.

Au cours de l'oxydation, nous devons veiller à la régulation du chauffage et au débit d'air, ces deux facteurs intervenant ensemble sur la stabilité de la température.

.../...

A la fin de l'oxydation, nous coupons l'alimentation des deux fours et démontons les jaquettes isolantes, afin d'accélérer le refroidissement. Simultanément, nous coupons l'arrivée d'air et lui substituons de l'azote, par la vanne 2, pour arrêter la réaction le plus rapidement possible. Un simple arrêt du débit d'air provoquerait une élévation de la température, bien que le chauffage soit coupé, par suite de la modification de l'état d'équilibre thermique du réacteur, la circulation du gaz entrainant une perte calorifique importante.

Après une heure environ de circulation d'azote, la température intérieure est tombée à 150°, et nous pouvons arrêter complètement le débit du gaz. Mais auparavant, nous devons mettre hors circuit le réacteur, puis le barbotteur à potasse, afin d'éviter la remontée des produits d'oxydation dans le présaturateur ou le retour de la potasse dans le déphlegmateur.

Après refroidissement complet, nous laissons s'échapper les gaz résiduels, après passage à travers le barbotteur à potasse. Nous récupérons les produits de l'oxydation en les siphonnant par l'orifice du puits thermométrique à l'aide d'une trompe à eau. Cela nous évite de démonter le réacteur durant une série d'oxydations, l'expérience nous ayant montré que deux séries de trois rinçages suffisent à nettoyer le réacteur, lorsque l'oxydation du charbon a été complète.

Le reste des opérations de récupération et de séchage des acides solubles s'effectue comme pour une oxydation à l'autoclave.

II - Oxydations par l'air et la soude

Nous avons d'abord utilisé ce réacteur pour oxyder le charbon de Bruay par l'air, en présence desoude. Ces oxydations, déjà intéressantes dans l'autoclave de 6l, nous ont permis ici, d'étudier l'influence des différents facteurs de la réaction sur la vitesse d'oxydation et sur les produits obtenus (acides benzènepolycarboxyliques, acide oxalique). Elles nous ont permis en outre, de vérifier si les résultats obtenus en autoclave étaient encore valables pour le réacteur.

.../...

A) Partie expérimentale

Le réacteur ayant un volume utile de 360 cm3, nous avons limité le volume de la solution alcaline à 200 cm3. Pour garder les mêmes proportions que dans l'autoclave, il nous fallait oxyder 12,5 g de charbon dans les 200 cm3 de soude 5N. Mais des essais préliminaires nous ont montré que dans ces conditions, la quantité desoude introduite (40 g soit une mole) était insuffisante pour fixer à la fois les acides formés, sous forme de sels de sodium, et le gaz carbonique, souf forme de carbonate neutre CO_3Na_2 (le bicarbonate CO_3HNa, n'étant pas stable dans les conditions de l'oxydation), ce qui entrainait des pertes de CO_2

Comme à l'époque de ces essais, nous n'avions pas encore de barbotteur à potasse sur le réacteur, nous avons dû réduire la quantité de charbon à oxyder à 10g. De cette façon, tout le CO_2 formé peut être fixé par la soude.

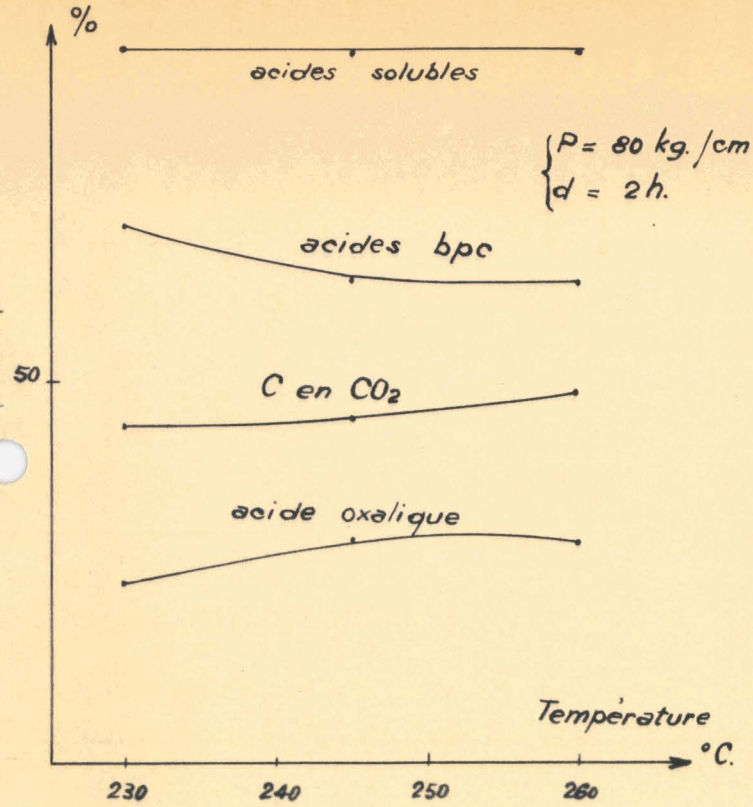
Comme dans les oxydations précédentes, nous avons dosé l'oxygène dans les gaz d'oxydation, par analyse à l'appareil d'Orsat. Nous avons également dosé l'acide oxalique dans les acides solubles extraits à la méthyléthylcétone et dans la solution aqueuse après extraction. Enfin, certains mélanges d'acides solubles ont été analysés par chromatographie sur colonne.

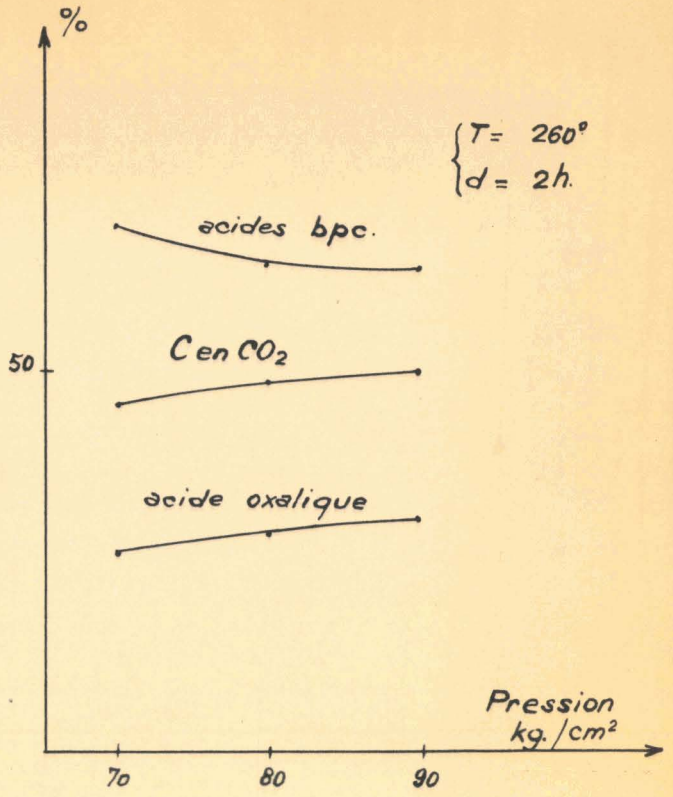
B) Résultats

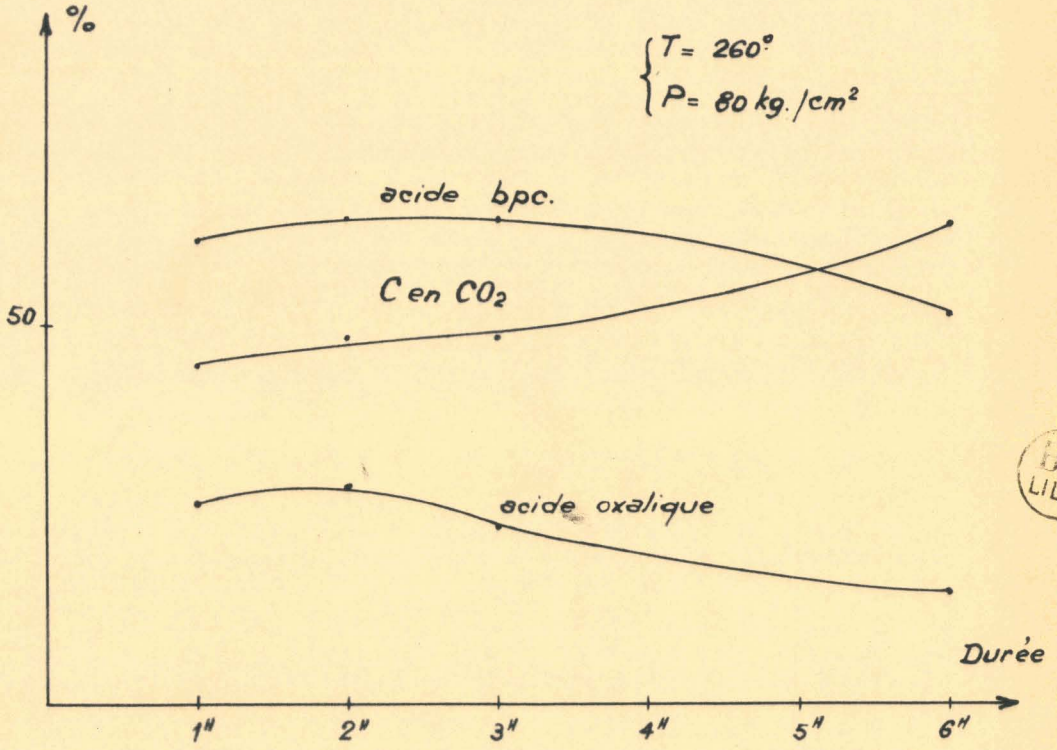
Nous avons résumés dans le tableau 9, les essais permettant d'étudier l'influence des trois facteurs : température, pression et durée d'oxydation.

Pour tous les essais : charbon : 10 g
soude : 200 cm3 de solution 5N
débit
d'air: 200 l/heure

.../...







BU LILLE

Oxydation du charbon par l'air dans le Réacteur à circulation de Gaz

Figure 7

TABLEAU IX

Oxydation -	T	P	d	% CO_2	R % ac.b.p.c. -	R% ac.oxalique
1	230°	80	2h	44,3	71,-	23,4
2	245°	"	"	45,5	63,5	29,6
3	260°	"	"	48,4	64,-	28,8
4	"	90	"	50,-	63,7	30,8
5	"	70	"	46,1	69,3	26,6
6	"	80	1h	44,8	61,-	26,3
7	"	"	3h	48,1	64,-	23,1
8	"	"	6h	63,2	51,6	14,7

R% ac.b.p.c. : rendement pondéral en acides benzènepolycarboxyliques par rapport au charbon oxydé.

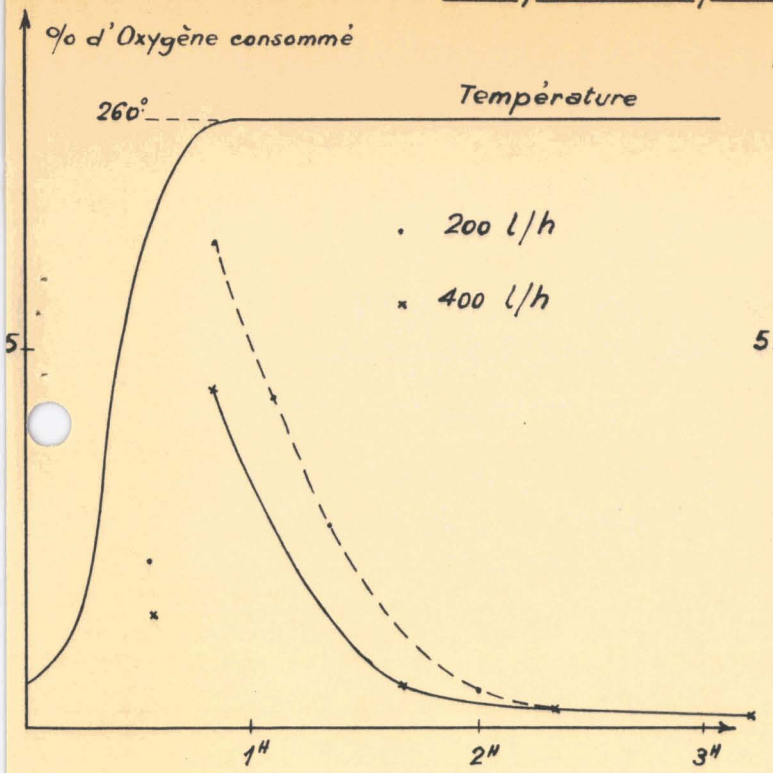
1°) Influence des différents facteurs

Nous pouvons traduire le tableau 9 en courbes, montrant les variations du pourcentage de carbone oxydé en CO_2 et des rendements en acides benzènepolycarboxyliqueset oxalique, en fonction de la température, de la pression totale et de la durée de l'oxydation. (figure 7).

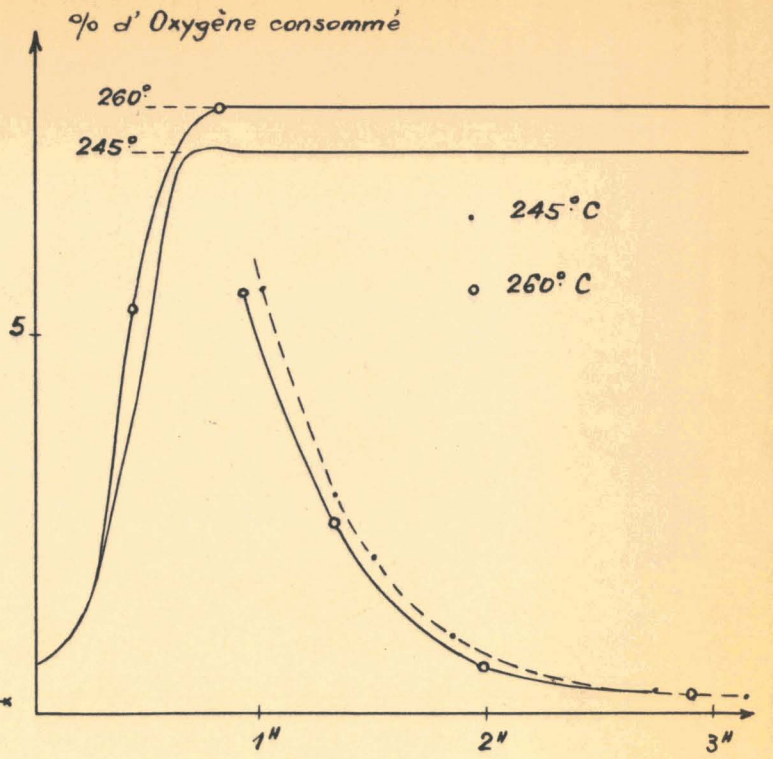
Si nous comparons ces courbes avec celles obtenues pour les oxydations par l'air dans l'autoclave de 6 l, nous constatons immédiatement qu'avec le réacteur, le taux de CO_2 formé est plus faible et varie moins avec la température comme avec la pression. Ceci peut s'expliquer. En effet, alors que dans l'autoclave, nous avions une pression partielle d'oxygène maximum de 40 à 50 kg/cm2, dans le réacteur cette pression est beaucoup plus faible. La pression totale variant entre 70 et 90 kg/cm2, nous devons à 260° retirer 37 kg/cm2 de pression de vapeur d'eau.

.../...

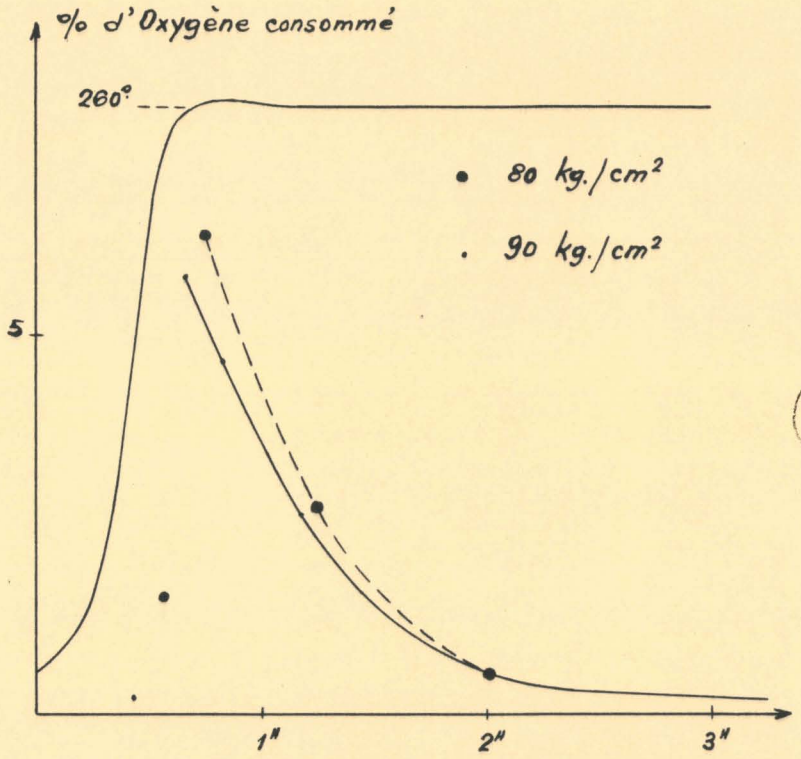
Oxydations par l'air dans le Réacteur



a) Influence du Débit



b) Influence de la Température



c) Influence de la Pression

Figure 8

BU LILLE

La pression partielle de l'air est donc de 33 à 53kg/cm2 soit 7 à 11 kg/cm2 pour l'oxygène. Cette faible pression partielle d'oxygène doit être compensée par la bonne diffusion de l'air dans la solution alcaline.

Par contre, le rendement en acides solubles semble, comme dans les oxydations à l'autoclave, être constant dans la zone de température considére. Néanmoins, leur teneur en acide oxalique varie avec la température d'oxydation et le rendement en acides benzènecarboxyliques décroit légèrement quand la température augmente.

Enfin, l'influence de la durée d'oxydation parait plus importante que dans l'autoclave, toute proportion gardée, ce qui prouve que le réacteur est plus efficace.

2°) Variation de la pression partielle d'oxygène

Le dosage de l'oxygène dans les gaz d'oxydation, nous a permis d'étudier la variation de la pression partielle d'oxygène dans le réacteur, en fonction du temps d'oxydation.

Nous avons d'ailleurs, sur la figure 8, préféré, pour des raisons de clarté, tracer les courbes de variation de l'oxygène consommé en fonction du temps (l'oxygène consommé étant le complément à 21 %, du pourcentage d'oxygène dosé dans les gaz d'oxydation). Ces courbes nous montrent l'influence du débit, de la température et de la pression totale sur la vitesse d'oxydation.

Nous voyons que dans tous les cas, la réaction démarre assez brutalement, pratiquement dès l'instant où la température d'oxydation est atteinte, et se ralentit fortement après 1 h 30 à 2 h d'oxydation.

.../...

L'influence des différents facteurs s'explique facilement : un débit plus grand, en augmentant le volume d'oxygène disponible instantanément, permet à la pression partielle d'atteindre plus vite sa valeur limite. L'influence de la pression s'explique de la même façon, mais les différences de pression étant beaucoup plus limitées, la variation est plus faible. Quant à la température, elle fixe surtout la période d'induction, après laquelle la réaction démarre.

Nous devons d'ailleurs remarquer que le fait que le pourcentage d'oxygène consommé devient constant et très faible, ne signifie pas que la réaction s'arrête, mais que sa vitesse devient uniforme et telle que la consommation d'oxygène est compensée par l'apport constant d'air frais.

En définitive, le réacteur nous parait plus efficace pour oxyder le charbon par l'air, que l'autoclave.

3°) Les acides obtenus

Pour chaque oxydation nous avons dosé l'acide oxalique dans les acides solubles obtenus.

Nous avons en outre étudié par chromatographie sur colonne les acides obtenus dans les oxydations 3 et 8 (moyenne et longue durées). Les résultats de ces chromatographies sont résumés dans le tableau 10.

.../...

TABLEAU X

Acides	Oxydation 3	Oxydation 8
Trimellique	10,2	12,8
Hémimellique	12,35	12,7
Mellophanique) Pyromellique)	15,3	17,25
Prehnitique	10,75	12,25
Pentacarboxylique	12,85	21,5
Mellique	5,25	6,5
Total	66,70 %	83,- %
Acide oxalique	31,4 %	22,1 %

L'analyse chromatographique des acides benzènecarboxyliques étant beaucoup plus exacte sur la répartition des différents acides que pour leur dosage global (obtenu à 4 % près) il nous semble plus significatif de comparer la composition de ces deux mélanges d'acides et leur nombre moyen de carboxyle.

TABLEAU XI

Acides	Oxydation 3	Oxydation 8
Tricarboxyliques	33,8 %	30,7 %
Tétracarboxyliques	39,1	35,6
Pentacarboxylique	19,3	25,9
Mellique	7,8	7,8
Nombre moyen de carboxyle	3,874	3,965

.../...

Nous voyons ainsi qu'en augmentant la durée de l'oxydation nous provoquons une dégradation des acides benzènepolycarboxyliques, analogue à celle étudiée dans le chapitre précédent. Elle se traduit essentiellement par une diminution de la proportion d'acides tri et tétracarboxyliques au profit du pentacarboxylique, soit en résumé, par une augmentation du nombre moyen de carboxyle. Ceci est encore une preuve de l'efficacité du réacteur. Néanmoins, nous devons remarquer que ce nombre moyen de carboxyle reste inférieur à 4, alors qu' une oxydation par l'oxygène nous donnait dans l'autoclave, des acides à nombre moyen de carboxyle supérieur à 4.

III - Oxydations par l'air et le carbonate

L'oxydation du charbon par l'air et la soude, dans le réacteur, nous ayant donné des résultats satisfaisants, nous avons repris les essais de remplacement de la soude par le carbonate, en vue desquels d'ailleurs, ce réacteur avait été conçu.

1°) Partie expérimentale

Afin d'éviter des ennuis de cristallisation de la solution alcaline dans le réacteur, nous avons utilisé le carbonate de potassium, nettement plus soluble que le carbonate de sodium. Cela nous a permis d'utiliser des solutions de concentration croissante de 2N à 5N.

Le mode opératoire d'une oxydation est exactement le même que pour les essais précédents.

10g de charbon pour 200 cm3 de solution de carbonate.

La seule difficulté résidait dans l'absorption quantitative du gaz carbonique formé au cours de la réaction. Pour cela, nous avons utilisé un barbotteur à potasse, muni d'une plaque frittée en nickel. Des essais préliminaires nous

.../...

avaient montré qu'un simple barbotteur à tube plongeant était insuffisant, bien que l'absorption se fasse sous pression. Et même avec une plaque frittée assurant une très bonne diffusion du gaz, nous avons dû employer une solution de potasse très concentrée, à 800 g par litre.

Le barbotteur ayant un volume de 200 cm3, nous n'y introduisons que 100 cm3 de solution de potasse, afin d'éviter tout entrainement de liquide lors du passage des gaz.

L'oxydation terminée, le barbotteur est séparé du réacteur, puis vidé et rincé 5 à 6 fois à l'eau permutée. La potasse puis l'eau de rinçage sont recueillies dans une fiole à vide, après avoir traversé la plaque frittée et le barbotteur, grâce à l'aspiration d'une trompe à eau. Le volume de la solution est alors exactement mesuré (400 cm3 environ) et le CO_2 est dosé sur une partie aliquote de 15 cm3, suivant la technique habituelle.

Le même dosage est effectué sur la solution provenant du réacteur.

L'acidification, l'extraction et le séchage des acides se font suivant le processus habituel.

2°) Résultats

Nous avons effectué une série d'oxydations en faisant varier la concentration de la solution de carbonate de potassium.

Les autres facteurs de la réaction sont resté les mêmes pour tous ces essais.

.../...

Ce sont :

Température : 260°
Pression : 80 kg/cm2
Débit d'air : 200 l/heure
Durée de l'oxydation : 2 heures

Les résultats de ces oxydations sont résumés dans le tableau 12. A côté du rendement pondéral en acides solubles, nous avons fait figurer le pourcentage d'acide oxalique contenu dans ces acides.

TABLEAU XII

Oxydation	Concentration en $CO_3 K_2$	% de C en CO_2.	R % en acides solubles	% d'acide oxalique
1	5N	60,6	72,5	0,25
2	4N	61,5	68,2	0,80
3	3N	64,4	64,4	2,—
4	2N	56,7	47,-	3,65

Il apparait immédiatement que le taux de carbone oxydé en CO_2 est plus important que dans les oxydations par l'air et la soude. Ce qui confirme d'ailleurs les résultats que nous avions obtenus dans l'autoclave de 6l.

Mais, mis à part l'oxydation 4, ces oxydations présentent une particularité intéressante, les acides solubles extraits à la méthyléthylcétane ne contiennent que très peu d'acide oxalique et l'on peut en première approximation, confondre le rendement en acides benzènepolycarboxyliques avec le rendement en acides solubles.

.../...

Les valeursobtenues sont alors égales ou même supérieures à celles obtenues dans les oxydations par l'air et la soude.

L'oxydation 4, avec une concentration 2N en carbonate, nous a par contre donné un résultat différent. En effet, après un premier essai d'extraction des acides solubles par la méthyléthylcétone, ne donnant aucun résultat, nous avons dans un deuxième essai, effectué une extraction préalable à l'éther.

Nous avons de cette façon récupéré 2,85 g d'acides aliphatiques, à forte odeur acétique, d'aspect visqueux. Ensuite, une deuxième extraction de la solution aqueuse, à la méthyléthylcétone, nous a donné 4,41 g d'acides solubles, de séchage facile, ayant l'aspect ordinaire des acides d'oxydation de la houille. Le dosage de l'acide oxalique n'a donné de résultat que pour ce mélange d'acides solubles.

Nous avons également étudié les acides solubles de l'oxydation 2, par chromatographie sur colonne. Deux chromatographies sucessives nous ont donné le même résultat de 93 % d'acides benzènepolycarboxyliques identifiés. A partir de ce résultat, nous avons pu en outre, calculer le nombre moyen de carboxyle que nous avons trouvé égal à 3,923.

Ces résultats, concernant le rendement en acides solubles et la faible proportion d'acide oxalique, semblent confirmés par les travaux du japonais YOSHIO KOMIYA qui a oxydé un charbon bitumineux par l'oxygène dans une solution de carbonate de sodium. (12).

.../...

IV - Conclusion

Le réacteur à circulation de gaz nous a donné des résultats très intéressants. Il présente sur un autoclave classique plusieurs avantages :

- Tout d'abord, il diminue de façon appréciable la durée d'une oxydation du charbon par l'air, et cela pour deux raisons. D'une part, il réduit la période de mise en température du milieu réactionnel, d'autre part, grâce à son efficacité plus grande, il réduit également la durée de l'oxydation proprement dite tout en aboutissant au même résultat.

- Ensuite, il met en oeuvre des pressions nettement inférieures à celles qu'atteint un autoclave en plein fonctionnement, ce qui réduit l'encombrement et le poids du réacteur.

- Enfin, il permet surtout d'oxyder un charbon par l'air et le carbonate, tout en obtenant des acides benzènepolycarboxyliques avec un rendement au moins égal à celui obtenu dans une oxydation classique. Ce procédé à l'avantage de supprimer l'emploi de l'oxygène et de la soude. De plus les acides obtenus ne contiennent pas d'acide oxalique et peuvent donc être directement utilisés en tant que mélange d'acides aromatiques.

Le réacteur à circulation de gaz renddonc beaucoup plus intéressante l'extansion à l'échelle industrielle, de la fabrication des acides benzènepolycarboxyliques à partir de l'oxydation de la houille.

.../...

CHAPITRE III

POLYESTERS A PARTIR DES ACIDES SOLUBLES D'OXYDATION DE LA HOUILLE

Depuis longtemps, de nombreux auteurs ont recherché des utilisations diverses des acides d'oxydation de la houille.

L'utilisation directe de ces acides a été très peu étudiée. Ce n'est que récemment que des travaux ont montré qu'ils pouvaient avantageusement servir comme fluidisant des boues de forages ou dans l'encollage des fibres textiles (15).

Par contre, la plupart des travaux et parmi les plus anciens, concernent la fabrication de matières plastiques à partir des réactions de condensation de ces polyacides, avec les polyols notamment, ou de nombreux autres produits. L'utilisation des esters butyliques (ou d'alcools plus lourds) des acides d'oxydation de la houille, pour leurs propriétés de plastifiants, a également été envisagée. Une revue détaillée de ces premiers travaux a d'ailleurs été faite par B.L. VAN DUUREN(15).

Des travaux récents ont montré que des résines thermodurcissables, obtenues à partir de ces acides, pouvaient avantageusement remplacer les résines phénol-formol, dans la fabrication des moules de fonderie (15).

Notre but, dans ce travail, n'a pas été d'étudier tous les modes de fabrication des polyesters à partir des acides solubles d'oxydation de la houille, ce problème étant trop vaste et nécessitant un matériel trop particulier.

Nous avons simplement voulu étudier la réaction d'estérification de ces acides par l'éthylène glycol et voir éventuellement quel pourrait être l'emploi du produit brut obtenu.

.../...

I - Expériences témoins

1°) Estérification des acides orthophtalique et trimésique

Afin d'assimiler la technique d'une telle réaction, nous avons d'abord réalisé des expériences d'estérification classique. Nous disposions pour cela de l'ouvrage de base de G.D. d'ALELIO (17) sur la fabrication expérimentale de matières plastiques.

Nous avons facilement réalisé l'estérification de l'anhydride phtalique par le glycérol et par le diéthylène glycol. Les réactants sont mélangés dans le rapport d'un équivalent de fonction acide pour un équivalent de fonction alcool. Le mélange est chauffé dans un bécher, sur une plaque chauffante électrique. Un agitateur et un thermomètre, plongeant dans le bécher, complètent le matériel.

Nous suivons l'évolution de la réaction, à mesure que la température s'élève, par des prélèvements sur lesquels nous mesurons l'indice d'acide. Ces prélèvements nous servent en outre à apprécier qualitativement la viscosité et l'homogénéité du produit obtenu.

Par contre, l'estérification de l'acide trimésique par l'éthylène-glycol, suivant ce mode opératoire, ne nous a donné aucun résultat. Après une heure de chauffage à 200°, l'acide n'est pas encore dissous dans le glycol et le mélange reste hétérogène, rendant impossible toute mesure valable de l'indice d'estérification.

2°) Estérification de l'acide téréphtalique

N'ayant obtenu aucun résultat avec l'acide trimésique, nous avons essayer de fabriquer le polyester "Tergal" en estérifiant l'acide téréphtalique par l'éthylène glycol.

.../...

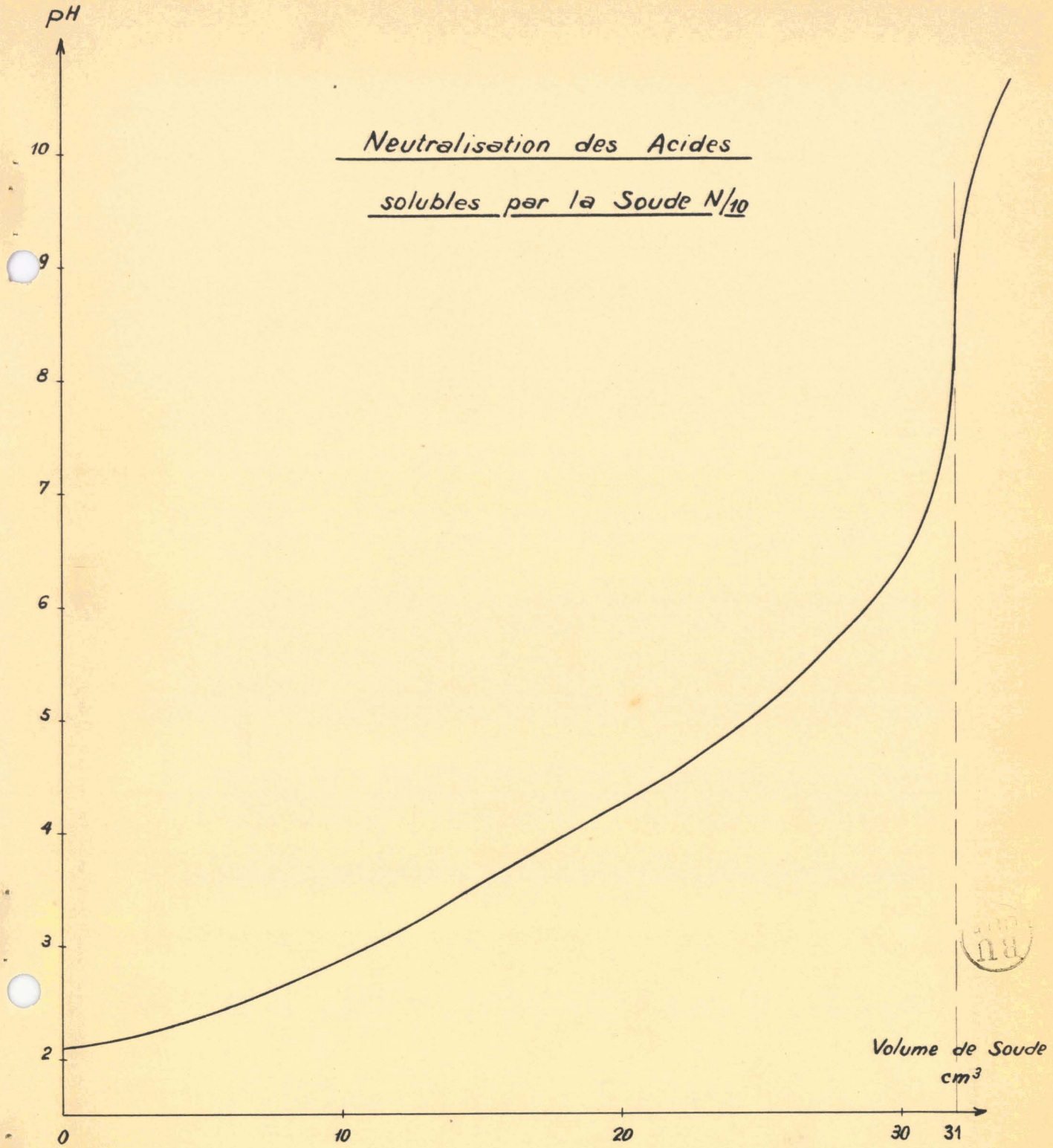

pH
Neutralisation des Acides
solubles par la Soude N/10
10
9
8
7
6
5
4
3
2
0
10
20
30
31
Volume de Soude
cm³

Figure 9

Nous inspirant d'un brevet anglais (18) nous avons adopté le mode opératoire suivant :

Nous chauffons à reflux à 200° l'acide téréphtalique dans un grand excès de glycol, en présence de 0,1 % d'acide paratoluènesulfonique, servant de catalyseur. Après une centaine d'heures d'ébullition, nous obtenons une solution limpide, qui précipite un solide blanc par refroidissement. Ce "monomère" obtenu est lavé à l'eau, puis séché à l'étuve à vide. Enfin, par chauffage à 280°, sous azote, de ce monomère, nous obtenons unpolymère solide fondant vers 230°.

Ayant ainsi expérimenté deux modes d'estérification d'acides benzènepolycarboxyliques, nous avons alors essayé d'estérifier les acides solubles d'oxydation de la houille.

II - Polyesters d'acides solubles avec l'éthylène glycol

1°) Essai préliminaire

Nous avons d'abord effectué un premier essai d'estérification des acides solubles par le glycol, suivant le mode opératoire adopté dans le casde l'acide téréphtalique.

Après 72 heures de chauffage à reflux à 150°, nous obtenons une solution brune. Cette solution restant limpide à froid, nous éliminons le glycol en excès par distillation sous vide. Nous obtenons ainsi, après élimination de 55 % du glycol initial, une résine visqueuse, brun foncé, que nous chauffons sous azote, afin de terminer la polymérisation. Mais après 4 heures à 220 °, la résine est toujours pateuse. Il semble que l'excès de glycol ne soit pas complétement éliminé. En effet, un petit échantillon, séché à l'étuve à 140° pendant 24 heures, nous donne une résine solide, noire et brillante, très dure.

.../...

2°) Mesure de l'indice d'acide : dosage des acides solubles

La façon la plus simple de suivre la réaction d'estérification, consiste à doser les acides non encore estérifiés, sur des échantillons prélevés en cours de réaction. Mais pour cela, il nous faut doser les acides solubles avec une précision suffisante.

Une série d'essais nous a montré que ce dosage pouvait se faire facilement, par la soude décinormale, en repérant le point équivalent de la neutralisation, sur la courbe de pH relevée au pH mètre. Le mode opératoire de ce dosage est le suivant :

Nous pesons avec précision 200 mg environ d'acides, qui sont dissous dans 100 cm3 d'eau permutée. Nous les neutralisons alors progressivement par la soude $\frac{N}{10}$, en mesurant le pH de la solution, après chaque addition de soude. Ces mesures sont faites à l'aide d'un pH mètre Heito, à électrode de verre. Le point d'inflexion de la courbe de pH, nous donne la quantité équivalente de soude (voir figure 9).

Quatre dosages, sur deux mélanges d'acidesdifférents, nous ont donné les résultatssuivants :

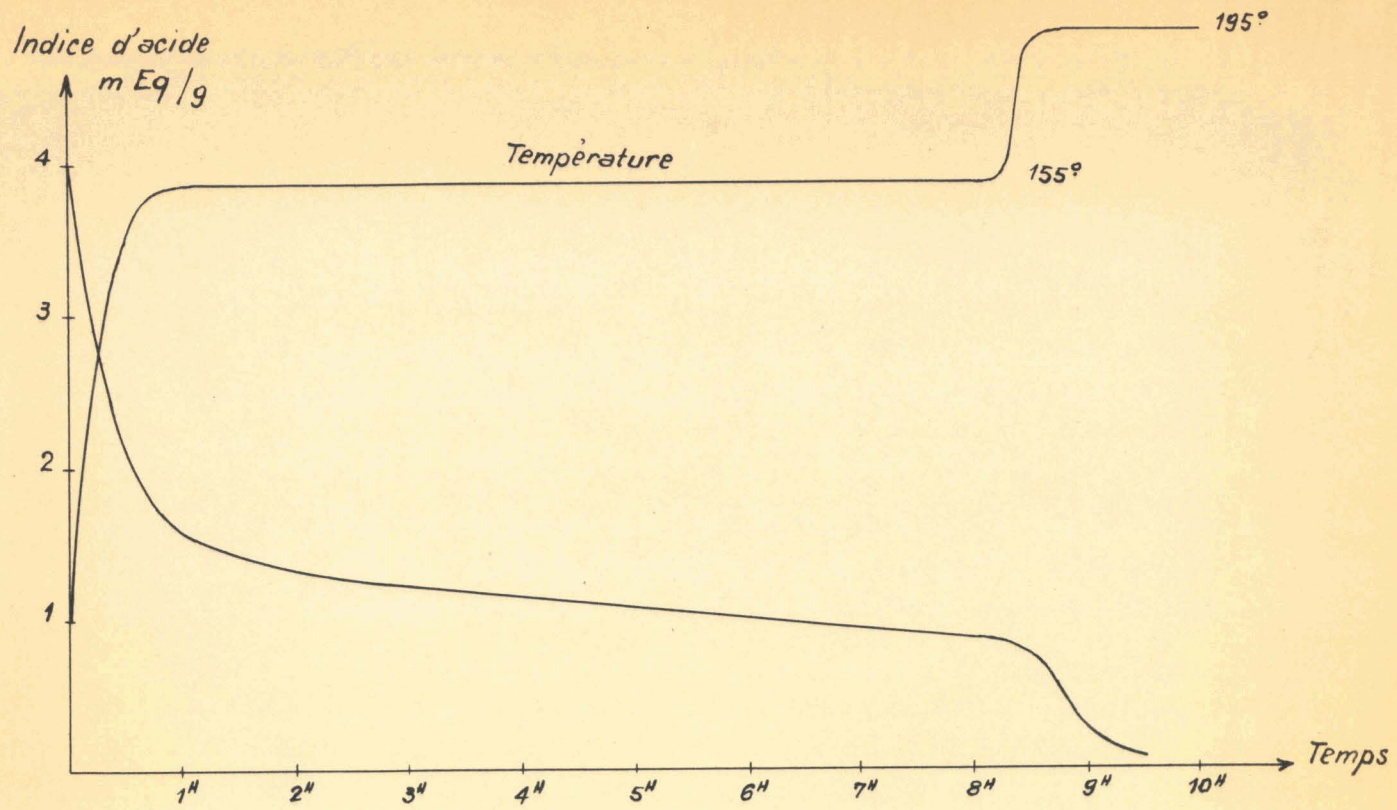
TABLEAU XIII

Acides	Poids de l'échantillon	Volume équivalent de soude	Indice d'acide en mEq/g.
a	129,0mg	17,6cm3	13,64
"	238,4	32,6	13,67
b	229,6	30,0	13,07
"	244,0	32,0	13,11

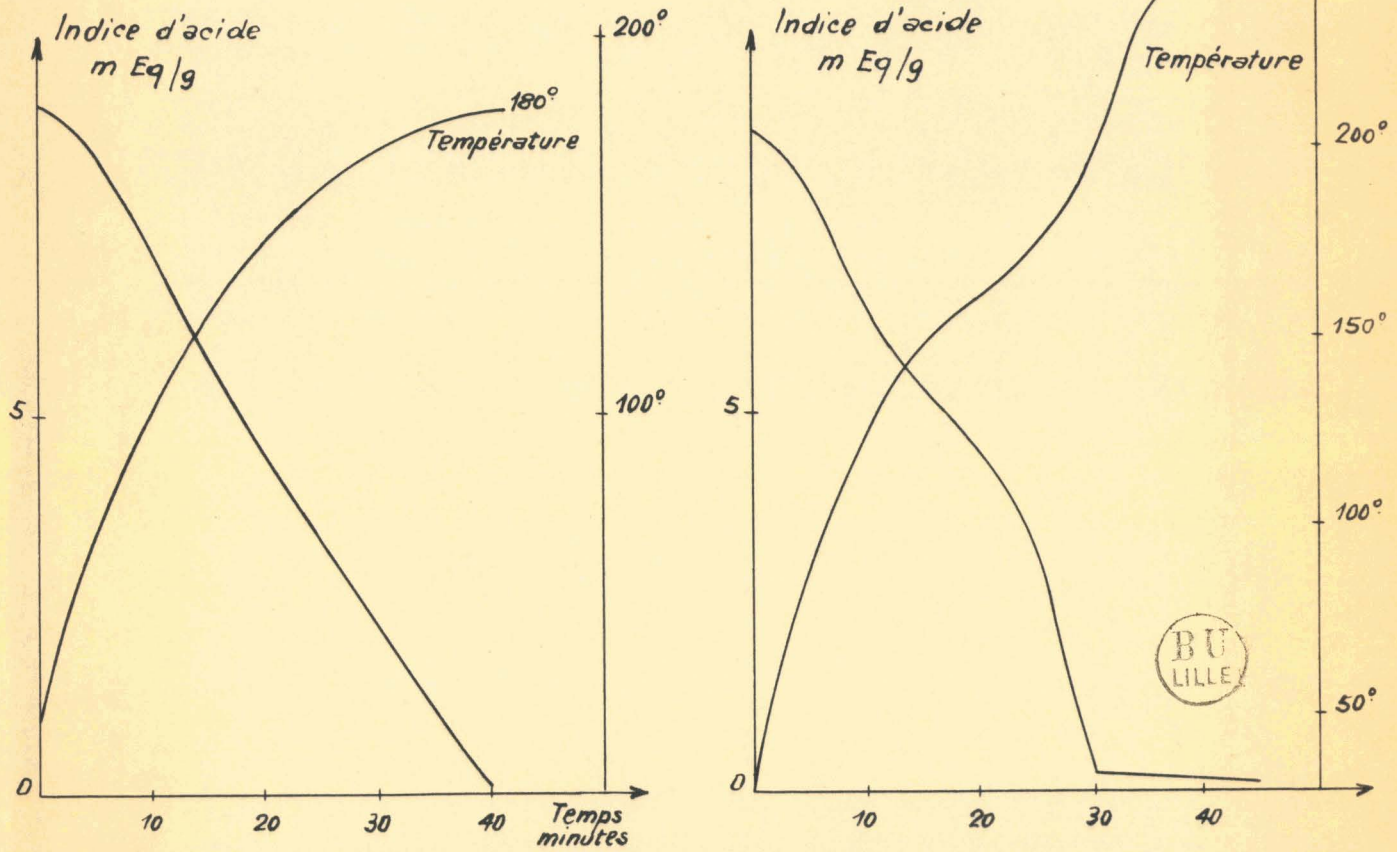
Les résultats sont donc reproductibles.

La mesure de l'indice d'acide sur les échantillons de résine, en cours d'estérification, se fera de la même façon.

.../...



a) Estérification par chauffage à reflux



BU
LILLE

b) Estérification avec élimination d'eau

Figure 10

3°) Etude de l'estérification

a) Estérification par chauffage à reflux

Dans un premier essai nous avons chauffé à reflux, à 155°, 20 g d'acides solubles et 44 g de glycol (soit une proportion de 1 équivalent d'acide pour 5 équivalents de glycol), tout en mesurant l'indice d'acide sur des échantillons prélevés dans le ballon, à des instants donnés, la température restant constante.

La courbe de variation de l'indice d'acide en fonction du temps d'estérification illustre ces résultats (figure 10a)

Nous voyons ainsi que l'estérification, d'abord rapide dans la première heure, se ralentit ensuite fortement.

Mais si nous remplaçons le réfrigérant à reflux par une petite colonne à distiller, et que nous élevons la température afin d'éliminer l'eau par distillation, nous voyons que l'indice d'acide diminue rapidement pour tendre vers 0.

Cet essai nous montre donc que l'estérification est pratiquement complète, si l'on élimine l'eau formée au cours de la réaction.

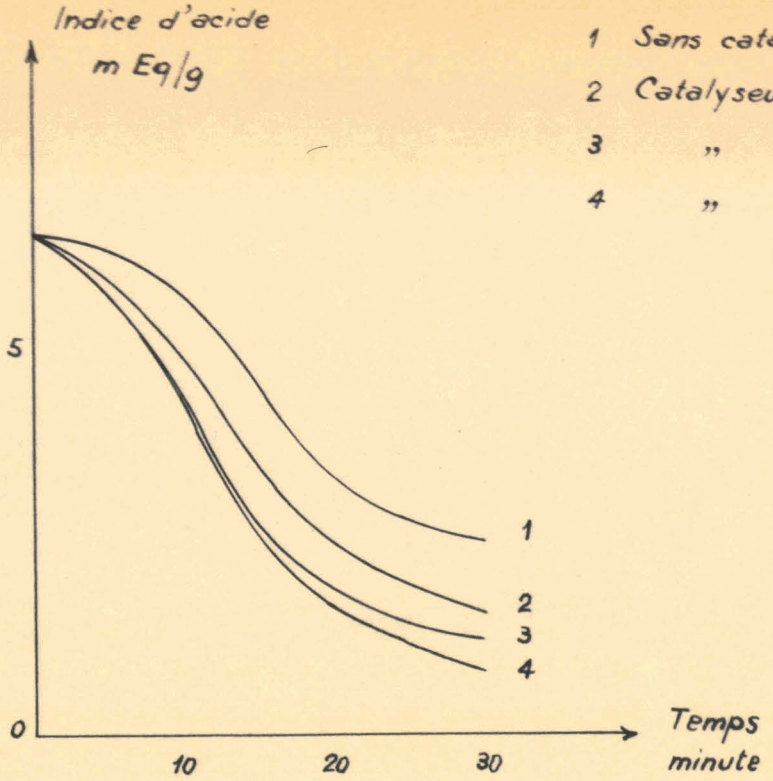
b) Estérification avec élimination de l'eau

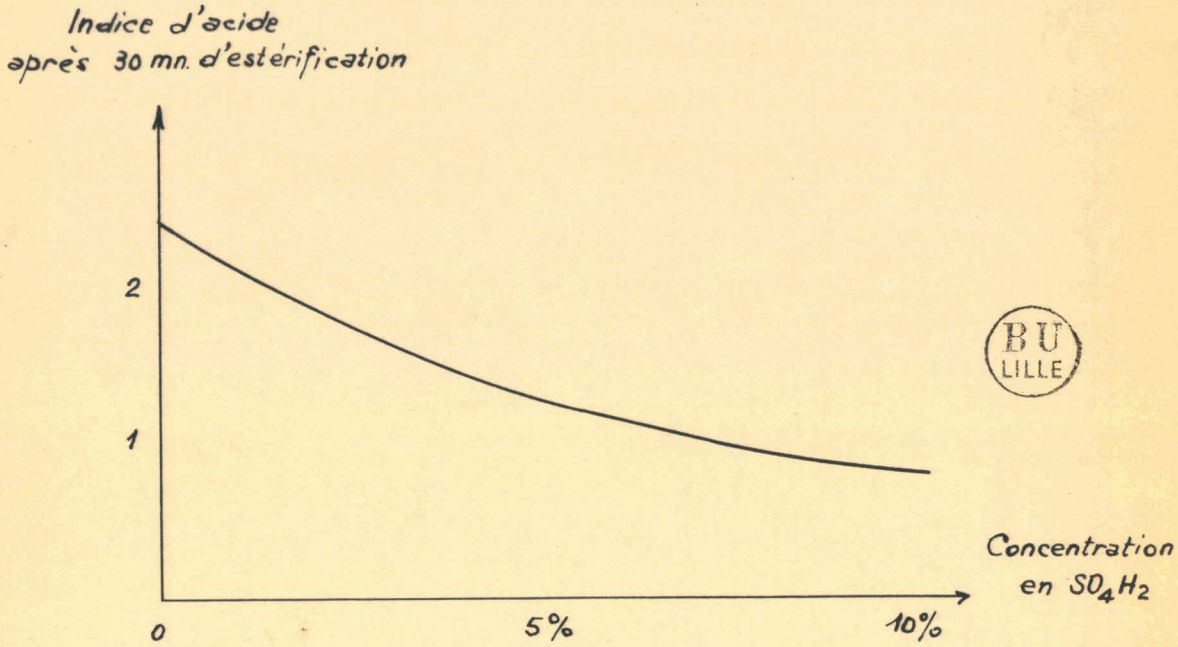
Nous avons alors repris de nouveaux essais d'estérification en modifiant le mode opératoire.

D'une part, la quantité de glycol est réduite à 10g pour 20 g d'acides solubles (soit un rapport voisin de 1 pour les équivalents).

D'autre part, l'estérification a lieu dans un ballon, surmonté d'une petite colonne à distiller, afin d'éliminer l'eau se formant au cours de la réaction.

.../...





BU
LILLE

Catalyse de l'Estérification par l'Acide Sulfurique

Figure 11

Les essais 2 et 3 (figure 10 b) nous montrent l'influence de la température sur la vitesse d'estérification. Nous voyons que cette réaction est très rapide, l'estérification étant pratiquement complète après 30 à 40 minutes, la température avoisinant 200°.

Dans chacun de ces essais nous recueillons environ 5 g de distillat, et la résine obtenue est noire et compacte, contrairement à celle de l'essai 1 qui contient un fort excès de glycol, devant être éliminé par distillation sous vide.

c) Catalyse de l'estérification par l'acide sulfurique

Dans une série d'essais, par chauffage à reflux de 10 g d'acides solubles et 10 g de glycol, en présence d'acide sulfurique concentré, en concentration croissante, nous avons étudié l'effet de la catalyse acide sur l'estérification. Pour chaque essai, l'allure de chauffage est la même, la température atteignant 145° au bout de 30 mn.

L'indice d'acide est mesuré sur des échantillons prélevés aux instants 15,20 et 30 mn (pour chacun de ces résultats on déduit l'acidité due au catalyseur). L'indice d'acide de départ est calculé.

Il semble surtout, d'après les courbes d'estérification obtenues, que la présence d'acide sulfurique permette un démarrage plus rapide (c'est-à-dire à température plus basse) de la réaction (figure 11).

Malheureusement l'acide sulfurique catalyse également l'hydrolyse du polyester formé, comme nous l'ont montré des essais ultérieurs, et finalement la résine obtenue, bien que durcissant à température plus basse, est peu intéressante à cause de sa mauvaise résistance à l'eau.

.../...

4°) Polyesters obtenus

Les polyesters obtenus dans ces différents essais, soit directement dans le cas des estérifications avec élimination d'eau, soit après distillation sous vide du glycol en excès et chauffage à 200° dans les autres cas, se présentent sous laforme d'une résine solide, noire et brillante, plus ou moins dure suivant le traitement thermique qu'elle a subi. Cette résine est thermodurcissable. Sa résistance à l'hydrolyse dépend également de son traitement thermique.

Un résine obtenue par estérification avec élimination de l'eau, en 40 minutes à 180° (essai 2) est hydrolysée à 20 % environ après 5 heures dans l'eau à l'ébullition. Mais après chauffage à 200° pendant une à deux heures, sa résistance à l'hydrolyse est fortement accrue.

La coloration intense des polyesters obtenus, même en effectuant toutes les phases de l'estérification sous atmosphère d'azote, limite leur emploi. Néanmoins, ils peuvent être utilisés comme liant ou agglomérant de certains produits bruts. La technique est alors très simple. Il suffit d'arrêter l'estérification dans sa première phase, de façon à obtenir un produit encore soluble dans l'eau. Ce produit, en solution aqueuse, peut être facilement mélangé à d'autres constituants et par cuisson de la pâte vers 200°, la polymérisation se termine avec évaporation de l'eau et durcissement de la résine. Nous avons, suivant cette technique, effectué des essais d'agglomeration de fines de charbon, qui nous ont donné des résultats satisfaisants dans la mesure des moyens dont nousdisposions pour les effectuer.

.../...

CONCLUSION

Dans le but de contribuer au développement pratique de la fabrication d'acides benzènepolycarboxyliques par oxydation de la houille, nous avons mis au pointun procédé d'oxydation des charbons par l'air sous pression, et en présence d'une solution de carbonate alcalin.

Procédant par étape, nous avons étudié successivement le remplacement de l'oxygène par l'air, puis celui de la soude par le carbonate de sodium, dans les oxydations classiques, en autoclave. Les résultats obtenus nous ont montré que l'oxydation par l'air était intéressante car elle permettait d'obtenir des acides solubles riches en acides benzènepolycarboxyliques, avec un rendement pondéral encore voisin de 50 %. Il nous est apparu par contre, que l'emploi simultané de l'air et du carbonate serait peu rentable dans un autoclave classique.

Ceci nous a donc amené à mettre au point un réacteur à circulation de gaz.

Reprenant les essais d'oxydation du charbon par l'air et la soude, nous avons montré l'efficacité de ce réacteur, supérieure à celle de l'autoclave. Il nous a permis notamment de diminuer la pression et la durée d'oxydation, tout en obtenant des rendements en acides solubles égaux ou supérieurs aux rendements habituels.

Enfin, l'oxydation du charbon par l'air et le carbonate de potassium, dans ce réacteur, s'est révélée très intéressante. En effet, les acides obtenus ne contenant que très peu d'acide oxalique, le rendement en acides benzèneplycarboxyliques est au moins égal à celui obtenu dans les oxydations par l'oxygène et la soude.

.../...

Comme ces acides peuvent trouver de nombreuses applications pratiques, notamment dans la fabrication des polyesters et des résines thermodurcissables, nous espérons pouvoir contribuer par ce travail au développement de la chimie de la houille.

B I B L I O G R A P H I E

1 - H.C. HOWARD — Chemistry of coal utilisation. chap. 18 H.H. Lowry, edit. J. Wiley Inc. New York 1945

2 - F. GONZALEZ SANCHEZ — Combustibles (Espagne) 71, 3-39, 1954

3 - M.A. ETIENNE — Centre de Carbochimie. Faculté des Sciences Lille 1957. 5è séance.

4 - F. FISCHER-H. SCHRADER — Ges. Abh. Kenntniss Kohle 5, 200, 1920

5 - R.C. SMITH-R.C. TOMARELLI- H.C. HOWARD - J. Am. Chem. Soc. 61, 2398-402, 1939

6 - N.W. FRANKE-M.W.KIEBLER — Chem. and Ind. 58, 580-1, 1946

7 - N.W. FRANKE-M.W.KIEBLER — C.H. RUOF .... Ind. Eng. Chem. 44, 11, 2784-92, 1952

8 - F. VALADON — Thèse d'Ingénieur Docteur Lille 1959

9 - J.E. GERMAIN-F.VALADON — Bull. Soc. Chim.1415, 1958

10 - J.E. GERMAIN-F.VALADON — Bull. Soc. Chim. 11, 1960

11 - F. FISCHER-H.SCHRADER-W. TREIBS - Ges. Abh. Kenntniss Kohle 5, 267-91, 1920

12 - YOSHIO KOMIYA — Kogyo Kagaku Zasshi 61, 197-200, 1958

13 - F.G. PARKER - J.P. FUGASSI - H.C. HOWARD - Ind. Eng. Chem. 47, 8, 1586-92, 1955

14 - F. FISCHER — Ges. Abh. Kenntniss Kohle, 4, 13-25, 1919

15 - W.L. ARCHER - R.S. MONTGOMERY - K.B. BOZER - J.B. LAUCH Ind. Eng. Chem. 52, 10, 849-52, 1960

16 - B.L. VAN DUUREN — J. South African Chem. Inst. 5, 12, 222-26, 1951

17 - G.F. D'ALELIO — Experimental Plastics and synthetic Resins Wiley, New York , 1955

18 - J.R. WHINFIELD - J.T. DICKSON - English Patent n° 578.079

19 - J.E. GERMAIN - P. DELATTRE - J. GUILLON - Résultats en publication.