50.376
1962
19

PLAN

50376
1962
19

Introduction.

Chapitre I. Oxydation directe du charbon en acides Benzène-Polycarboxyliques.

I. Etude de la formation d'acides solubles par oxydation de charbons de différentes origines.

A. - Techniques et méthodes d'analyse.

a) -oxydation

b) -produits de la réaction

c) -analyse des acides solubles obtenus.

B. - Résultats.

C. - [illegible]. Discussion

II. Evolution de la composition des acides solubles avec la durée de l'oxydation.

A. - Techniques et produits de la réaction.

a) -oxydation

b) -produits de la réaction

B. - Evolution globale de la réaction.

C. - Evolution de la composition du mélange d'acides Benzènepolycarboxyliques

III. Conclusion.

Chapitre II. Préoxydation à sec du charbon et oxydation des charbons préoxydés.

I. - Préoxydation à la pression atmosphérique.

A. - Techniques et appareillage.

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE
Section de SCIENCES
LILLE

B. - Analyse du charbon préoxydé.
  a) -essai de dosage simplifié de l'oxygène par pyrolyse du charbon
  b) -évaluation de la teneur en oxygène par solubilisation des charbons préoxydés.
C. - Résultats de la préoxydation.

II. Oxydation des charbons préoxydés.
  A. - Oxydation du charbon préoxydé dans son ensemble.
  B. - Oxydation séparée après solubilisation du charbon préoxydé.

III. Discussion et conclusion.

Chapitre III. Nouvelle méthode analytique des mélanges d'acides Benzènepolycarboxyliques

I. - Estérification du mélange d'acides Benzènepolycarboxyliques
  A. - Généralités.
  B. - Préparation d'esters d'acides Benzènepolycarboxyliques
    (1) -estérification directe en présence de HCl gaz.
    (2) -estérification selon la méthode de Clinton et Laskowski.
  C. - Préparation par le diazométhane d'esters témoins pour chromatographie.
II. - Chromatographie des esters en phase vapeur.
  A. - Essais sur Perkin-Elmer 154 B.
  B. - Réalisation d'un appareillage pour chromatographie en phase vapeur à haute température.
    1 - réalisation technique
      a) Cellules
      b) bloc de détection
      c) four
      d) injection
    2 - Résultats.
      a) sensibilité
      bruit de fond
      reproductibilité

- ester témoin
- esters des acides Benzènepolycarboxyliques

3 - conclusion

Conclusions générales

INTRODUCTION

L'utilisation du charbon en vue de la préparation de produits organiques utilisables dans l'industrie a été de tout temps un sujet d'étude important. Notamment l'oxydation du charbon en acides benzènepolycarboxyliques a été étudiée par de nombreux chercheurs.

Ces travaux ont été effectués dans deux buts différents

- la préparation d'acides benzènepolycarboxyliques par oxydation du charbon.
- l'étude structurale par fractionnement au moyen de l'oxydation, de la "molécule" de charbon en dérivés plus petits, identifiables.

Dans le travail exposé ci-après, nous nous sommes orientés simultanément dans ces deux directions. Dans une première partie nous avons abordé le côté étude structurale des charbons, en essayant d'établir un rapport entre la composition des acides obtenus par oxydation et la nature du charbon de départ.

Dans la deuxième partie nous avons cherché le moyen de faciliter l'obtention d'acides benzènepolycarboxyliques par préoxydation du charbon.

Enfin dans une troisième partie nous avons abordé le côté analytique, en essayant de mettre au point une nouvelle méthode d'analyse du mélange d'acides benzènepolycarboxyliques* par chromatographie en phase vapeur des esters méthyliques. Ceci nous a conduit à la réalisation d'un appareillage de chromatographie.

*acides B.P.C.

CHAPITRE I OXYDATION DIRECTE DU CHARBON EN ACIDES B.P.C.

I- ETUDE DE LA FORMATION D'ACIDES SOLUBLES PAR OXYDATION DE CHARBONS DE DIFFERENTES ORIGINES

Le but de cette étude est d'appliquer la méthode d'oxydation en milieu aqueux basique sur plusieurs charbons de différentes origines à forte teneur en matiéres volatiles, en vue d'établir une relation entre leurs caractéristiques et celles des mélanges d'acides qu'ils donnent .

Le Centre d'Etudes et Recherches des Charbonnages de France, nous a fourni 7 échantillons de charbons gras et leurs analyses (tableau 1), repérés par leur origine (Gardanne est une lignite)

A- Techniques et méthode d'analyse

a)-oxydation

Nous utilisons l'oxydation selon Fischer-Howard (1) par l'oxygéne gazeux sous pression, du charbon mis en suspention alcaline (2) On traite dans tous les cas 25g de charbon en présence de 400cm3 de soude aqueuse 5N dans un autoclave de I litre (Magne-Dash Autoclave Engineers), sous une pression initiale d'oxygéne de 85kg/cm² mesuré à 20 °C. La montée en température est d'environ I heure et l'oxydation est maintenue pour tous les essais à 260°C pendant 2h30 . Les courbes pression température, ont l'allure de la fig (2) dans laquelle la courbe en pointillé représente un essai à blanc (sans charbon) . Il est évident que l'absorption d'oxygéne est considérable pendant la montée en température; une partie importante de la réaction a lieu entre IOO°C et 260°C .Au bout de 2h30 à 260°C on refroidit et décharge le gaz résiduaire qui est toujours de l'oxygéne pur en excés

b)-produits de la réaction

Le traitement de la phase liquide déchargée de l'autoclave est schématisé par la figure (3)

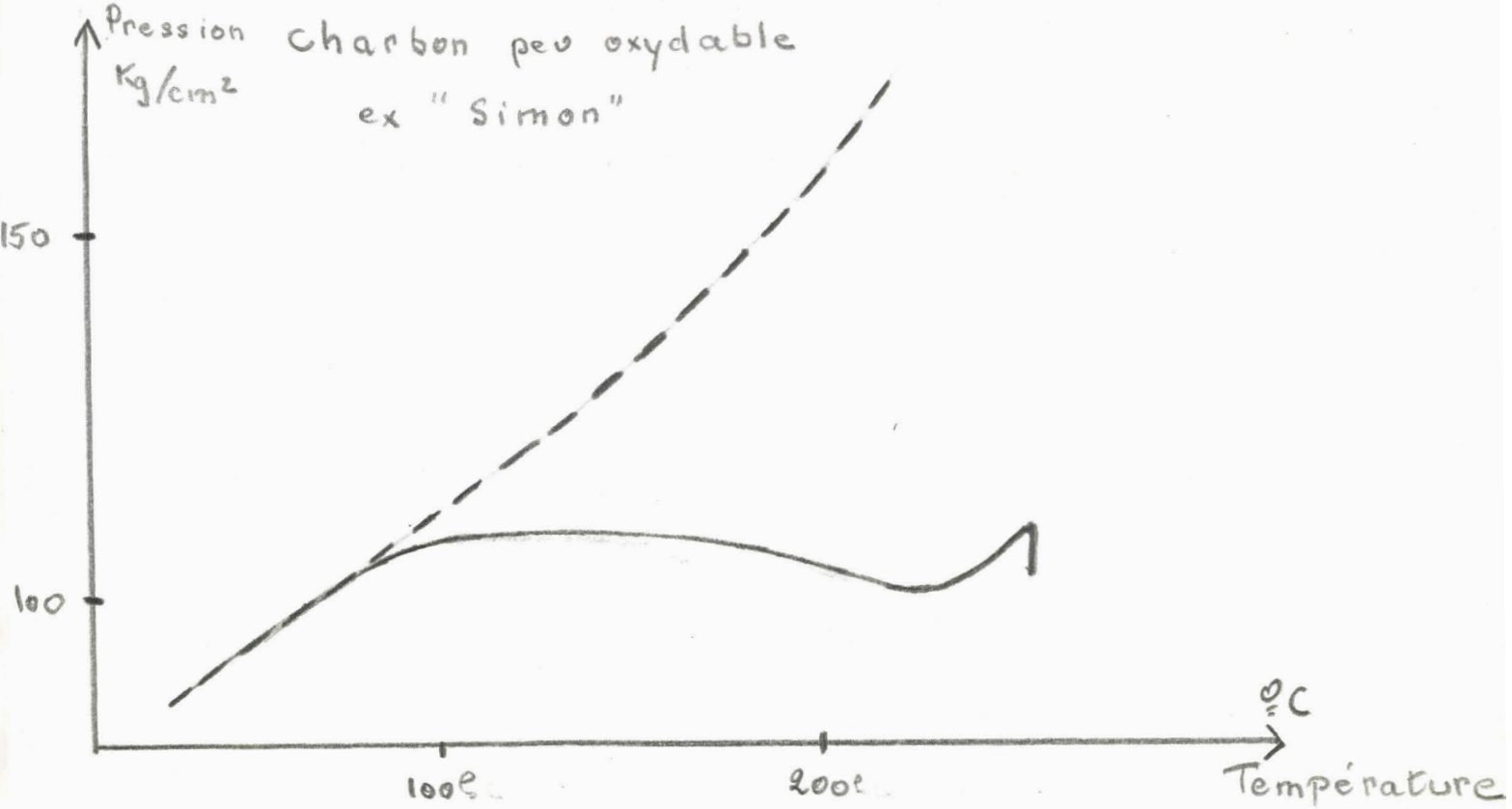
Tableau I

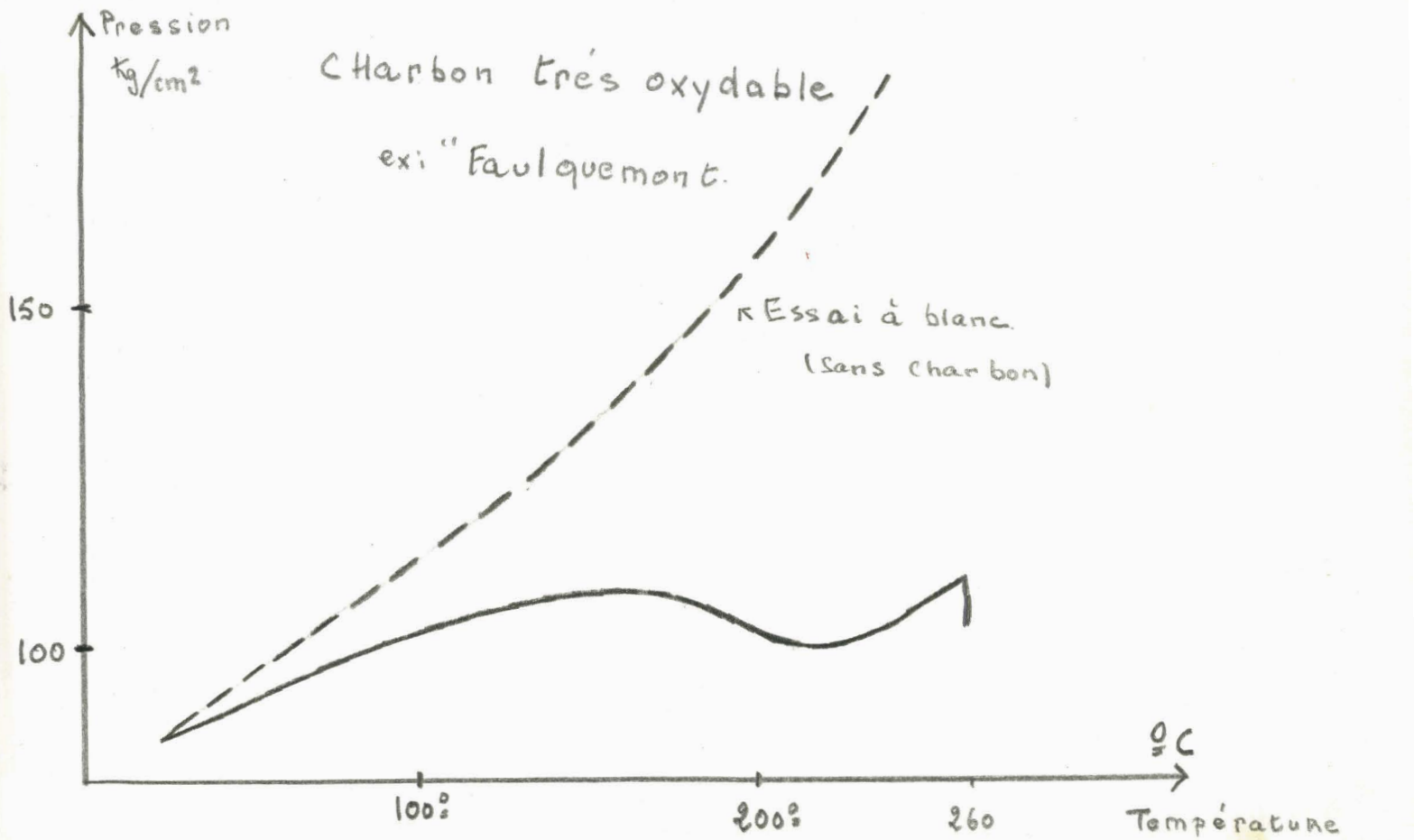
Analyse des échantillons de charbon

Dénomination de l'échantillon	Humidité %	Analyses sur sec						
		Matières volatiles %	Cendres %	C %	H %	S %	N %	O %
Camphausen n° 2541	1,3	35,1	4,8	82,4	5,4	0,8	1,0	4,8
Faulquemont n° 2395	5,1	38,5	7,9	73,9	5,0	0,9	1,0	10,0
Freyming n° 2539	3,0	38,0	8,4	75,8	5,0	0,9	0,9	7,9
Gardanne n° 2327	11,9	42,4	7,2	67,8	4,6	4,9	1,5	12,9
La Houve n° 2326	5,0	40,6	6,5	76,1	5,3	0,9	1,1	9,0
Ste Fontaine n° 2540	1,9	36,6	6,8	78,8	5,2	0,7	1,1	6,3
Simon n° 2384	3,8	38,7	6,0	78,2	5,3	1,0	1,0	7,6
Bruay		37,8	3,6	84,3	5,8	0,8	1,7	8

BUS LILLE

Figure 2.


Pression
Kg/cm²
Charbon peu oxydable
ex "Simon"
150
100
°C
100°
200°
Température


Pression
Kg/cm²
Charbon très oxydable
exi "Faulquemont.
150
Essai à blanc
(Sans charbon)
100
°C
100°
200°
260
Température

La liqueur, à la quelle on joint les eaux de lavage, a un volume de 600 cm3 environ . Une prise de I5 cm3 sert au dosage du carbone sous forme debcarbonate, par pesée avant et aprés acidification par l'acide sulfurique. Par repos et filtration on sépare un dépot A qui contient les cendres et un peu d'oxalate de sodium.

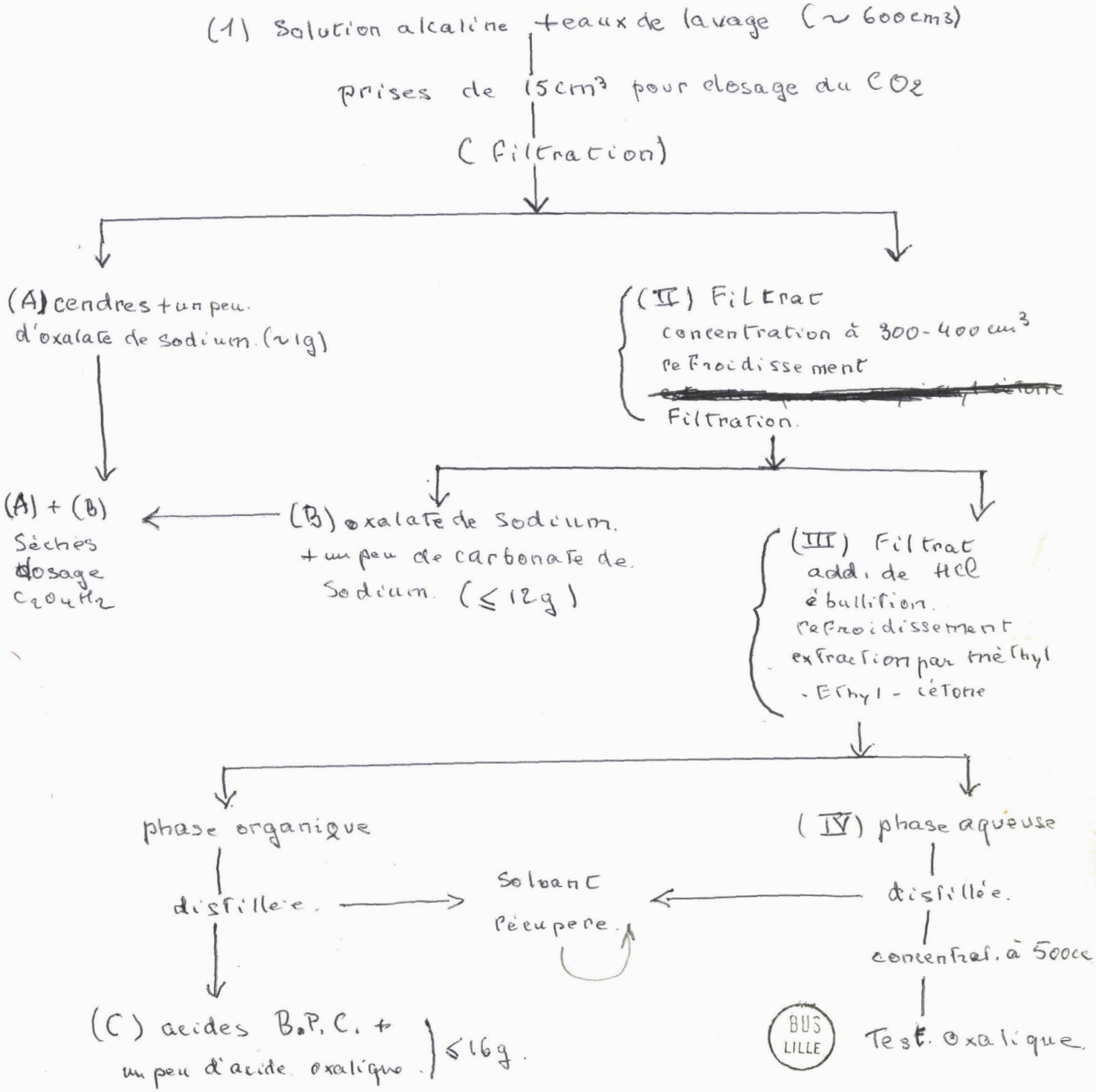
Le filtrat (II) est concentré à l'ébullition jusqu'à un volume de 300à 400 cm3; par refroidissement la majeure partie de l'oxalate de sodium, souillé d'un peu de carbonate de sodium, cristallise (B) on le sépare par filtration .

Les solides A et B sont combinés et séchés, l'acide oxalique est dosé sur une prise de 0,5g sous forme d'oxalate de calcium. Le filtrat III, nettement basique , est neutralisé par addition d'acide chlorhydrique à 22°B, qu'on ajoute jusqu'à pH 0. On porte à l'ébullition pour chasser les gaz carbonique, puis refroidit et place dans un extracteur liquide-liquide avec 250 cm3 de Méthyl-Ethyl Cétone (3). L'extraction dure 7 heures et l'on sépare par décantation la phase aqueuse (IV) qu'on distille pour récupérer la méthyl éthyl cétone dissoute On concentre ensuite et ajuste à 500 cm3 par de l'eau pure . A titre de controle, on essaie de précipiter l'acide oxalique sur une prise de I50 cm3. Cet essai est le plus souvent négatif on rejette ensuite cette solution .

La phase organique évaporée, laisse un résidu (C) renfermant les acides B.P.C., souillés d'un peu d'acide oxalique, C, produit interessant de la réaction représente de 8 à I2g selon le charbon de départ.

Figure 3.

Schéma de traitement des produits de la réaction



c)-analyse des acides solubles obtenus

L'acide oxalique est dosé sur une prise de Ig environ, les acides B.P.C. sont traités par chromatographie sur colonne qui demande 50mg de produit, selon la technique de Valadon (4-3-) Les acides aliphatiques (notammentoxalique) éventuellement présents n'interférent pas avec cette analyse quantitative qui permet de séparer chaque acide et de le doser par absorption U.V. Une légére modification de la technique de Valadon permet de séparer dans la majeure partie des cas le couple mellophanique-pyromellique, qui n'avait pas été séparé précédemment .

B- Résultats

Au cours de l'oxydation on note en fonction du temps, la température interne et la pression totale. La courbe pression température (fig 2) permet par comparaison à une courbe analogue obtenue en l'absence de charbon, de repérer exactement le début de la réaction c'est à dire de l'absorption d'oxygéne. La pente à l'origine de la courbe à"blanc" est de 0,33 Kg/cm2/°C .

-Les diverses houilles étudiées se distinguent par la vitesse d'oxydation et par la composition des produits.

Les courbes Pression.Température (fig 2.) permettent de distinguer nettement les charbons qui ne s'oxydent pas entre 20 et100°C (pression initiale d'oxygéne 85 Kg/cm2) et ceux qui s'oxydent dés la température ambiante .Ces derniers ont tous une forte teneur en oxygéne (plus de 9%) ce qui confirme la relation entre l'oxydabilité et la teneur en oxygéne .(Voir Georgiadis et Gaillard 5).

Le tableau (4) donne la pente à l'origine (85Kg/cm2 à 20°C) des courbes pression température pour les charbons traités: l'oxydabilité est plus grande quand cette pente est plus faible .

Tableau 4

Charbon	% O	Oxydabilité des charbons : Pente initiale dP/dT (Kg/°C)	% de C transformé en CO2	% de C en acides B.P.C.
Camphausen	4,8	0,33	70,6	26,7
Ste Fontaine	6,3	0,33	68,7	24,5
Simon	7,6	0,33	69,7	I9,8
Freyming	7,9	0,33	65,4	24,9
Bruay	8	0,33	70,0	24,6
La Houve	9	0,25	67,2	2I,3
Faulquemont	I0	0,22	62,7	22,I
Gardanne	I2,9	0,I87	59,0	I8,6

Le pourcentage de carbone transformé en CO2, varie peu (proche de 70%) sauf pour les deux derniers trés riches en oxygéne .

Les résultats des analyses chromatographiques sont reportés au tableau(5),qui donne les pourcents des divers acides isolés par rapport à la masse de la prise d'essai .

Le dosage d'acide oxalique sur les acides solubles obtenus a permis de boucler approximativement le bilan en masse qui est déficitaire .

Le résultat le plus notable de tous ces essais est que le mélange d'acides B.P.C. reste qualitativement le même pour les différents charbons .

Il contient les 7 acides suivants :

2 tricarboxyliques : Trimellique I24
Hémimellique I23

3 tétrasarboxyliques : Mellophanique I246
Pyromellique I245
Préhnétique I234

le pentacarboxylique

l'hexacarboxylique Mellique

Tableau 5

Composition des mélanges d'acides d'oxydation

% en masse

Acides	Bruay	Campahausen	Faulquemont	Freyming	gardanne	la Mouree	St Fontaine	Simon
% en CO^2	70	70,6	62,7	65,4	59	67,2	68,7	69,7
Trimellique	16,5	13,7	6,55	5,6	9,15	11,5	13,4	9,3
Hemimellique	10	11,2	6,9	10,7	11,1	9,2	9,2	9,1
(Mellophanique Pyromellique	21	19	13,1	17,5	12,8	15,8	18,5	12,9
Prehnitique	16	16,4	12,2	15,1	18,4	13,1	14,4	14,1
Pentacarboxylique	24	22,2	20,5	21,1	21,7	25,3	24,7	26,7
Mellique	7	10,8	10,8	10,5	10,4	10,5	10,4	14
Total acides B.P.C	94,5	93,3	70	80,5	83,5	85,5	90,5	86,1
Oxalique		5	32,5	23	14,5	12,5	5,5	9,5
Total		98,3	102,5	103	98	98	96	95,6

% molaires

Acides	Bruay	Campahausen	Faulquemont	Freyming	gardanne	la Mouree	St Fontaine	Simon
Trimellique	21,1	18	11,9	8,6	13,4	17,5	18,2	13,5
Hemimellique	12,7	14,6	12,5	16,6	16,4	14	12,4	13,4
(Mellophanique Pyromellique	22,1	20,6	19,5	22,5	15,7	17,4	20,8	15,7
Prehnitique	17	17,6	18,3	19,3	22,5	14,3	16,2	17,2
Pentacarboxylique	21,6	20,5	26	23	22,6	27	23,7	27,6
Mellique	5,5	8,7	11,8	10	9,4	9,8	8,7	12,6
N	3,988	4,053	4,252	4,178	4,116	4,151	4,105	4,259

BUS LILLE

- Remarques

I-La chromatographie utilise des prises d'essai trés faibles (4à5mg); elle donne des résultats trés reproductibles quant aux pourcentages respectifs des divers acides du mélange,(Ià2% prés), mais la quantité d'acides receuillis, et par conséquent la teneur en acides B.P.C. de l'échantillon, est connue avec moins de précision, (5àIO% prés); ceci n'est qu'un probléme d'échantillonage .

II-Une analyse compléte des acides aliphatiques obtenus au cours de l'oxydation de la houille, par extraction à l'éther avant d'extraire à la M.E.K., a montré que leur teneur en acide oxalique est de l'ordre de 85 à 90% .

On a identifié dans le reste des acides aliphatiques, les acides

-acétique
-formique
-maléique
-succinique

par la méthode de précipitation des sels de calcium (12)

Ces quatre derniers acides, bien que présents, sont en quantité négligeable .On prend donc pour % d'acides B.P.C.dans les acides solubles le complément à IOO de la teneur en acide oxalique .

III-Il faut rappeler également que dans tous les cas, le choix de 2h30 d'oxydation a été fait de maniére à provoquer la disparition compléte d'acides aromatiques polynucléaires, qui déforment les spectres d'absorption U.V.et interdisent l'utilisation de la méthode analytique choisie .

On a calculé, en vue d'une comparaison plus facile des mélanges, le nombre moyen de carboxyles par noyau benzénique, N, c'est à dire le nombre N dans la formule $C_6H_{(6-N)}(CO_2H)_N$ qui représente la composition moyenne des acides benzénecarboxyliques par la relation:

$$N = 3(\%tri) + 4(\%tétra) + 5(\%penta) + 6(\%hexa)$$

Les pourcentages exprimés ci-dessus sont les pourcentages molaires Ce nombre N est compris entre :3,988 et 4,252 pour l'ensemble des charbons traités malgré leurs différences d'origine et de composition (voir tableau 6)

Tableau 6

Composition des acides et rang des charbons

Charbon	% de C	% C en $C_2O_4H_2$	% C en a.B.P.C.	% de C en CO_2	N / X	M
Bruay	84,3	0,7	25,I	70	3,988	255
Campahausen	82,4	I,0	27,2	70,6	4,053	263
Ste Fontaine	78,8	I,85	25,9	68,7	4,I05	265
Simon	78,2	2,I	20,7	69,7	4,252	273
La Houve	76,I	3,0	22,7	67,2	4,I5I	267
Freyming	75,8	5,7	23,6	65,4	4,I78	268,5
Faulquemont	73,9	7,I5	20,4	62,7	4,252	272

La masse moléculaire moyenne des acides est donnée par :

M = 44N + 78 grammes

On a mis en regard de N et M les % de C dans les charbons de départ qui indiquent leur rang .

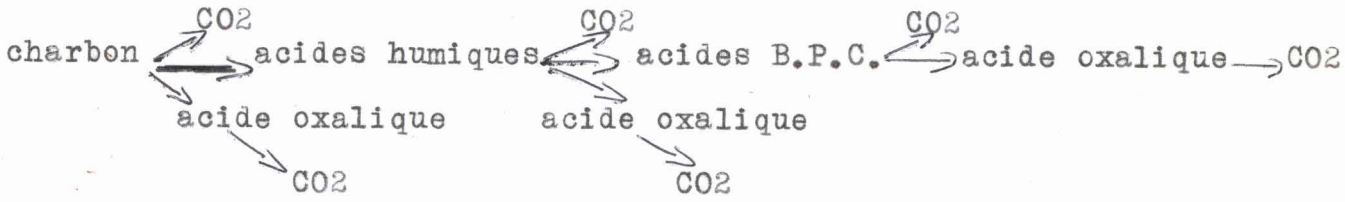
C- Discussion

Si l'on exepte le cas du charbon Simon, le tableau (6) semble faire apparaitre une relation entre le rang et le nombre moyen de carboxyles N par noyau benzénique . Ce nombre diminue avec le rang du charbon, c'est à dire quand le pourcent de carbone augmente;

simultanément, le rendement en acide oxalique diminue, et dans l'ensemble, le rendement en acides benzène-carboxyliques (B.P.C.) augmente. Ce dernier résultat est moins net , car le pourcent de carbone oxydé en acides B.P.C. est connu avec une erreur plus forte que les deux autres; en effet, la masse d'acides recueillis n'a pas une valeur absolue car les opérations d'extraction et de séchage, plus ou moins délicates, peuvent éventuellement s'accompagner de pertes .

On peut se demander si cette relation est liée à la structure des charbons oxydés .

En réalité, le processus d'oxydation est complexe; schématiquement on aurait :



La comparaison entre la composition des produits d'oxydation des divers charbons ne saurait être valable que si elle correspond dans tous les cas, au même degrés d'avancement de ce processus complexe .

Or la vitesse d'oxydation, tout au moins dans les premiers stades de la réaction dépend de la structure du, et nous avons bien vu que les charbons plus riches en oxygéne, franchissent plus vite les premiers stades .

Comme tous nos essais correspondent à une durée constante d'oxydation, l'oxydation est plus avancée pour les charbons plus oxydables . Ceci se traduit par une plus forte proportion d'acide oxalique et d'acides benzénecarboxyliques supérieurs .

Il convient donc de vérifier si la composition des acides obtenus varie avec la durée d'oxydation .

II- EVOLUTION DE LA COMPOSITION DES ACIDES SOLUBLES AVEC LA DURÉE DE L'OXYDATION

Dans cette deuxiéme partie, nous allons, selon la même technique que précédemment, étudier en détail l'oxydation de deux charbons gras placés aux extrémes de la gamme des charbons dont nous disposons, par leur rang et leur réactivité initiale.

Ces deux charbons gras étudiés sont un Bruay (Bassin du Nord et du Pas de Calais) et un Faulquemont (Bassin de Lorraine) dont les analyses sont les suivantes :

Analyse	sur charbon sec		sur charbon pur (sans cendres)				
Charbons	M.V. %	Cendres %	C%	H%	S%	N%	O%
Bruay	37,8	3,6	84,3	5,8	0,8	I,7	I 8
Faulquemont	38,5	7,9	73,9	5	0,9	I	IO

90% de ces charbons sont compris entre les tamis 20 et 26 A.F.N.O.R

A- Techniques et produits de la réaction

a)-Oxydation

Nous utilisons la même technique opératoire que ~~pour l'oxydation des charbons lorrains~~ dans la premiére partie.

Rappelons les conditions briévement :

- -Autoclave 1L (Magne-Dash Autoclave Engineers)
- -Charbon ; 25g
- -Soude aqueuse5N : 400 cm3
- -Oxygéne : 85Kg/cm2 masurés à 20°C
- -Montée en température : environ I h
- -Durée d'oxydation à 260°C : variable Ih à IIh

←Il est interessant de comparer les masses de réactifs mis en jeu à la stoechiométrie de combustion totale du charbon en CO_2 et H_2O

Un calcul simple indique que l'autoclave renferme environ 50 L d'oxygéne (mesuré à 20°C/Iatm) soit 2,I5 moles, alors qu'il faudrait 2,4 à 2,5 moles pour l'oxydation totale des 25g de charbon La soude aqueuse équivaut à 2 moles de NaOH soit I mole de CO3Na2 alors que prés de 5 moles seraient nécessaires .

Nous verrons plus loin que dans tous nos essais, plus de la moitié du charbon est converti en acide carbonique, on consommerait donc 2,5 moles de soude pour neutraliser en carbonate, alors que 2 moles seulement sont présentes au départ . Comme il se fait d'autres acides, il est clair que la quantité de soude mise en jeu est trés insuffisante pour les salifier tous .

Les autres variables (pression partielle d'oxygéne température, agitation,) semblent influer sur la vitesse des processus de dégradation, sans en modifier radicalement la sélectivité

Le choix que nous avons fait correspond à la production rapide d'acides B.P.C. (260°C, 85kg/cm2 .) .

b)-Produits de la réaction

On utilise le même traitement de la phase liquide déchargée de l'autoclave que dans la premiere partie .(figure 3)

Nous retrouvons toujours les sept acides B.P.C. ~~comme dans l'étude des charbons Lorrains (I°partie)~~ .

La présentation des résultats a été simplifiée, en donnant seulement ~~simplement~~ la répartition par groupes :tri, tétra, penta, hexa .

Le bilan du carbone est toujours bouclé à 95% au moins par la somme:
carbone en CO2 + carbone enacide oxalique + carbone en B.P.C. ce qui, compte tenu des pertes, démontre que les autres acides éventuellement présents représentent moins de 5% du carbone initial

Nous n'avons donc au total que 9 acides produits en quantité significatives : les 7 acides B.P.C. détaillés plus haut, l'acide

oxalique et l'acide carbonique .

B-Evolution globale de la réaction

Nous avons fait une série d'expériences dans les mêmes conditions de température (260°C) et de pression initiale d'oxygène (85kg/cm2 à 20°C) mais des temps de contact à 260°C variant de Ih à 8h pour le Bruay et de Ih à IIh pour le Faulquemont . Il faut ajouter à ces durées la montée en température (environ Ih) pendant laquelle une partie importante de l'attaque se produit .

Le tableau (7) donne les bilans carbone et l'allure de l'évolution apparait clairement dans la figure (8).

Pour les deux charbons traités, le carbone en CO2 croit (54 à 85% pour le Bruay, 57 à 88% pour le Faulquemont) le carbone en acides oxalique décroit jusqu'à zéro (à partir de 7% pour le BRuay et 9% pour le Faulquemont) et le carbone en B.P.C. diminue notoirement (34 à 9% pour le Bruay, 27 à 6% pour le Faulquemont) .

Le rendement pondéral en acides B.P.C. est au plus de 57,5% pour le Bruay et 4I% pour le Faulquemont .

Il est normal de voir l'acide carbonique, produit final de l'oxydation croitre avec le temps; par contre les acides solubles étant des produits intermédiaires, on pourrait s'attendre à un maximum de rendement; ce maximum est dépassé dans nos expériences de Ih et il doit correspondre à des durées plus faibles .

Si nous essayons de schématiser l'ensemble des transformations successives entre le charbon de départ et l'acide carbonique, sur la base des données de la littérature (6) (fig 9) nous voyons que les stades acides humiques et acides solubles ont été rapidement franchis dans nos expériences .

Il est possible que le maximum de rendement en acides B.P.C. corresponde à un degré d'oxydation tel que il reste encore beaucoup

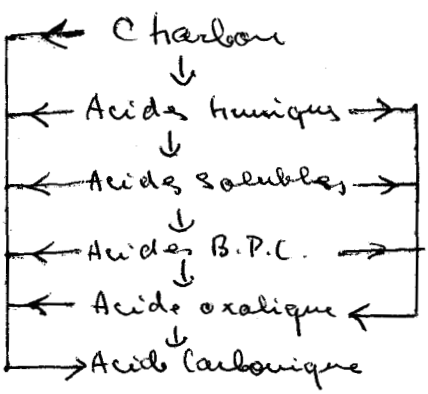
Tableau 7

Bilan du carbone pour des oxydations de durée croissante

Poids de charbon 25g T = 260°C Soude 400cm3 5N P_{O2} = 85 kg/cm² (à froid)

Charbon	Durée	% Ceu CO_2	% de C en ac. Oxalique	% de C en ac. B.P.C.	Poids d'ac. oxalique g	Poids d'ac. B.P.C. g
Bruay	1h	53,7	6,75	34,3	5	14,35
	1h3/4	64,3	3,95	31,8	2,95	13,4
	2h30	69,9	1,15	24,1	0,83	10,13
	3h1/4	75,4	0,30	20,95	0,24	8,87
	4h	77,3	0	19,8	0,05	8,35
	5h	80,2	0	15,45	0	6,49
	8h	85,1	0	9,05	0	3,79
Faulquemont	1h	57,1	8,95	27,3	5,90	10,25
	2h30	64,75	5,75	23,7	3,77	8,9
	5h	79,3	0,5	15,15	0,32	5,73
	8h	86,1	0	10,6	0	4,03
	11h	88,0	0	6,35	0	2,40

figure 9

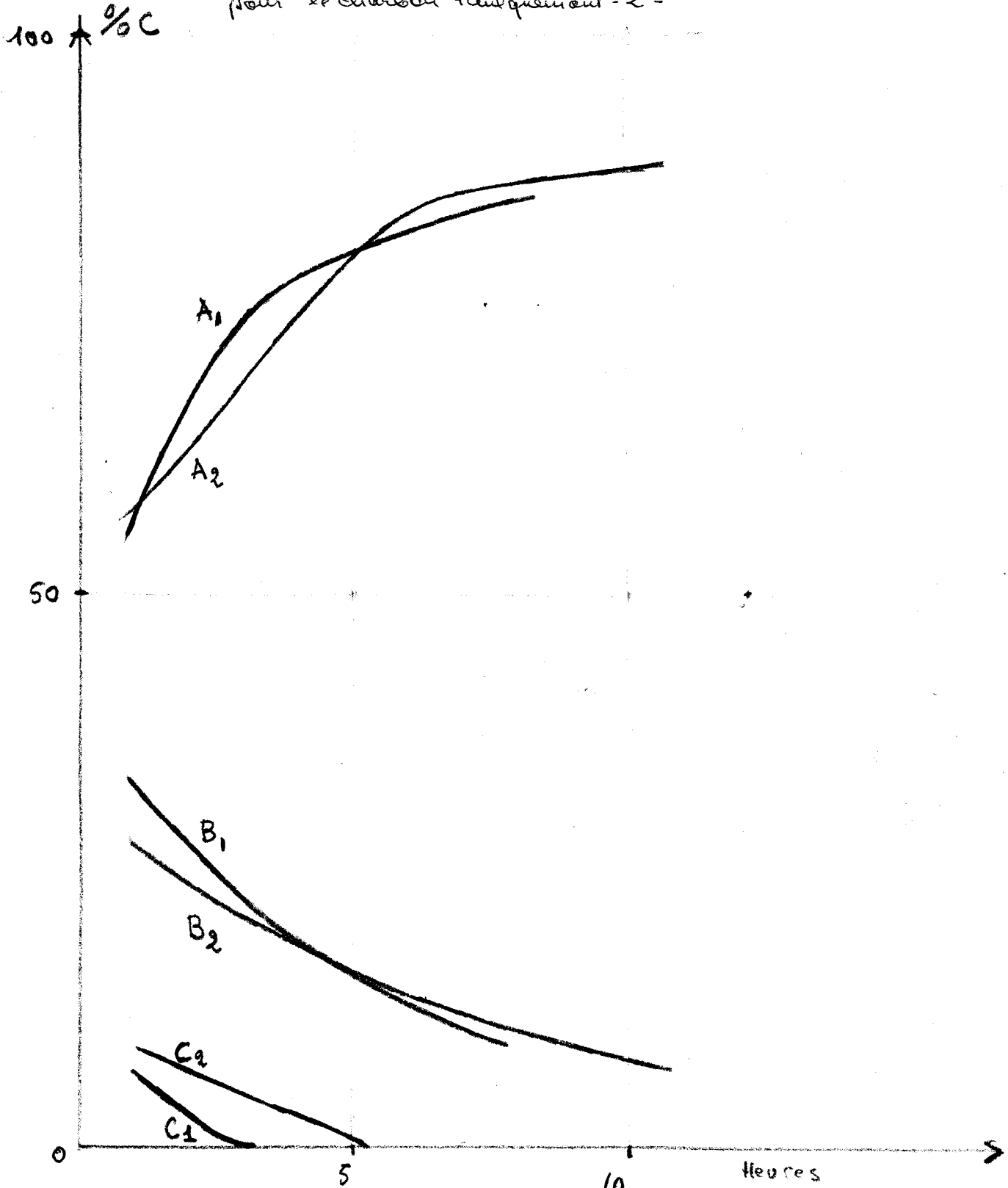


BUS LILLE

Schéma général de dégradation oxydante

figure 8

Bilan carbone en fonction de la durée d'oxydation.
pour le charbon Bruay - 1 -
pour le charbon Faulquemont - 2 -



A : Carbone en CO2
B : Carbone en acides B.P.C.
C : carbone en acide oxalique

d'acides solubles (aromatiques polynucléaires) plus complexes. Dans un tel cas notre méthode analytique n'est plus xxxxxx appliquable, et c'est la raison pour laquelle nous n'avons pas cherché à déterminer ce maximum.

En d'autres termes, dans tous les essais où le rendement en acides solubles dépasse [illegible] 55% en poids, par rapport au charbon, le mélange donne un chromatogramme profondément perturbé, ce qui démontre la présence d'acides aromatiques autres que les acides B.P.C. ;

—Une étude assez semblable à la notre a été effectuée par Smith, Tomarrelli, et Howard (2), qui ont oxydé un charbon de Pittsburg en suspension dans la potasse aqueuse dans les proportions suivantes

- -335g de potasse
- -350gcm3 d'eau
- -50g de charbon

à la température de 225°C, sous une pression totale constante de 42 atm. pour des durées de 0 à 48h.

La réaction est beaucoup plus lente dans ce cas, puisqu'il faut xxxxxxxx environ 24h pour solubiliser totalement le charbon. Le maximum des acides solubles se place vers 6h, le carbone en CO2 atteint déjà 50% lors de la solubilisation totale.

A partir de ce point, le CO2 croit (50 à 60%) et les acides solubles baissent (35 à 22%) comme dans nos expériences, mais le carbone en acide oxalique continue de croitre à partir de 12%.

Il est intéressant de noter la similarité des répartitions dans nos essais d'une heure, et dans les essais dev 24h des auteurs américains (Tableau 10).

Il est probable que la différence sur la variation du carbone en acide oxalique, provient de la alcalinité du milieu.

Des essais de dégradation d'acides B.P.C. en milieu alcalin ont montré que dans un tel cas, il se fait beaucoup d'acide oxalique (7) . Ces essais effectués dans la soude 5N, sur des acides B.P.C.déjà isolés, ont donné les résultats suivants (Tableau 11)

Tableau 11

Dégradation des acides B.P.C. dans les conditions de l'oxydation

Durée	% de C en CO_2	% de C en a. oxalique	% de C en a. B.P.C.
0	0	6	94
Ih	32,6	2I	45,8
2h20	56,4	29,6	I4,8

Dans ces conditions le carbone en acide oxalique croit avec le temps et la principale différence entre des expériences et celles d'oxydation dela houille, réside dans la plus forte alcalinité du milieu . En effet, dès Ih le CO_2 dégagé dans l'oxydation de la houille est plus que suffisant pour neutraliser toute la soude initialement présente, tandis que dans les oxydations d'acides B.P.C. l'alcali libre est en gros excés, comme dans les expériences de Howard .

Ces expériences démontrent que la dégradation oxydante des donne des acides B.P.C. uniquement de l'acide carbonique et de l'acide oxalique (Schema fig 9) et que la présence d'alcali en excés favorise la formation d'acide oxalique.

Il est à remarquer que la similarité de répartition du carbone (Tableau 10) n'implique pas la similarité des mélanges d'acides solubles En fait, les acides solubles de Howard,(2) contiennent encore au stade du tableau 10 une fraction importante d'acides aromatiques polynucléaires alors que les notres sont uniquement formés d'acides B.P.C.

Tableau 10.

Charbon	% de C en CO^2	% de C en ac. oxalique	% de C en ac. B.P.C.
Bruay	53,7	6,75	34,3
Faulquemont	57,1	8,45	27,3
Illinois n° 6 ②	58,1	9,33	32,8
Pittsburgh (2)	49,7	12,90	36,2
Pocahontas n° 3 (2)	57	4,5	39,1

Tableau 11

Composition molaire des mélanges d'acides B.P.C.

Durée d'oxydation	% Tri	% Tétra	% Penta	% Hexa	N ①	M ②
Bruay 1 h	34,75	39,3	18,55	7,4	3,986	953,3
1 h 3/4	31,8	41,3	19,1	7,8	4,029	955,5
2 h 30	33,15	38,0	20,2	8,65	4,0635	956,0
3 h 1/4	30,9	37,9	21,95	9,25	4,0955	958,1
4 h	32,2	36,6	22,8	8,4	4,074	957,1
5 h	37,8	33,2	21	7,95	3,991	953,6
8 h	35,9	36,8	21,2	6,1	3,975	953
Faulquemont 1 h	31,85	35,5	23,6	9,05	4,0985	958,2
2 h 30	31,1	33,8	24,85	10,25	4,1925	960,5
5 h	26,4	35,65	26,5	11,45	4,230	964,5
8 h	28,5	32,4	27,7	11,40	4,220	964
11 h	28,85	32,55	27,4	11,2	4,2095	963,5

- ① N nombre moyen de carboxyles par noyau.
② M masse molaire moyenne $M = 44\,N + 78$ g.

SCD LILLE

Par conséquent, le rendement en acides B.P.C.est meilleur dans nos conditions de travail, qui ont d'ailleurs été choisies dans ce but .

C-Evolution des/ la composition du mélange d'acides B.P.C.

Le résultat de nos anlyses montre que le mélange d'acides B.P.C. reste qualitativement le même pour les deux charbons essayés, et pour toutes les durées d'oxydation (voir §A)

Cependant les proportions des 7 acides de ce mélange dépendent du charbon utilisé et de la durée de réaction .

Le tableau 12 donne le résultat des analyses chromatographiques en % molaires, et pour simplifier, nous n'avons pas détaillé la répartition des acides dans chaque groupe tri, et tétracarboxyliques

Le nombre moyen de carboxyles par noyau benzénique N caractérisant la fonctionalité globale, et la masse molaire moyenne M, ont été calculées à partir de ces analyses par les relations évidentes

$$N = 3(\%tri) + 4(\%tétra) + 5(\%penta) + 6(\%hexa)$$

$$M = (44N + 78)g$$

Pour un charbon donné, N et M varient entre des limites assez étroites, mais les variations dépassent trés largement les limites d'erreur de la méthode analytique .

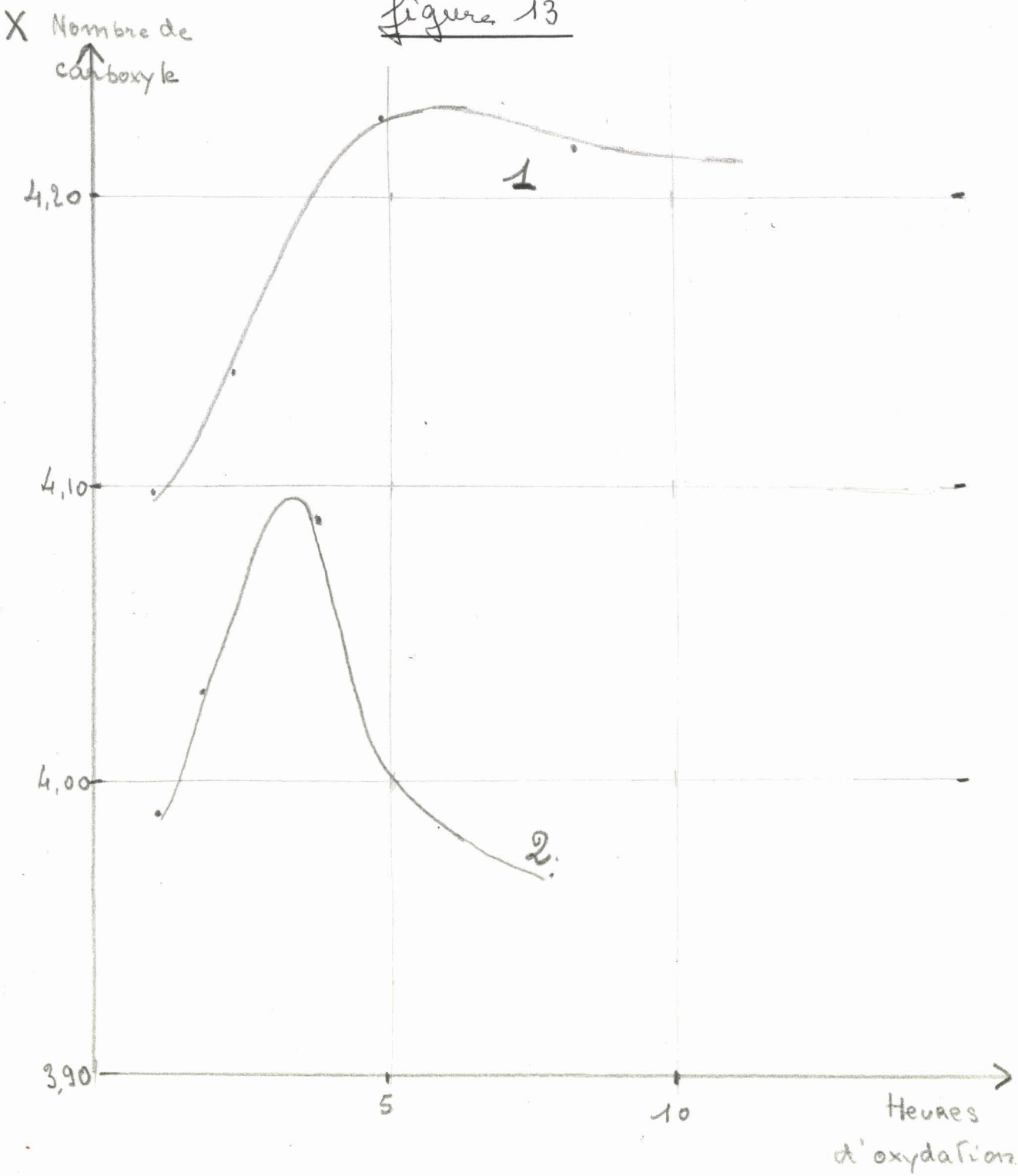
La figure 13 qui donne N en fontion de la durée d'oxydation, montre un maximum assez aigu pour le Bruay, plus plat pour le Faulquemont .

Bruay : N = 4,095 pour 3h30

Faulquemont: N = 4,203 " 6h

Ces maxima coincident dans le temps avec la disparition compléte de l'acide oxalique, et avec une cassure de la courbe de formation d'acide carbonique (fig. 8) .

figure 13



Variation du nombre moyen de carboxyle par noyau benzénique avec la durée de l'oxydation

1 - pour le charbon de Faulquemont

2 - pour le charbon de Bruay

BUS LILLE

Un examen de détail de la variation de chaque groupe d'acides (Tableau 12) montre que les penta et hexa passent par un maximum pour un temps de réaction correspondant sensiblement au maximum de N , que les tricarboxyliques passent par un minimum, et que les tétra varient peu .

L'analyse élémentaire du mélange, permet de vérifier l'analyse chromatographique . En effet, la formule étant :

$$C_6H(6-N)(CO_2H)_N$$

Les valeurs extrémes de M calculés par l'analyse immédiate donnent :

C% 46 à 48

H% 2,2 à 2,4

O% 52 à 50

Les analyses élémentaires donnent des résultats tombant sensiblement entre ces limites, bien que légérement faussés par la présence d'acide oxalique ou d'eau de cristallisation .

Il faut retenir que les mélanges d'acides B.P.C. sont constitués pour 50% au moins de leur masse par de l'oxygène, le carbone y entrant pour un peu moins de 50% .

Cette variation de composition est un fait remarquable dont on peut chercher une explication dans les différences de vitesse de dégradation des divers acides, et la diminution progressive de l'alcalinité du milieu .

Au début (vers Ih) le milieu est encore assez alcalin, les acides inférieurs semblent détruits plus vite que les acides supérieurs (penta et hexa) d'où, une augmentation de N .

Par la suite, le pH de croissant, l'ordre de réactivité parait s'inverser .

Les essais de dégradation rapportés au tableau 11 sont à ce sujet assez instructifs car, faits en milieu fortement alcalin, ils conduisent à une nette augmentation de N, comme l'indique le tableau 14. (7)

Tableau 14 (7)

Dégradation des acides B.P.C. dans les conditions de l'oxydation % molaires

	Durée	% tri	% Tetra	% Penta	% Hexa	N
Départ	0	29,1	41,9	22,15	6,85	4,0675
	1h	29,6	36,5	24,8	9,1	4,134
	2h30	27,8	37,2	24,3	10,7	4,179

La différence de fonctionnalité (N*) entre les mélanges d'acides B.P.C. provenant des deux charbons étudiés, est assez grande pour qu'on puisse penser à une influence de la structure initiale . Ces différences seraient plus significatives si elles portaient sur la composition des acides B.P.C. apparaissant en premier au cours de la réaction . Nous avons expliqué plus haut pourquoi la méthode analytique utilisée ne permet pas d'atteindre ces stades d'oxydation . Toutefois nous avons tenté d'extrapoler "au temps zéro" la composition des mélanges (tableau 15)

Tableau 15

Composition des mélanges d'acides BPC extrapolée "à durée nulle"

Charbon.	% Tri	% Tetra	% Penta	% Hexa	N
Bruay	37,5	38,6	17,9	6,0	3,924
Faulquemont	32,4	36,6	23,3	7,7	4,063

Les valeurs de N obtenues pourraient peut-être être mises en rapport avec les autres caractéristiques des charbons (rang, arômaticité) .

III- CONCLUSIONS

Nous avons donc les résultats suivants :

— variation du nombre de carboxyle pour les deux charbons extrêmes à des différences maxima de degré d'oxydation :

pour le Bruay de Ih à 8h d'oxydation 3,986 à 4,096 soit 0,II

pour le Faulquemont Ih à IIh d'oxydation 4,098 à 4,230 soit 0,I3

— variation de N pour les différents charbons :

3,988 à 4,252 soit une variation de 0,264

Cette dernière variation est donc de beaucoup supérieure aux variations de N résultant des différences de degré d'oxydation des charbons

Il semble donc établi qu'il existe une relation directe entre le

rang d'un charbon et le nombre de carboxyle des acides obtenus par oxydation . Toutefois, il est interessant de ne comparer que des acides obtenus pour un degré d'oxydation le plus faible possible; c'est ce que nous avons essayé de faire en extrapolant à "durée nulle " d'oxydation .

Chap. II

PREOXYDATION A SEC DU CHARBON ET OXYDATION DES CHARBONS PREOXYDES

Dans l'étude de l'oxydation des charbons Lorrains, ~~lors de la première partie~~ chapitre I, nous avons vu que la vitesse d'oxydation variait selon la teneur en oxygène du charbon considéré; l'oxydation est plus facile et plus rapide lorsque le pourcentage en oxygène du charbon est plus élevé . Ceci est valable dans le cas de charbons naturels, voyons s'il en est de même pour des charbons traités de maniére à augmenter leur teneur en oxygène .

I- PREOXYDATION A LA PRESSION ATMOSPHERIQUE

C'est un fait bien connu que des charbons gras s'oxydent spontanément lors de leur exposition à l'air, en subissant une variation de poids et des modifications importantes de leurs propriétés physiques et technologiques . Ce phénomène exothermique peut parfois aller jusqu'à provoquer l'inflammation spontanée du charbon stocké à l'air .

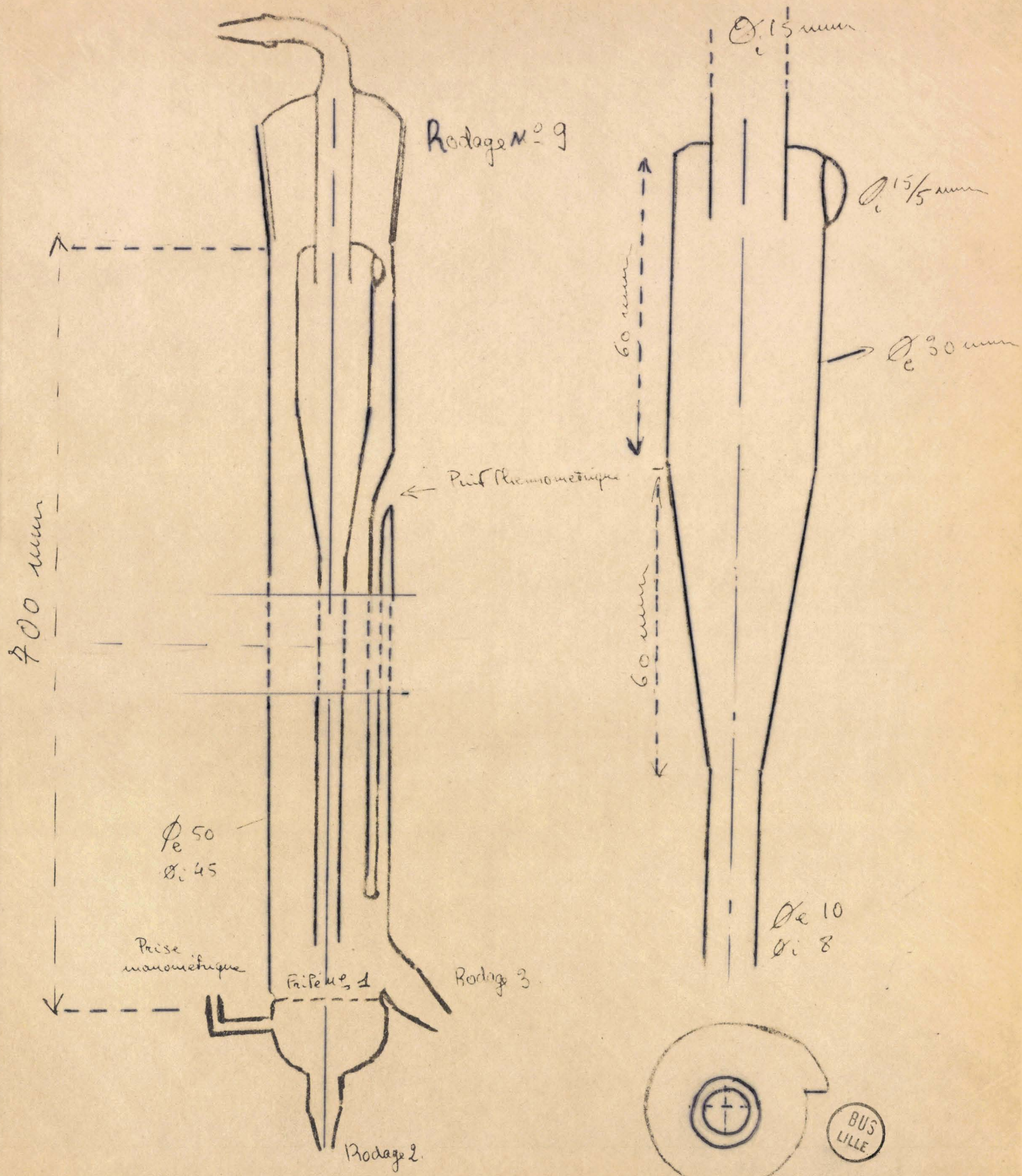
La cinétique de cette réaction a été étudiée par ~~Mr~~ Georgiadis en oxydant en lit fixe des prises d'essai faibles et en dosant les produits de la réaction (5)

Pour la préparation de charbons préoxydés, nous utilisons la technique d'oxydation à sec par l'air du charbon mis en lit fluidisé, à la pression atmosphérique (technique utilisée par ~~Mr~~ Georgiadis (11) et Ferrero (8)

A-Techniques et appareillage

Le réacteur (fig.16) est un tube pyrex de diamètre intérieur 45mm muni d'un puits thermométrique et d'une plaque fritée Porosité n°1 supportant les 150g de charbon et à travers laquelle on souffle de l'air comprimé Le débit d'air est choisi toujours supérieur au débit minimum necessair pour fluidiser la masse de charbon, assurant ainsi un contact intime

fig 16


Rodage N° 9
Prise Piezométrique
700 mm
Ø e 50
Ø i 45
Prise manométrique
Fenêtre n° 1
Rodage 3
Rodage 2
Réacteur de préoxydation
Ø i 15 mm
Ø e 15/5 mm
60 mm
Ø e 30 mm
60 mm
Ø e 10
Ø i 8
cyclone
BUS LILLE

entre gaz et solide et une bonne agitation necessaire au maintient d'une température uniforme .

Un enroulement chauffant de 250 Watts outour du tiers inférieur, p permet de porter et maintenir le charbon à des températures variables de 200 à 300°C . Le haut du réacteur est calorifugé et légérement chauffé afin d'éviter les condensations d'eau .

A la partie supérieure, le réacteur se termine par une sortie rodée formant cyclone (fig 16) en vue de dépoussiérer les gaz ayant réagi . Le charbon ainsi entrainé est récupéré et recyclé en continu au sein même du lit fluidisé .

A la sortie du cyclone les gaz traversent un filtre de laine de verr destiné à achever le dépoussiérage ~~des gaz~~ . Les fines particules de charbon ayant traversé le cyclone, sont ainsi stoppées mais ne sont pas recyclées, elles représentent une partie trés faible du charbon de départ (I à 2 %) et sont donc négligeables .

L'air utilisé comme agent oxydant est purifié par passage sur cl2ca et KOH et traverse un four de préchauffage l'amenant sensiblement à la température de la réaction .

Les gaz traversent un condenseur où la majeur partie de l'eau de réaction est receuillie puis deux absorbeurs à cl2ca . Le CO2 et le CO formés, en teneur trés faible mais dans un gros débit de gaz, ne sont pas dosés . Des prélévements sont faits et analysés à l'appareil d'Orsat en vue de doser l'oxygène absorbé .

B-Analyse du charbon préoxydé

Ne pouvant doser avec suffisement de précision l'oxygène consommé le CO2 ET le CO formés, nous ne pouvons pas calculer la quantité d'oxygène fixée par le charbon . L'analyse compléte des charbons ainsi préoxydés ne nous parvenent qu'aprés un délai assez long, nous avons cherché une méthode rapide pour évaluer le pourcentage d'oxygène des charbons préoxydés .

a) essai de dosage simplifié de l'oxygène par pyrolyse du charbon

Nous utilisons le mode opératoire mis au point par les Houillères du Nord et du Pas de Calais (Usines chimiques de Mazingarbe) .

On pyrolyse l'échantillon de charbon dans un tube de quartz chauffé par deux fours électriques; l'un porte la première partie du tube de 0 à 950°C en 25minutes, cette température étant maintenue 5 minutes, l'autre four est maintenu à une température variable selon le procédé utilisé .

Au milieu du premier four se trouve la nacelle en silice contenant le charbon (Ià 3g selon teneur) ; la partie du réacteur située au niveau du deuxiéme four, comporte un garnissage de laine de silice .

A la sortie du réacteur, les gaz traversent :

-un tube à anhydrone

-un tube à ascarite

-deux tubes à ponce sulfoiodique destinés à oxyder le CO en CO2

-un tube à ascarite pour doser ce CO2

La pyrolyse se fait sous courant d'azote (débit 4 à 5 l/h) L'azote utilisé est purifié par passage à travers un four à cuivre chauffé à 360°C .

Aprés introduction de l'échantillon, l'appareillage est purgé par l'azote pendant Ih30 , puis le premier four est monté de 20°C à 950°C en 25minutes et maintenu 5minutes à cette température . Le deuxiéme four subit un régime de chauffe différent selon le mode opératoire adopté :

-si on veut effectuer le craking des goudrons, ce deuxiéme four est maintenu à 900°C pendant toute la durée du dosage .

-si on veut seulement condenser les goudrons, ce four est maintenu à I50°C afin d'éviter la condensation de l'eau .

La pureté de l'azote a été controlée en continuant à souffler aprés la fin du dosage et en mesurant le CO_2, CO, et H_2O formés . L'oxygène qu'on peut ainsi mettre en évidence dans l'azote purifié est en teneur trés faible (inférieure à 0,05%) de plus la quantité d'oxygène ainsi dégagée ne varie pas prôportionellement à la quantité d'azote débitée; elle semble plutot varier avec la température des deux fours (plus forte si la température est supérieure à 950°C) Pour Ih on a pu mettre en évidence de 3 à 5 mg d'oxygène, uniquement sous forme de CO; peut étre proviennent-ils d'une légére réduction de la silice, réduction qui croit avec la température .

Dans les produits de pyrolyse des différents charbonspréoxydés on retrouve toujours environ 25 à 30% de l'oxygène sous forme de CO mais la répartition de l'oxygène entre l'eau et le CO_2 varie assez fortement selon la teneur en oxygène du charbon préoxydé.

Pour un charbon à 8% d'oxygène (Bruay d'origine) on recueille

- -55% d'oxygène sous forme d'eau
- -I7% " " " " " " CO_2
- -28% " " " " " " CO

Pour un préoxydé à I8,6 % d'oxygène, on obtient :

- -35% d'oxygène en H_2O
- -40% " " " " CO_2
- -25% " " " " CO

Ceci est certainement en liaison directe avec la baisse de teneur en hydrogène des charbons préoxydés qui passe de 5,8% dans le premier cas à 3,5% dans le deuxiéme .

-Résultats

Une premiére série d'essais a été effectuée avec craking des goudrons . La condensation de produits de craking,(surtout du naphtaléne) est trés difficile à éviter dans le premier absorbeur

donnant ainsi un résultat par excés . De plus l'opération est trés difficile à mener par suite de la formation et de l'entrainement de carbone pulvérulent .

Dans une deuxiéme série d'essais, sans craking, le deuxiéme four étant maintenu aux environs de I50°C , l'opération est plus facile à mener mais on ne peut éviter deux causes d'erreurs :

-condensation d'un peu de produits oxygénés dans les goudrons (odeur de crésol)

-entrainement sur le premier absorbeur de traces de dérives acides (odeur acétique)

On a obtenu les résultats suivants :

Charbon	% d'oxygène *	% O trouvé
A	I2,6	I2,2 - I2,4 - I2,8
B	I6,I2	I6,8 - I6,3
C	I8,6I	I8,2 - I8,3

* par l'analyse élementaire

Nous voyons donc que le pourcentage d'oxygène donné par cette méthode est connu avec une erreur absolue de l'ordre de 0,5% .

De plus l'erreur augmente lorsque le pourcentage d'oxygène augmente.

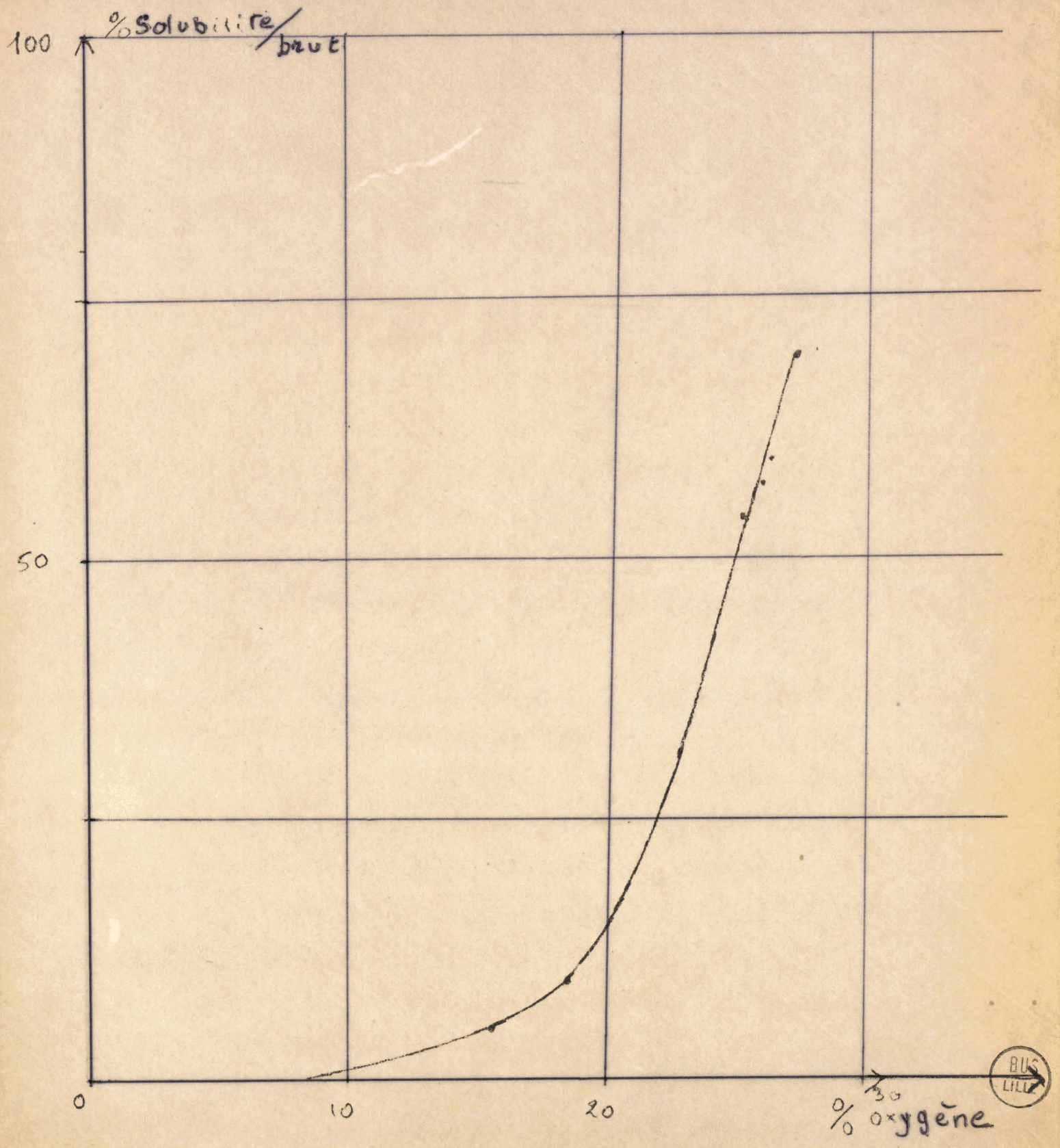
b) évaluation de la teneur en oxygène par solubilisation des charbons préoxydés

Le charbon préoxydé devenant soluble dans les solutions alcalines (8) (Ferrero), nous avons essayé d'évaluer la teneur en oxygène au moyen de cette solubilité .

Nous utilisons le mode opératoire décrit par Ferrero et coll. (8) : un gramme d'échantillon est maintenu dans I00cm3 de soude 0,I5N durant 30minutes à l'ébullition à reflux . Le résidu est

figure 17

Précydé Bruay - Solubilisation en fonction de la Teneur en Oxygène



BUS LILLE

séparé par centrifugation , lavé à l'eau bouillante jusqu'à disparition de la coloration du liquide surnageant, (acides humiques) puis lavé avec Hcl dilué et séché à l'étuve à I00°C . La perte de poids représente la solubilité .

Nous avons obtenu les résultats suivants : (figure 17)

% oxygène	8	I5,5	I8,6	22,8	25,5	26,3	26,7	27,6
solubilité	0	5	9,6	30	54,5	57,7	69,0	

Nous voyons que la courbe de solubilité en fonction du pourcentage d'oxygène est remarquablement linéaire pour les pourcents d'oxygène supérieurs à 20 . Cette méthode est trés reproductible (environ I % d'erreur sur la solubilisation) . Elle donne donc entiére satisfaction pour l'évaluation rapide du pourcentage d'oxygène des charbons fortement préoxydés .

C-Résultats de la préoxydation

Toutes les préoxydations ont été faites sur I50g de charbon de Bruay à 8% d'oxygène .(voir analyse au Tableau I)

Une premiére série d'essais de courte durée nous a permis de faire les constatations suivantes : (tableau 18)

-pour une durée constante de préoxydation à un débit de 240 l/h le pourcentage d'oxygène fixé croit avec la température (essais I à 4) .

-à température constante 300°C, le pourcentage d'oxygène croit avec la durée d'oxydation ; toutefois les pertes en carbone sont fortes à cette température car la récupération pondérale est toujours trés inférieure à I00% (essais 5-6-7)

-le débit semble être un facteur de moindre importance; on obtient sensiblement le même % d'oxygène en préoxydant à 250°C

durant 3h à un débit de 240 l/h , qu'en préoxydant durant 5h à I20 l/h ; toutefois les pertes en C02 parraissent plus fortes dans le deuxiéme cas (essais 3 et II)

-enfin un essai de préoxydation à 350°C durant 6h30 à un débit de I20 l/h nous a donné un % d'oxygène faible et des pertes en carbone trés fortes (environ 50%) -essai I0 - .

Nous pouvons donc tirer les premiéres conclusions suivantes :

-Le pourcentage d'oxygène fixé est directement lié à la durée d'oxydation

-La température dôit étre nettement inférieure à 300°C si on veut avoir un rendement pondéral supérieur à I00% (pertes en carbone faibles) .

Dans un deuxiéme essai, nous avons étudié la variation du pourcentage d'oxygène fixé en fonction de la durée d'oxydation . Cet essai a été également ~~fxix~~ effectué avec I50g de charbon , mais en effectuant des prélévements en vue d'analyse à différents temps d'oxydation, sur lesquels nous avons étudié la solubilité . Les résultats sont reportés au tableau (19) et la variation apparait plus clairement sur la figure (20) .

La courbe du pourcentage d'oxygène passe par un maximum; il en est de même de la solubilité , tandis que les pourcentages de carbone et d'hydrogène décroussent régulièrement au début pour atteindre une valeur constante aprés 50h d'oxydation ; les pourcentages de cendres, par contre, passe par un minimum, ce qui montre clairement que le rendement pondéral de la réaction passe par un maximum avant de décroitre assez rapidement .

Il semble donc qu'on atteigne une valeur limite du pourcentage d'oxygène aprés une durée d'oxydation d'environ 70 à 80h ; si on

Tableau 18

Préoxydation de courte durée

N° Manipulation	Température °C	Durée	Débit l/h	% O	Rdt Pondéral % par rapport
1	215	3 h	240	12,6	101
2	235	3 h	"	13,95	102
3	250	"	"	16,27	103
4	300	"	"	17,05	96
5	300	40 min	240	12,01	100
6	"	1 h 45	"	14,17	97
7	"	3 h	"	17,05	96
8	300	5 h	120	17,48	96
9	"	6 h 30	"	18,16	95
10	350	6 h 30	"	15,01	57
11	250	5 h	"	16,12	102
12	"	8 h 20	"	18,61	103

Tableau 19

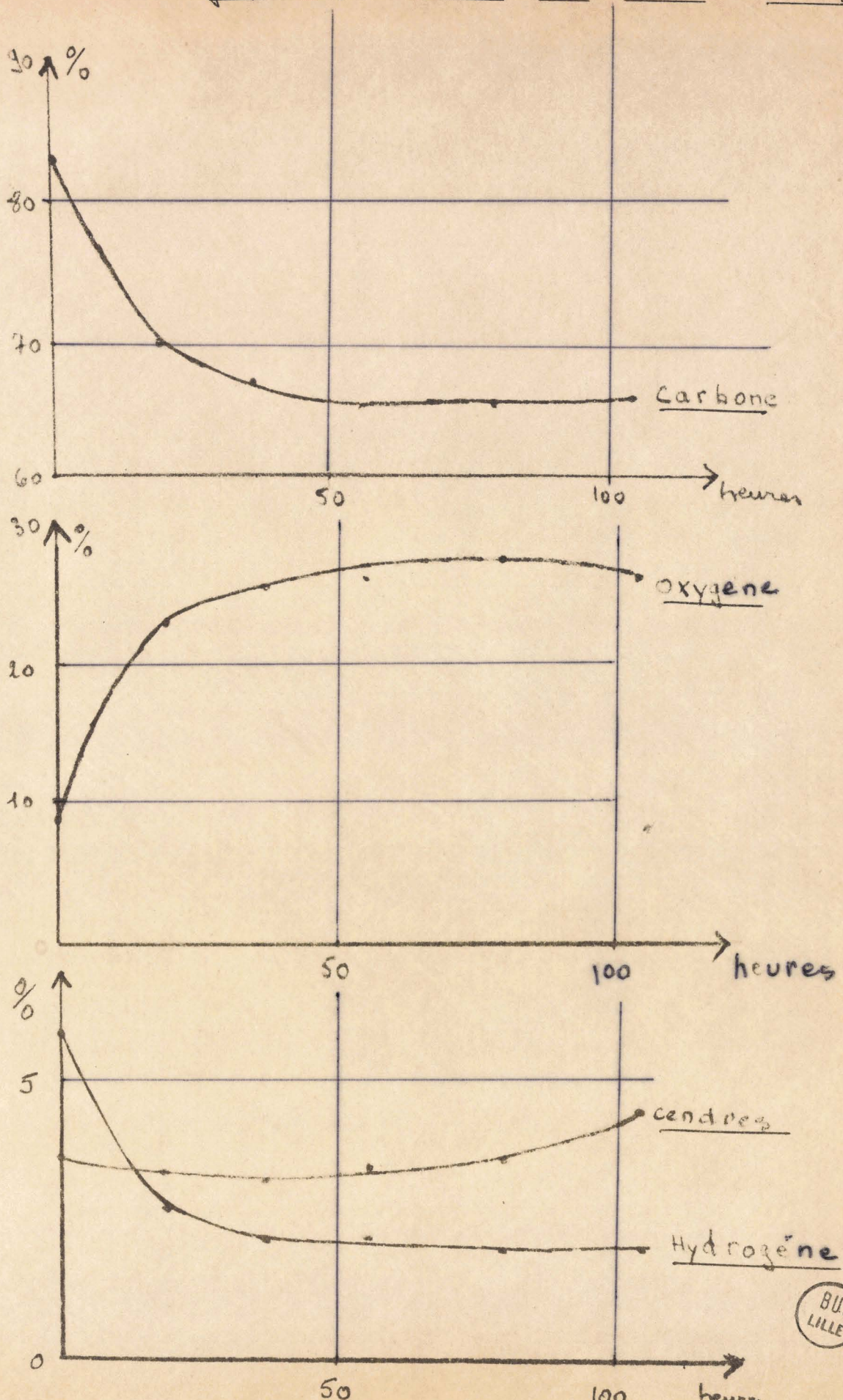
Analyse Sur Sec

Durée	% O	% C	% H	Cendre	solubilité
0	8	84,3	5,8	3,6	0
19 h 20	22,79	69,9	2,7	3,4	30
37 h	25,50	66,6	2,2	3,2	54,5
56 h	26,30	65,45	2,25	3,5	58,5
80 h	27,63	65,65	2	3,6	69,5
105 h	26,69	65,75	2	4,5	60.

BUS LILLE

Préoxydation à 260 °C - Durée variable - 240 l/h.

Figure 20 Analyse des charbons Préoxydés



BUS LILLE

poursuit la préoxydation au delà de cette durée, le charbon préoxydé se dégrade uniformément par combustion assez rapide .

Le rendement pondéral, d'aprés le pourcentage en cendres atteint un maximum vers 40 à 50 heures d'oxydation avec un pourcentage d'oxygène ~~correspondant~~ de 26% environ et une solubilité de 55%
Le maximum d'oxygène fixé correspond à un pourcentage de 27,7 % environ, soit une solubilité de l'ordre de 70% .

Ces résultats semblent en accord avec ceux de ~~Mr~~ Ferrero et Grand'ry (8) .

L'existance de ce degré maximum d'oxydation a été confirmé également dans une préoxydation éffectuée à 200°C;le maximum atteint est alors d'environ 24,6% d'oxygène .

Enfin ,à230°C pour une durée de préoxydation de 50heures à un débit d'air de 240l/h on atteint 23 à 24% d'oxygène avec un rendement pondéral d'environ ~~XX~~ 105% . Il semble que l'on ait là les conditions optima de préoxydation permettant un rendement pondéral élevé . Ce sont les conditions que nous avons adoptées pour la préparation des charbons préoxydés utilisés dans ce qui va suivre.

II- OXYDATION DES CHARBONS PREOXYDES

A-Oxydation du charbon préoxydé dans son ensemble

Le charbon du "Tertre" que nous avons utilisé pour commencer cette étude nous a été fourni par Mr ~~Ferrero~~ Grand'ry (Société Carbochimique du Tertre); c'est un charbon belge de la société des Charbonnages du Levant et des Produits du Flénu, siége Héribus, fortement préoxydé et rendu de ce fait presque entiérement solubilisable dans les solutions alcalines.

Les caractéristiques qui nous ont été données sont les suivantes :

Analyse élémentaire	du charbon d'origine (30% de matières volatiles, 7% de cendres)	du charbon préoxydé
Carbone	85,4	63,2
Hydrogène	5,4	2,0
Oxygène	7,0	27,0
Pouvoir calorifique supérieur	7500 Cal/kg	5100 Cal/kg

Solubilité dans divers solvants alcalins :

-Ammoniaque 7N 77% sur brut

-Soude (0,15N) 85% " "

-Monoéthanolamine 90% " " soit 97% sur charbon, cendres déduites

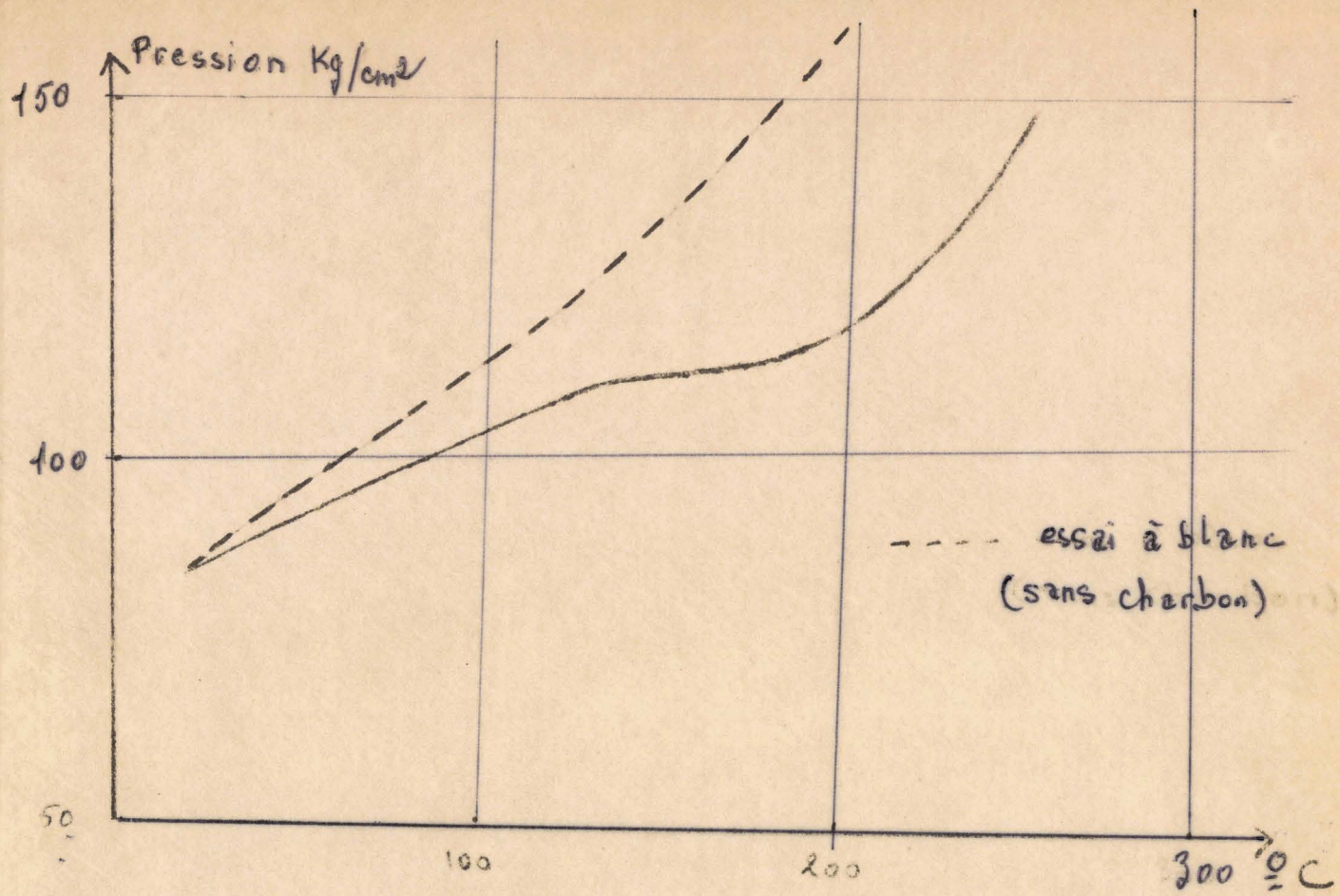
- Nous avons oxydé ce charbon dans les mêmes conditions que les charbons Lorrains à savoir :

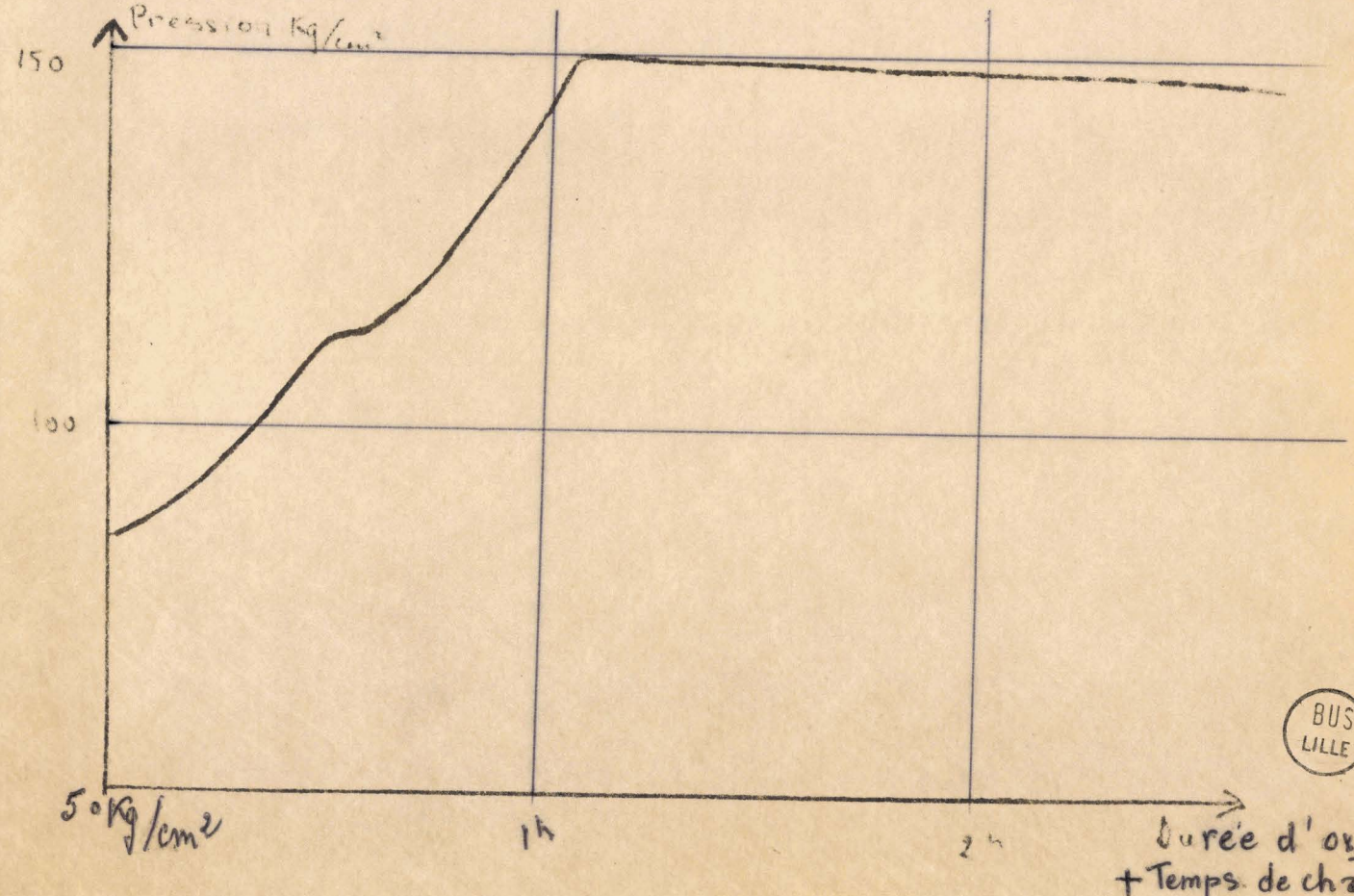
-Autoclave I L à agitation magnétique
-Soude 5N, 400cm3, 25g de charbon
-Oxygène Pression 85kg/cm2 à 20°C
-Montée en température I h Durée d'oxydation comptée à 260°C

- Sur les courbes donnant la pression en fonction de la température, et pression en fonction de la durée d'oxydation, lors de l'oxydation de charbons naturels, Bruay ou Lorrains contenant de 7 à 12 % d'oxygène, on constatait une chute de pression assez brutale (figure 2) correspondant à une période d'absorption d'oxygéne trés rapide .

Dans le cas du charbon préoxydé du Tertre, la chute de pression ne se produit pas figure (21) on n'a qu'un changement de pente de la courbe, avec tendance à former un palier dans la montée en pression ; l'absorption d'oxygène semble donc être beaucoup moins forte que dans le cas d'un charbon normal, le charbon préoxydé à 27%

figure 21





BUS LILLE

d'oxygène étant déjà dans un état d'oxydation assez avancé. La consommation d'oxygène qui était d'environ 31 L dans le cas du Bruay pour 2 h 30 d'oxydation descend ici à 16 l. pour la même durée d'oxydation et à 11,4 L pour 30 minutes d'oxydation .

Les bilans carbone sont reportés au tableau 22 et les résultats chromatographiques au tableau 23.

Tableau 22

Bilan en carbone

Charbon	Durée d'oxydation	consommation oxygène L.	% C en CO_2	% C en a. B.P.C.	% En a. oxaL:	autres %
Tertre pré-oxydé	30 minutes	11,4	49,3	38,75	8,6	3,35
Tertre pré-oxydé	2 h. 30	16	57,1	25,65	13,5	3,75
Bruay (8% O)	2 h. 30	31	70	25,1	0,7	4,2

Tableau 23

Analyses chromatographiques

Charbon	Durée d'oxydation	% tri	% tétra	% Penta	% hexa	N
Tertre pré-oxydé	30 minutes	32,9	40,9	18,3	7,9	4,012
Tertre pré-oxydé	2 h. 30	25	42,1	23,4	9,5	4,173

% molaires N = nombre de carboxyles.

Une oxydation de 2 h.30 du Tertre avec extraction séparée des acides aliphatiques par l'éther, nous a permis de mettre en évidence 3 % du carbone oxydé sous forme d'acide acétique et formique.

Nous pouvons faire les constatations suivantes :

- l'oxydation d'un charbon préoxydé est beaucoup plus rapide mais en même temps plus progressive . Il apparait moins de carbone oxydé en CO2 (57 % pour le préoxydé, 70 % pour le Bruay), mais plus d'acide oxalique (I3,5 pour le préoxydé et 0,7 % pour le Bruay) . Toutefois la teneur en acide oxalique croit avec la durée d'oxydation (de 8,6 % pour 30 min. à I3,5 % pour 2h30) .
- le nombre de carboxyle N reste sensiblement identique à celui des acides obtenus avec un charbon non préoxydé mais il subit une variation assez forte lorsqu'on poursuit l'oxydation .

- Pour expliquer ces résultats, il est trés interessant de les comparer à ceux obtenus lors de la dégradation des acides B.P.C. dans les conditions de l'oxydation (tableau II) . Ces essais de dégradation avaient eu lieu dans un milieu trés basique (NaOH 5 N)

Dans le cas de l'oxydation d'un charbon préoxydé, voyons aprés 2 h 30 d'oxydation quelle est la basicité du milieu réactionnel .

Nous oxydons 25 g de charbon du Tertre à 63,2 % de carbone, aprés 2 h 30 d'oxydation, nous avons :

57,I % de C en CO2 soit $\frac{63,2 \times 25 \times 57,I}{I00 \times I00 \times I2} = \frac{3}{4}$ de moles de CO2 neutralisant 3/2 moles de NaOH pour donner CO_3Na_2

I3,5 % de C en $C_2O_4H_2$ soit $\frac{63,2 \times 25 \times I3,5}{I00 \times I00 \times 24} = 0,09$ moles de $C_2O_4H_2$ neutralisant 0,I8 moles de NaOH pour donner $C_2O_4Na_2$

- 26,65 % de C en acides B.P.C. de nombre de carboxyle sensiblement égal à 4 soit :

$$\frac{63,2 \times 25 \times 25,65}{100 \times 100 \times 120} = 0,0355 \text{ moles}$$

neutralisant 0,0355 x 4 = 0,135 moles de NaOH

Or au départ nous avons 400 cc de soude 5N soit 2 moles et il n'y a que 1,5 + 0,18 + 0,135 = 1,815 Moles de salifiées. Nous voyons donc qu'il reste de la soude libre.

Par conséquent, la solution est encore fortement basique. Ce même degré de basicité de la solution, explique la similitude des résultats, tant en ce qui concerne l'augmentation du % d'acide oxalique avec la durée d'oxydation, qu'en ce qui concerne la variation du nombre de carboxyle.

- La présence d'une quantité beaucoup plus grande d'acides aliphatiques dans les acides solubles obtenus, semble prouver que, lors de la préoxydation, l'oxydation a porté essentiellement sur les chaines latérales des groupes complexes de molécules du charbon. Nous obtenons par oxydation de charbon préoxydé, sensiblement le même rendement en acides B.P.C., ce qui prouve que le carbone aromatique n'a pas été touché par la préoxydation.

Ces résultats semblent en parfait accord avec ceux obtenus par Ferrero (8) en ce qui concerne la préoxydation, Yoshio Kamiya (9), Shuya Fujii et Fujiko Ykoyama (10) pour l'oxydation.

En fonction de ces résultats, nous avons oxydé du charbon de Bruay préoxydé, afin d'essayer de déterminer les conditions optima d'obtention d'acides B.P.C.

Nous obtenons les résultats suivants :

1 - Oxydation par l'oxygène 85 Kg/cm^2 dans la soude 5N, durée 30 min. à 260°C d'un préoxydé de 24,2 % d'oxygène.

% en C en CO_2	% de C en a. oxalique	% de C en a. B.P.C.
50	11	39

% tri	% tétra	% Penta	% hexa	N
30,7	38,7	21,1	9,5	4,0927

% molaires.

2 - Oxydation par l'oxygène dans CO_2Na_2, 5N, 30 minutes même pression et même température.

% de C en CO_2	% de C en a. oxalique	% de C en a. B.P.C.
72,3	0	25,9

le milieu n'étant pas assez basique, l'acide oxalique est détruit en CO_2.

3 - Oxydation par l'air dans la soude 5N, 115 Kg/cm^2, durée : 30 minutes.

% de C en CO_2	% de C en a. oxalique	% de C en a. B.P.C.
50	9,6	40,2

Nous obtenons ainsi par cette dernière oxydation un rendement élevé en acides B.P.C. pour une durée de réaction faible, et en utilisant l'air comme agent oxydant.

B-Oxydation séparée aprés solubilisation du charbon préoxydé

Le charbon préoxydé à 24% d'oxygène étant suluble à 50% dans la soude il nous a semblé interessant d'oxydre séparément le résidu insoluble et les acides humiques régénérés à partir de la solution, afin d'essayer d'en tirer des résultats quant aux structures des différentes parties .

La solubilisation a été faite dans les conditions de Ferrero (8) en utilisant 100 cm3 de soude 0,15N par gramme de charbon . Partant de 100 grammes de charbon préoxydé, nous avons obtenu: 44,5g de résidu et 55 g d'acides humiques régénérés par acidification de la solution alcaline . Ces acides humiques régénérés ont l'aspect d'une poudre noir (légérement brune) d'aspect presque identique à celui du charbon . Ils sont solubles à 100 % en solution alcaline .

Le tableau (24) donne les analyses des différents produits utilisés et obtenus .

Tableau 24 Analyses sur sec.

	Humidité %	% C	% H	% O	% Cendres	% mat volatiles
Bruay	2,3	84,3	5,8	8	3,6	37.8
Bruay Préoxydé	0,5	68,4	3,2	24,15	3	37.3
Résidu	0,1	68,4	3,45	22,75	6.2	36,4
Acides humiques	0	63,85	3,05	30,25	4,2.	

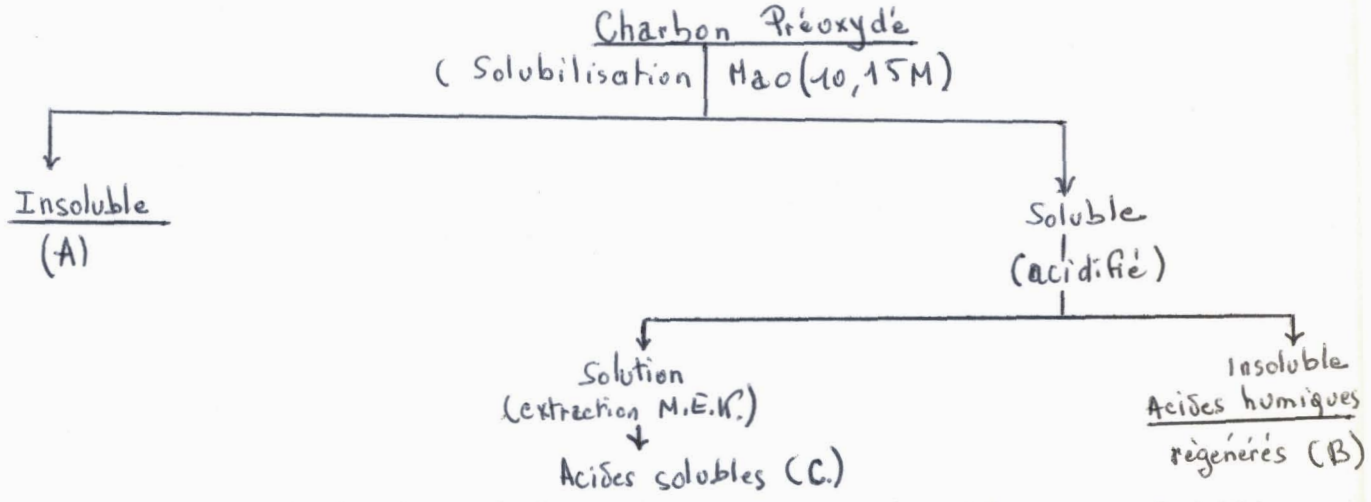
Nous constatons que le pourcentage de carbone du résidu est égal à celui du charbon non solubilisé . Seul le pourcent d'oxygène est légérement différent. La teneur en matiéres volatiles ne varie pratiquement pas . Ces résultats, bien que différents quant au % d'oxygène, sont à rapprocher de ceux obtenus par Mr Georgiadis (11). On sait que les vitesses d'oxydation et de formation d'acides humiques à partir des dif

férants constituants pétrographiques du charbon sont inégales. Le vitrain serait plus oxydable et donnerait 96 % de conversion, le clarain 82 %, le durain 55 %, le fusain s'oxydant beaucoup plus lentement (11).

En outre ces quatre composants pris séparément ont une teneur en matières volatiles sensiblement égale. On peut donc se demander si le résidu n'est pas constitué par un ou deux des quatres constituants pétrographiques du charbon initial.

- Bilan de la solubilisation.

Schéma de Solubilisation



Partant de 100 g. de charbon préoxydé, par solubilisation dans la soude 0,15N, nous obtenons 44,5 g. de résidu insoluble A et 51 g. d'acides humiques B régénérés par acidification. En outre, lors de l'acidification de la partie soluble, nous obtenons une solution acide, qui par extraction à la méthyléthylcétone (M.E.K.) nous donne 4,6 g. d'acides solubles C .

Analyse de ces acides solubles C

Ces acides solubles sont obtenus par solubilisation directe à la pression atmosphérique du charbon préoxydé .

Nous avons pu y mettre en évidence une teneur de I5 % d'acide oxalique .

L'analyse chromatographique de ces acides nous a parmis d'y caractériser 50 % d'acides B.P.C.

Si nous comparons le chromatogramme obtenu ici, à celui obtenu habituellement avec les acides solubles d'oxydation sous pression nous constatons qu'à prise d'essai égale, le premier pic , dit "pic d'impureté" prend une ampleur considérable . (fig. 25) .

La nature de ce pic n'a pas encore été recherchée, mais il semble qu'il soit constitué par un ou plusieurs acides aromatiques supérieurs solubles, tels que le naphtalénetricarboxylique.

Notes-

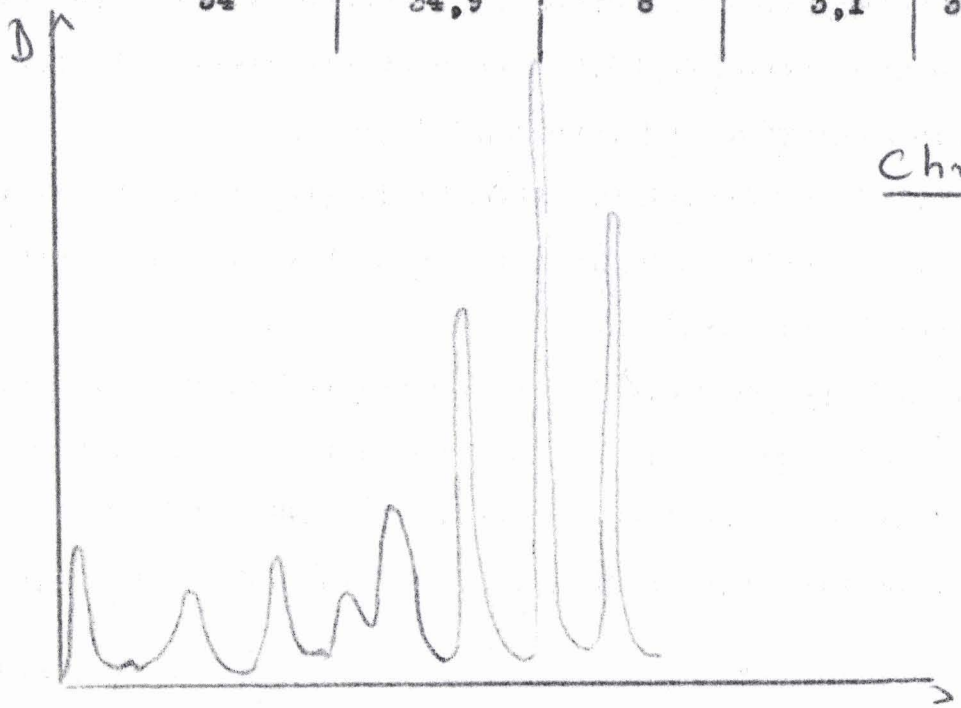
a) il est remarquable que malgré la faible teneur en acides B.P.C. le chromatogramme ne soit pas plus pronfondément perturbé . Ceci semble prouver que les 35 % d'acide non identifié sont constitués par un composé bien défini et chromatographiable .

b) il est à remarquer également que dans toutes les chromatographies, ce premier pic est suivi d'un deuxiéme pic trés faible également non identifié .

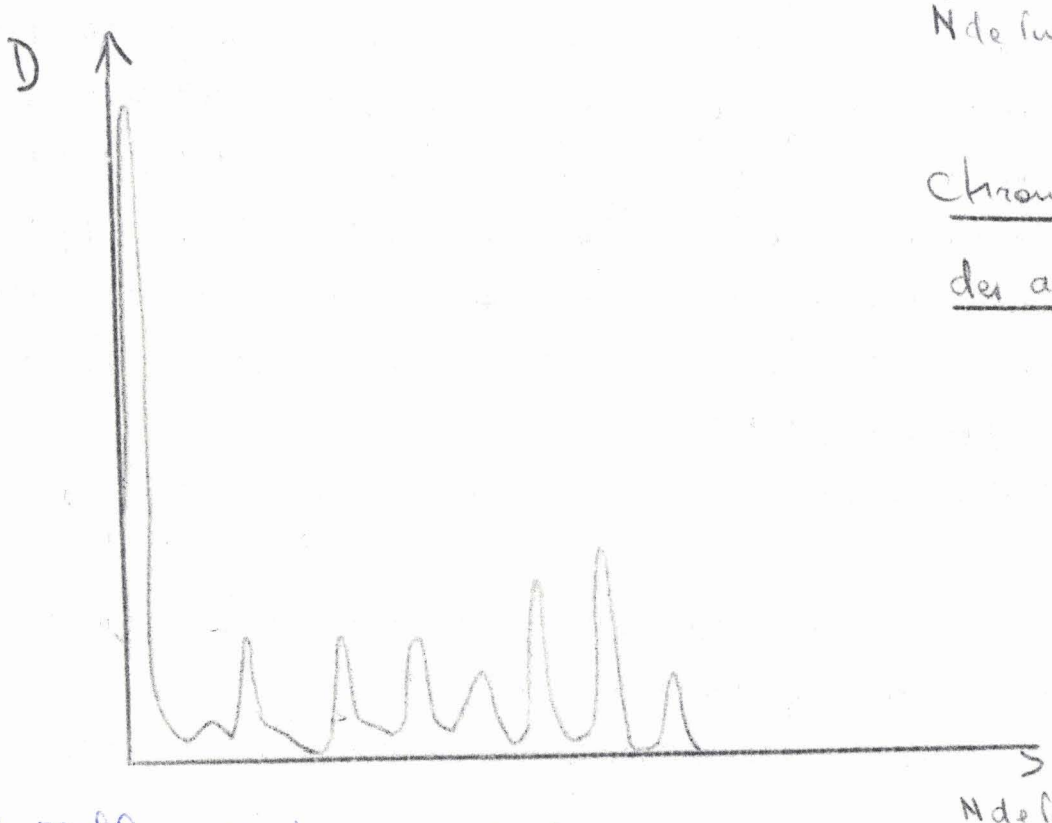
Nous obtenons donc pour ces acides un chromatogramme parfaitement reproductible, comportant un premier pic important et des pics correspondant aux hexa, penta, et tétracarboxyliques fortement atténués .

Nous avons la répartition suivante en % molaire :

% tri	% tétra	% penta	% hexa	N
54	34,9	8	3,I	3,602



Chromatogramme habituel
acides d'oxydation
sous Pression.



Chromatogramme des acides à 50% BPC
15% $C_9O_4H_2$

BUS LILLE

1o Tableau 26 donne le bilan en poids et la répartition des acides entre les produits obtenus à ce stade.

Tableau 26

Bilan après solubilisation

	Poids g.	carbone %
charbon Préoxydé	100	100
A - Résidu	44,5	45,6
B - Acides humiques	51	47,7
C - Acides aromatiques solubles (autres que BPC)	1,6	1,3
C - Acides B.P.C	2,3	1,6
C - Acide oxalique	0,7	0,3

Les Solides A et B ont été oxydés séparément dans la soude sous pression par la tx technique habituelle .

(A) résidu insoluble plus difficilement oxydable a été oxydé durant 2h20 à 260°C

(B) acides humiques régénérés ont été oxydés dans des conditions douces durant 40 minutes à 210°C

enfin le préoxydé de départ a été oxydé à 260°C durant 30 minutes .

Le tableau (27) donne les bilans en carbone de ces diverses oxydations. On y a joint les résultats de deux oxydations du Bruay non préoxydé, aux deux degrés extrêmes d'oxydation

Tableau 27

	% Cen CO_2	% Cen a. oxalique	% Cen B.P.C
Bruay 1h	53,7	6,75	34,3
Bruay 3h 1/4	75,4	0,3	21
Bruay Préoxydé	50,2	10,9	39,5
Résidus A	60,3	12,7	26,4
Acides humiques B	40,9	12,3	42,8

Bilan carbone des oxydations des produits A et B

Le tableau (28) donne les analyses chromatographiques correspondante

Tableau 28

	% tri	% Tetra	% Penta	% hexa.	Nombre de carboxyles
Bruay 1h	34,8	39,3	18,5	7,4	3,986
Bruay 3h 1/4	30,9	37,9	22	9,2	4,096
Bruay Préoxydé	30,7	38,7	21,1	9,5	4,093
Residu (A)	23,7	37,6	28,8	9,9	4,2485
Acides humiques (B)	29	38,8	22	10,2	4,135
Acides Solubles (C)	54	34,9	8	3,1	3,602

Nous nous sommes éfforcés, dans ces oxydations, d'atteindre le degré d'oxydation minimum, correspondant à la solubilisation totale du charbon ou du résidu A et à la disparition totale des acides humiques, de maniére à éviter le plus possible la dégradation des acides B.P.C. formés .

Le tableau (27) nous permet d'effectuer les constatations suivantes

-les acides solubles obtenus directement lors de la solubilisation sont surtout formés de tri et tétra carboxyliques .

-dans les acides résultant de l'oxydation du résidu, le pourcentage d'acide pentacarboxylique est beaucoup plus fort que dans le cas de l'oxydation du charbon préoxydé de départ, ou dans celui de l'oxydation des acides humiques régénérés . De même le % de tri est plus faible ; par contre les pourcentages de tétra et hexacarboxyliques varient peu .

Il semble donc que le résidu A et la partie soluble du charbon préoxydé soient de nature différente .

III- ~~CONCLUSIONS~~ Discussion et Conclusion

La préoxydation suivie de l'oxydation sous pression du charbon est une opération interessante de deux points de vue différents

a)- Pour l'étude structurale de la "molécule " de charbon.

La préoxydation suivie de la solubilisation et de l'oxydation séparée des produits obtenus, nous donne un moyen d'analyser le charbon de maniére particuliérement progressive et préci-se . Il serait interessant d'appliquer cette méthode d'analyse à des charbons d'origine et de rang trés différents .

b)- Pour la préparation d'acides B.P.C. par oxydation du charbon .

Il est interessant de comparer les rendements en acides B.PC dans le cas de l'oxydation directe du Bruay et dans le cas de l'oxydation aprés préoxydation .

Nous ne prenons pour cette comparaison que des oxydations ayant fourni des acides solubles blancs ou jaune trés pâle ne contenant donc que des acides B.P.C. identifiés et de l'acide oxalique .

-L'oxydation de 25 g de Bruay durant I h à 260°C dans 400 cc de soude 5 N par l'oxygène sous pression (85 kg/cm2 donne les résultats suivants : (voir tableau 7) :

C en CO2 53,7 %

C en C2O4H2 6,75 "

C en B.P.C. 34,3 "

Poids d'acides B.P.C. I4,35 g soit un rendement pondéral par rapport au charbon de départ ; 57,4 %

-L'oxydation de 25 g de Bruay préoxydé à 24,2 % d'oxygène (dont la composition est donnée au tableau 24) a donné les

résultats suivants (voir tableau page 42) :

Durée 30 minutes

C en CO2 50 %

C en C2O4H2 II %

C en B.P.C. 39 %

Poids d'acides B.P.C. I4,I5 g

mais le rendement pondéral de la préoxydation étant de

$$\frac{\text{Poids de charbon préoxydé}}{\text{Poids de charbon de départ}} = I05\ \%$$

le poids d'acides B.P.C. correspondant à l'oxydation de 25 g de charbon de départ est de I4,I5 x I,05 = I4,85 g

soit un rendement pondéral par rapport au charbon de départ de 59,4 % .

Le rendement en acides B.P.C. après préoxydation est donc sensiblement supérieur .

Mais l'intérêt majeur de la préoxydation ne réside pas tellement en ce fait.

Considérons la quantité d'alcali consommé par le carbone pour se fixer à l'état de CO3Na2 ou de C2O4Na2 , ou encore ce qui revient au même, calculons, pour I00 g d'acides B.P.C. purs produits, le poids de carbone perdu dans l'oxydation sous forme de CO3Na2 ou de C2O4Na2 .

-dans le premier cas mous avons 60,5 % du carbone perdu en CO3Na2 ou en C2O4Na2 soit :

$$\frac{84,3 \times 25 \times 60,5}{I00 \times I00} = I2,77\ g$$

soit pour I00 g d'acides produits :

$$\frac{I2,77}{I4,35} \times I00 = 89\ g$$

- dans le cas du préoxydé, 6I % du carbone passe à l'état de CO3Na2 et de C2O4Na2, mais la teneur en C du charbon préoxydé n'étant plus que de 68,4 % au lieu de 84,3 % nous avons:

$$\frac{68,4 \times 25 \times 6I}{I00 \times I00} = I0,42 \text{ g}$$

soit pour I00g d'acides B.P.C. produits:

$$\frac{I0,42}{I4,85} = 70 \text{ g}$$

De ce fait nous pouvons fortement augmenter le rapport $\frac{\text{charbon}}{\text{alcali}}$ dans le cas du préoxydé . La consommation d'alcali par gramme d'acide B.P.C produit peut donc être réduite .

- il en est de même en ce qui concerne la consommatin d'agent oxydant (ici oxygène sous pression) nombre de litres d'oxygène consommé pour I00 g d'acides B.P.C. produits :

205 litres pour l'oxydation du Bruay

77 litres pour l'oxydation du Bruay préoxydé

- enfin la durée de l'oxydation, étape la plus délicate de la préparation d'acides B.P.C., peut être fortement réduite .

Il est interessant de comparer l'ensemble de ces résultats à ceux obtenus par Yoshio Kamiya et ~~xxx~~ coll. qui ont étudié l'oxydation d'un charbon Japonnais .

Dans leurs essais 6 g de charbon de granulométrie I00 mesh, mis en suspention dans 200 cc de soude 5 N , sont oxydés par de l'oxygène à 30 kg/cm2 durant 90 min. à 250°C dans un autoclave de 600 CC

à agitation magnétique .

On obtient les résultats suivants : (-13 - 14-)

répartition du carbone C en CO2 49,8 %

C en a. oxalique 4 %

C en aromatiques 37,2 %

C en a. insolubles 5,I %

Résidu I,2 %

Les acides aromatiques obtenus sont analysés par estérification et distillation sous vide poussé (méthode trés longue et délicate)

La teneur en acides B.P.C. purs est de 42,8 % répartis en

dicarboxyliques 25,9 % molaires

tri " " " " 39,4 " " "

tétra " " " " 3I,2 " " "

penta " " " " 2,8 " " "

hexa " " " " " 0,35 " " " "

Nombre de carboxyle : N = 3,I07

de plus il reste 5,I % du carbone en acides humiques insolubles et I,2 % du carbone en charbon non dissous .

Le degré d'oxydation atteint est beaucoup moins élevé que dans notre cas, ce qui explique un nombre de carboxyle faible et une teneur faible en acides B.P.C. purs

L'influence de la basicité du milieu sur la stabilité des acides produits y est étudiée . Les résultats, bien que concernant toujours un stade d'oxydation moins poussé, confirment ceux obtenus dans le premier chapitre .

La préoxydation des charbons a été également abordée par Kamiya, (15) mais nous ne possédons aucun détail sur le mode de préoxydation utilisé ni sur le degré de préoxydation atteint .

L'oxydation de ce charbon préoxydé, montre que la préoxydation fait croitre la vitesse la vitesse de solubilisation et augmente le rendement en acides aromatiques solubles dans l'eau de 43,3 % sans traitement à 50,2 % aprés traitement préoxydant, mais le charbon non dissous et les acides insulubles passent de 26,6 % à I4,6 % aprés préoxydation (résultats en % pondéraux par rapporta au poids de charbon de départ sans cendres) .(16)

Il est à noter si nous voulons comparer ces résultats à ceux obtenus dans ces deux premiers chapitres, que :

- Le charbon utilisé est un charbon Japonais trés different des charbons Français que nous avons utilisés .
  Son analyse est la suivante
  C 87,3 % H 5,4 % Hum. I,2 % Cendres I9,8 %
  Ce charbon est un charbon jeune trés différent du point de vue minéralogique des charbons que nous avons utilisés .(17)
- L'oxydation est poujours moins poussée que dans notre cas . Il reste toujours des acides humiques insolubles et du charbon non solubilisé . De ce fait on se trouve dans la période où il se forme encore des acides B.P.C. au détriment des acides humiques et donc où le % de carbone en acides B.P.C. croit lorsqu'on augmente la durée de l'oxydation .
- Les acides aromatiques solubles ont une teneur en B.P.C. inférieure à 50 % alors que dans notre cas leur teneur est supérieure à 95 % dans presque tous les cas .

Néanmoins, en dépit de ces divergences, plusieurs résultats semblent confirmés .

Conclusion

Le principal intérêt de la préoxydation est donc d'augmenter la réactivité du charbon en facilitant sa solubilisation, permettant ainsi d'obtenir dans des conditions beaucoup plus faciles, un bon rendement de conversion du charbon en acides B.P.C.

De plus la quantité d'alcali utilisé par gramme d'acides B.P.C. obtenu peut être fortement réduite . Ceci est d'autant plus appréciable que la préoxydation est une opération industriellement trés simple .

Chapitre III

NOUVELLE METHODE ANALYTIQUE DES MELANGES D'ACIDES B.P.C.

Dans ce qui précéde, l'analyse des acides B.P.C. se faisait par chromatographie en phase liquide des sels d'ammonium des acides selon la méthode de Valadon (3)(4) .Cette méthode de séparation ainsi que le dosage par absorption U.V. des acides B.P.C. dans les quelques 80 fractions obtenues, est précise et reproductible, mais trés longue (trois à quatre jours pour une seule analyse) .Il nous a semblé interessant d'essayer de mettre au point une analyse par chromatographie en phase gaz qui serait évidemment infiniment plus rapide .

Il est necessaire pour celà de transformer les acides B.P.C. en composés volatilisables . Nous avons essayé dans ce but d'utiliser les méthylesters .

Le problème à résoudre est donc double :

- -trouver un mode d'estérification rapide et quantitatif
- -réaliser un appareillage simple pour chromatographie en phase gaz à haute température .

Dans ce qui suit nous n'exposerons qu'un travail d'approche et qu'une résolution incompléte de ces deux problèmes .

I ESTERIFICATION DU MELANGE D'ACIDES B.P.C.

A-Généralités _

Il est relativement facile d'obtenir des esters des acides B.P.C. avec les alcools lourds tels que éthanol, propanol, butanol, glycol etc...(7) . ~~Ce sont en général des produits polymérisables~~ .

Les esters méthyliques, par contre, sont de préparation assez délicate .

L'estérification directe, a lieu en autoclave à température supérieure à I00°C . Elle a été étudiée par Georgiadis (II) et Berman-Howard (I8) . Elle n'est pas totale, et opérant à température supérieure à I00°C, il y a des risques de dégradation des acides B.P.C. (trés stables en milieu basique, les acides B.P.C. le sont beaucoup moins ~~à l'état~~ en milieu acide ou neutre).

Plusieurs modes chimiques d'estérification ont été utilisés par divers auteurs dans le cas des acides BPC .

-par formation de sels d'argent et action sur ICH_3 ~~(I5)~~

-par le diazométhane en milieu anhydre (2) (20) (2I)

Ces deux ~~méthodes~~ réactions sont en principe totales mais on ne peut les utiliser que pour préparer de trés faibles quantités d'esters .

Les esters méthyliques des acides B.P.C. sont des composés solides de point de fusion compris entre I00°C et 200°C excepté le I,2,4, tricarboxyl~~ique~~ate (trimell~~ique~~ate) qui est liquide .

Ils sont en général difficilement solubles dans l'alcool, le benzène, insolubles dans l'eau et l'éther .Les solvants utilisés sont de préférence le chloroforme, le dichloréthane, et l'acétone .

B-Préparation d'esters d'acides B.P.C.

Nous avons recherché ici un moyen de préparer des ~~acides B.P.C.~~ esters d'acides BPC en quantité assez importante (quelques dizaines de grammes) .

Deux méthodes ont été utilisées :

- estérification directe à pression atmosphérique catalysée par HCl gaz .
- estérification selon la méthode de Clinton et Laskowski .

Dans les deux cas, les esters acides et les acides non estérifiés, ont été séparés par lavage à CO_3Na_2 I3% puis hydrolysés par la soude et extraits à la M.E.K. en milieu acide en vue d'analyser par chromatographie en phase liquide la partie des acides non estérifiés .

-Résultats expérimentaux

I) estérification directe en présence de HCl gaz

Ce mode d'estérification est celui habituellement utilisé pour préparer les esters aliphatiques .

Dans un gros excés de méthanol, l'acide à estérifier est mis en suspention et on fait barboter à froid HCl gaz en agitant mécaniquement . Aprés quelques heures, on ajoute du dichloréthane et la solution est décantée et lavée au CO_3Na_2 I3% . La solution d'esters neutres dans le dichloréthane est ensuite séchée sur SO_4Mg puis le solvant est évaporé .

-préparation de l'orthophtalate de méthyl

I/4 de mole d'acide orthophtalique est mis en suspention dans 5 moles de méthanol (IO fois la quantité théorique) on fait barboter HCl sec gazeux en agitant vigoureusement, à froid, durant 7 heures . Aprés addition de 500 cc d'eau, on décante et la phase inférieure est dissoute en I50 cc de CH_2Cl-CH_2Cl puis lavée par CO_3Na_2 I3% et à l'eau . Aprés

séchage sur SO4Mg le solvant est évaporé et le phtalate de méth
le est réctifié sous vide (P.ébul./I3mm ; I38°C) .
On récupére I3,7 g d'acide o.phtalique soit 27,5 % d'acide non estérifié ou d'acide venant du monoe ster .
On recueille 4I g d'o.phtalate neutre de méthyle rectifié soit un rendement final de 7I% .

-estérification d'acides B.P.C. à froid :
I6 g d'acides B.P.C. sensiblement de nombre de carboxyle 4 ; 2,5 moles de CH3OH (excés 20 fois); estérification 7 heures com ci dessus . Aprés lavage par CO3Na2 et séchage, on recueille 4,2g d'esters neutres sous forme d'une huile visqueuse brunâtre soit 2I,5% d'acides estérifiés en esters neutres . La solutio d'esters acides et d'acides , hydrolysés est extraite par la M.E.K. en milieu acide . On recueille alors I2 g d'acides B.P.C soit 75,5 % des acides de départ . La récupération totale est d donc de 97 % .

Analyse chromatographique de ces acides en % en poids :

	tri	tétra	penta	hexa
Acides de départ	27,2	37,7	23,5	II,6
A.non estérifiés	I4,3	36,2	34,6	I4,7
% d'estérification *	60	27	0	5

* calculé aprés bilan

-estérification d'acides B.P.C. à chaud
on reprend le même mode opératoire mais à l'ébullition à reflux ce qui favorise l'estérification, et en présence de CH2Cl-CH2Cl dans lequel les esters sont solubles; ceci afin de déplacer l'é quilibre en faveur des esters ; les acides ètant insolubles en CH2Cl-CH2Cl et solubles dans CH3OH .
On a I/I6 mole acides B.P.C.
3/2 mole CH3OH
250 cc CH2Cl-CH2Cl chauffage à reflux pendant 9 heure
On recueille 27,7% des acides sous forme d'esters neutres

Ces deux essais ne donnent donc qu'un faible rendement en esters neutres . Le seul intérét de cette méthode d'estérification est de ne pas surchauffer longtemps les acides, ce qui rend leur récupéra-

~~acides ce qui rend leur récupération~~ facile et les risques de dégradation faibles

2) estérification selon la méthode de Clinton et Laskowski (23)

Cette méthode utilisée par Montgomery, Holly et Gohlke (22) consiste en une estérification directe des acides par le méthanol en présence d'acide sulfurique et de CH2Cl-CH2Cl qui déplace l'équilibre, en extrayant les esters du milieu réactionnel au fur et à mesure de leur formation .

Résultats

50 g d'acides B.P.C.
75 g CH3OH
I87,5 cc CH2Cl-CH2Cl
9 cc SO4H2 R.P.

ébullition à reflux 90 heures

Aprés élimination des acides et esters acides, il reste ~~IXXX~~ I2,6 g d'esters neutres ~~soit 20,6% d'estérifiés~~ qui correspond à 20,6% d'acides estérifiés en esters neutres.

Les esters acides hydrolysés et les acides non estérifiés sont estérifiés de nouveau durant 90 heures .

Il ne se forme que ~~8,1%~~ alors 5g d'esters neutres , soit un total de 28,7% d'acides estérifiés en esters neutres

Amélioration de la méthode de Clinton et Laskowski avec piége à SO4Mg .

Nous essayons d'éliminer l'eau de réaction par azéotropie, ~~et l'azéotrope est~~ le méthanol et le dichloroéthane sont recyclé aprés séchage sur SO4Mg :

L'appareillage utilisé est du type Soxhlet .
Pour 32g d'acides B.P.C. nous avons 6I cc de CH3OH Pé :65°C
I50 cc CH2Cl-CH2Cl Pé :84°C

Il se forme les azéotropes suivants:

CH_2Cl-CH_2Cl , H_2O Pé :72°C 80% CH_2Cl-CH_2Cl

" " " ,CH_3OH Pé :6I°C 68% " " " "

Nous sommes en présence d'un gros excés de CH_2Cl-CH_2Cl . De ce fait, nous distillons d'abord tout le méthanol avec l'azéotrope Dichloréthane-Méthanol, puis nous distillons l'azéotrope Dichloréthane-Eau . L'eau est piégée par SO_4Mg le méthanol et le dichloréthane sont recyclés .

Résultats :

Les esters acides sont séparés comme précédemment et estérifiés de nouveau .

On obtient:

Iere estérification (90 heures) I2,5g d'esters neutres: 32%

2éme " " " " " " " I7,Ig " " " " " : 43,8

soit un total de 75,8% .

Les acides récupérés aprés hydrolyse des esters acides de cette deuxiéme estérification représentent I7,7% .

L'analyse approximative de ces acides est la suivante :

	tri	tétra	penta	hexa
Acides de départ	27,2	37,7	23,5	II,6
A. non estérifiés	I6,5	2I,8	26,7	35
~~Acides estérif.~~ % d'estérifié	85	85	7I,5	75

Nous voyons donc une fois de plus que l'estérification est est sélective, les tri. et tétra. s'estérifiant plus facilement que les hexa. et pentacarboxyliques .

Ceci est en accord avec les résultats de Y.Kamiya (I3)(I4)

De ce fait, il convient d'utiliser un mode d'estérification qui soit total et non sélectif, si nous voulons obtenir un mélange d'esters parfaitement représentatif des acides BPC de départ .

Deux méthodes restent possibles

- l'estérification au diazométhane
- l'estérification au BF_3 en solution méthanolique selon Metcalfe et SCHmitz (24)

Nous n'avons essayé que la premiére de ces méthodes .

C-Préparation par le diazométhane d'esters témoins pour chromatographie

L'utilisation du diazométhane pour préparer des méthylesters n'est pas récente. La réaction est en principe totale et quantitative . Elle a lieu en milieu éther anhydre

$$R\text{-}COOH + CH_2N_2 \longrightarrow R\text{-}COOCH_3 + N_2$$

Le seul inconvénient est le caractére trés toxique et explosif du diazométhanequi rend son utilisation délicate.

-Préparation du diazométhane (25)

Le diazométhane est produit par action de la potasse sur la nitroso méthylurée

$$CH_3N(NO)CONH_2 + KOH \longrightarrow CH_2N_2 + KCNO + 2\ H_2O$$

Mauvaises preparé

La nitrosométhylurée est préparée par action du nitrite de sodiu sur la méthylurée en milieu acide (26) . La méthylurée étant obtenue par action du chlorhydrate de méthylamine sur l'urée .

Nous avons successivement :

$$CH_3NH_3Cl + H_2NCONH_2 \longrightarrow CH_3NHCONH_2 + NH_4Cl$$

$$CH_3NHCONH_2 + HNO_2 \longrightarrow CH_3N(NO)CONH_2 + H_2O$$

-Préparation d'acides témoins

L'oxydation permanganique

-du pseudocuméne (I,2,4,triméthylbenzéne) donne l'acide trimellique

-de l'hémimelliténe (I,2,3,triméthylbenzéne) donne l'acide hémimellique

La chlorométhylation du mésitylène par l'éther chlorométhylique nous donne le chlorure de triméthyl 2,4,6,benzyle qui par oxydation donne l'acide mellophanique (I,2,3,5,tétracarboxylique) (28) .

L'éther chlorométhylique est obtenu par action du trioxyméthyléne sur le méthanol et l'acide chlorhydrique [illegible] .

-Passage aux esters au moyen du diazométhane

Les esters étant trés peu solubles dans l'éther, nous avons éffectué l'estérification des acides mis en suspention dans le dichloréthane dans lequel les esters des acides B.P.C. sont en général assez solubles . De ce fait nous faisons barboter le diazométhane dans la suspension d'acides, aprés avoir séparé l'éther par un réfrigérant à reflux (v[illegible]age)

L'estérification est rapide vers 30 à 35°C, température obtenue par le seul échauffement de la réaction .

Nous avons pu facilement estérifier par ce procédé l'acide mellique (hexacarboxylique) mais nous n'avons pas pu controler si l'estérification du mélange d'acides B.P.C. était compléte .

Nous avons préparé ainsi les esters témoins suivants:

-trimésate de méthyle (I,3,5) Pf= 140°C.
-trimellate de méthyle (I,2,4) liquide visqueux
-Pyromellate de méthyle (I,2,4,5) Pf=I30°C
-mellate de méthyle (hexa) Pf=I85°C trés soluble en CHCl3

-Préparation de l'oxalate de méthyl
par estérification directe en présence de SO4H2 (30)
Pf= 55°C

II CHROMATOGRAPHIE DES ESTERS EN PHASE VAPEUR

A notre connaissance, aucun essai de chromatographie en phase gaz des méthylesters des acides B.P.C. n'a encore été entrepris . Par contre, il est courant de voir cette méthode appliquée à l'analyse de mélanges d'acides donnant des esters méthyliques à haut point d'ébullition . Notamment la série des acides gras supérieurs a été étudiée par ce procédé jusqu'à des acides en C 26 (3I)(32) (33) . Cette méthode a été également proposée pour des composés trés lourds tels que les acides résiniques (34), les lipides (35) et les goudrons (36) .

Dans tous les cas, ces chromatographies ont été éffectuées à température supérieure à I50°C soit sur des appareils commerciaux soit sur des appareils de fabrication personnelle .

Dans notre cas, nous avons utilisé l'appareil Perkin-Elmer

I54 B pour les premiers travaux d'approche, puis nous avons essayé de mettre au point un appareil de chromatographie en phase gaz à haute température .

A- Essais sur Perkin-Elmer I54 B

Les méthylesters des acides B.P.C. étant des composés trés peu volatils, il importe de les chromatographier à température suffisemment élevée .

De ce fait, le choix de la phase stationnaire est assez réduit . Aux environs de 200°C seules sont utilisées habituellement :

-les silicones (3I) (32)(36)(37)

-divers polyesters :

adipate du diéthyléne glycol (38)(39)
succinate du diéthylène glycol (38)
réoplex 400 (32)

ces trois derniéres phases stationnaires devant étre utilisées à température inférieure à 250°C

Nous avons préparé et utilisées les colonnes suivantes :

-silicones à 5 %, 20 %, et 35 % sur brique pilée fraction 23-24 AFNOR en utilisant le méthylal comme solvant

-Réoplex 400 à 35 % sur brique 22-24 AFNOR , solvant acétone

Ces colonnes sont en verre et ont un diamètre intérieur de 3 mm

L'injection a toujours été faite par "dipper". Le gaz porteur est de l'Hélium .

-Résultats

Nous avons d'abord étudié les conditions necessaires à la chromatographie du benzoate de méthyle et de ~~diméthyl~~ orthophtalate de méthyle de point d'ébullition respectivement 200 et 282 °C .

A la température de 200°C seul le benzoate de méthyl est chromatographiable sur colonne de silicones 20% de 2 m de longueur sous une pression de I5 psi. Son temps de rétention est alors de 3 mn 50 s et la ~~hauteur de pic est de I3,5 mV/microl~~ sensibilité est de 3100 sec. mV/µl, produit de la hauteur de pic en mV/µl à la sensibilité maximum, par le ~~à la sensibilité maximum~~. temps de rétention en sec

Il faut atteindre la température de 225°C (limite de l'appareillage) pour pouvoir sortir le phtalate de méthyl avec un temps de rétention sous 25 psi, de 5min.I5 sec. et une ~~pic de I,3 mV/microlitre~~ sensibilité de 410 sec. mV/µl ; le benzoate donnant dans les mêmes conditions un temps de rétention de I min.50sec. et un ~~pic de 6,7 mV/microlitre~~ sensibilité de 740 sec mV/µl.

Les esters des acides B.P.C., mis en solution dans le dichloréthane n'ont donné aucun pic dans ces conditions .

Différents essais ont été faits avec des colonnes à 5 et à 35% de silicones, ainsi qu'avec une colonne de Réoplex 400 sans plus de succés . Il en est de même lorsqu'on fait varier les conditions (pression d'entrée, longueur de colonne,....)

Il semble résulter de ces essais que

-la sensibilité des catharométres à thermistance utilisés dans le Perkin-Elmer I54B diminue fortement à haute température .

-l'injection par "dipper" de produits difficilement volatilisables et visqueux, n'est pas totale ni reproductible

Il est à remarquer que le plus souvent, dans la littérature, les chromatographies des esters lourds, à haute température, ont été obtenues avec des cellules de détection qui sont soit des détection par ionisation de flamme, utilisant des colonnes capillaires (32)(35)(39), soit des cellules par conductivité

thermiques (cellules à filament) (34)(37)(38) .

L'injection est presque toujours effectuée au moyen de micro-seringue .

Nous avons donc décidé d'étudier la mise au point d'un appareillage de chromatographie en phase vapeur à haute température .

B- Réalisation d'un appareillage pour chromatographie en phase vapeur à haute température

Plusieurs auteurs ont décrits des réalisations d'appareils pour chromatographie à haute température, entre autres : A.Douglas (40), Ferrero (36) et Noegare-Safranki (37) . C'est surtout de la réalisation de ce dernier que nous nous sommes inspirés .

I) Réalisation technique

a) cellules

Nous remercions Mr Bernard Gras du Service de ~~Chimie~~ de Chimie Générale pour son aide efficace dans la réalisation des cellules .

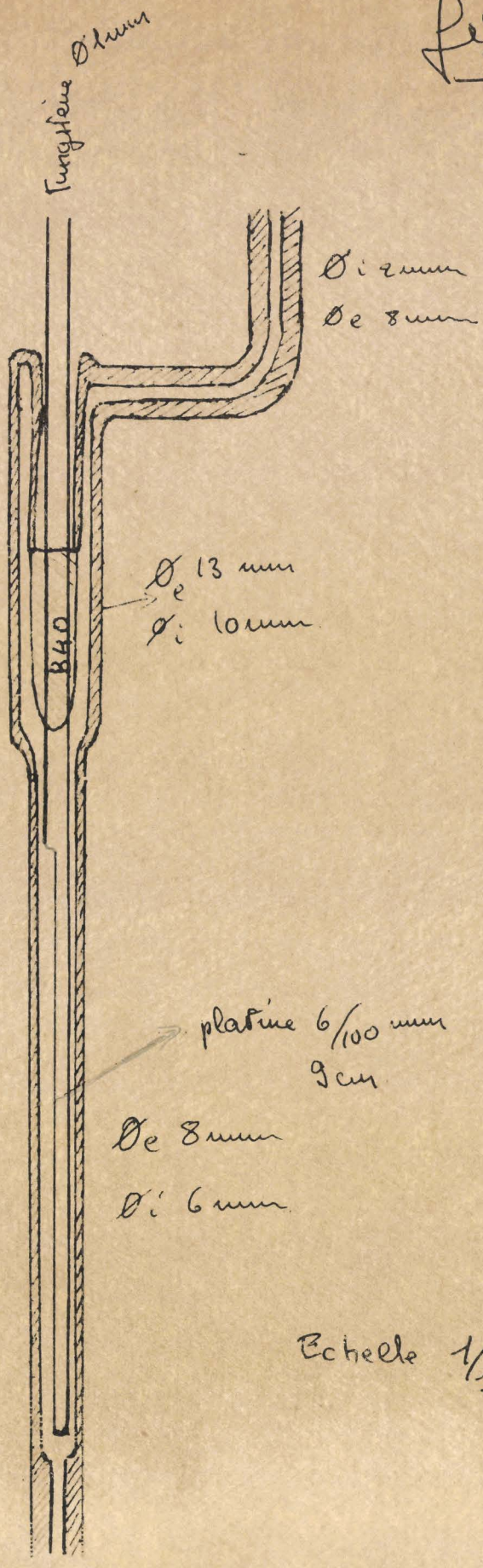
Afin de pouvoir travailler jusqu'à une température de 450°C; l'appareillage doit être prévu sans joint. De ce fait les cellules doivent être en verre pyrex et l'ensemble est entiérement soudé. Ceci est également souhaitable pour éviter une décomposition des produits chromatographiés à haute température sur des parties métalliques .

Les cellules utilisées sont du type "àconductivité thermique" (schéma fig. 29) . Le filament est un fil de platine de 6/100 mm de diamétre et de 9 cm de long, tendu entre deux tiges de tungsténe de I mm de Ø traversant un

64 b4

Figure 29

Cellules



Echelle 1/1

BUS LILLE

passage verre-métal . Les soudures sont à l'argent éffectuées par passage du courant à travers le tungstén La résistance des filaments est de l'ordre de 3,20 ohms, à froid .

A l'origine quatre cellules ont été utilisées, deux cellules témoins et deux cellules de mesure, montées en pont . Ce montage a l'avantage de présenter une plus grande stabilité (donc un bruit de fond plus faible) et une sensibilité double . Par la suite seules deux cellules seront conservées, les deux autres branches du pont étant constituées par des résistances fixes .

Les cellules sont alimentées par un courant continu de 200 à 400 mA fourni par une batterie d'accumulateurs de 2 à 12 V

Circuit d'alimentation du pont de mesure :

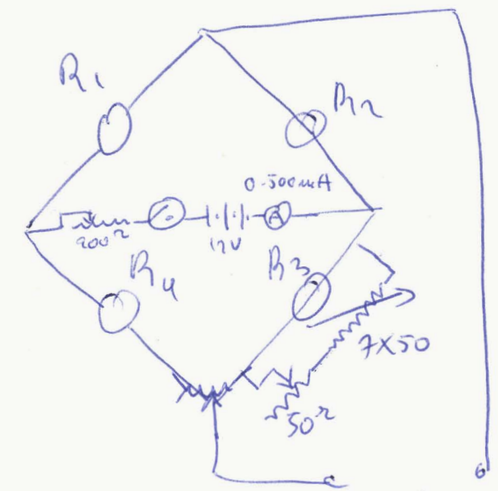
-cas des 4 cellules , une résistance constituée d'une résistance variable au graphite de 50 ohms et un commutateur à 7 résistances fixes de 50 ohms à I% ~~prés~~ est placée en parallèle aux bornes de la cellule ayant la plus forte résistance .

-cas de deux cellules : montage identique à celui de Nogeare et Safraski (37)

Le signal obtenu est enregistré sur un enregistreur de 5 mV aprés étre passé par un diviseur de tension à impédance constante permattant de faire varier la sensibilité d'enregistrement .

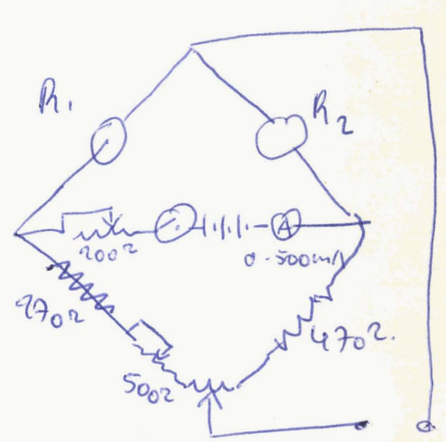
b) bloc de détection

Les quatre cellules sont placées de façon symétrique à l'intérieur d'un bloc de duralumin de 90 mm de Ø et I20 mm de hauteur, destiné à uniformiser la température .



Cas de 4 cellules R1 R2 R3 R4

R3 cellule la + resistante.



Cas de cellules R1 R2

Ce bloc comporte en outre : un axe de dispositif d'injection (voir plus loin) ; un logement pour le couple de mesure de température à la même distance du bord que les cellules et un logement pour l'élement de détection de la régulation de température situé sur la périphérie.

Ce bloc est muni de deux enroulements chauffants de 250 Watts, chacun superposés. L'enroulement interne est alimenté par un régulateur électronique, 110 V . L'élement de détection de cette régulation est une petite resistance de platine de 100 ohms bobinée sous pyrex. La température est ainsi régulée à 0,5 ° près.

c - Four :

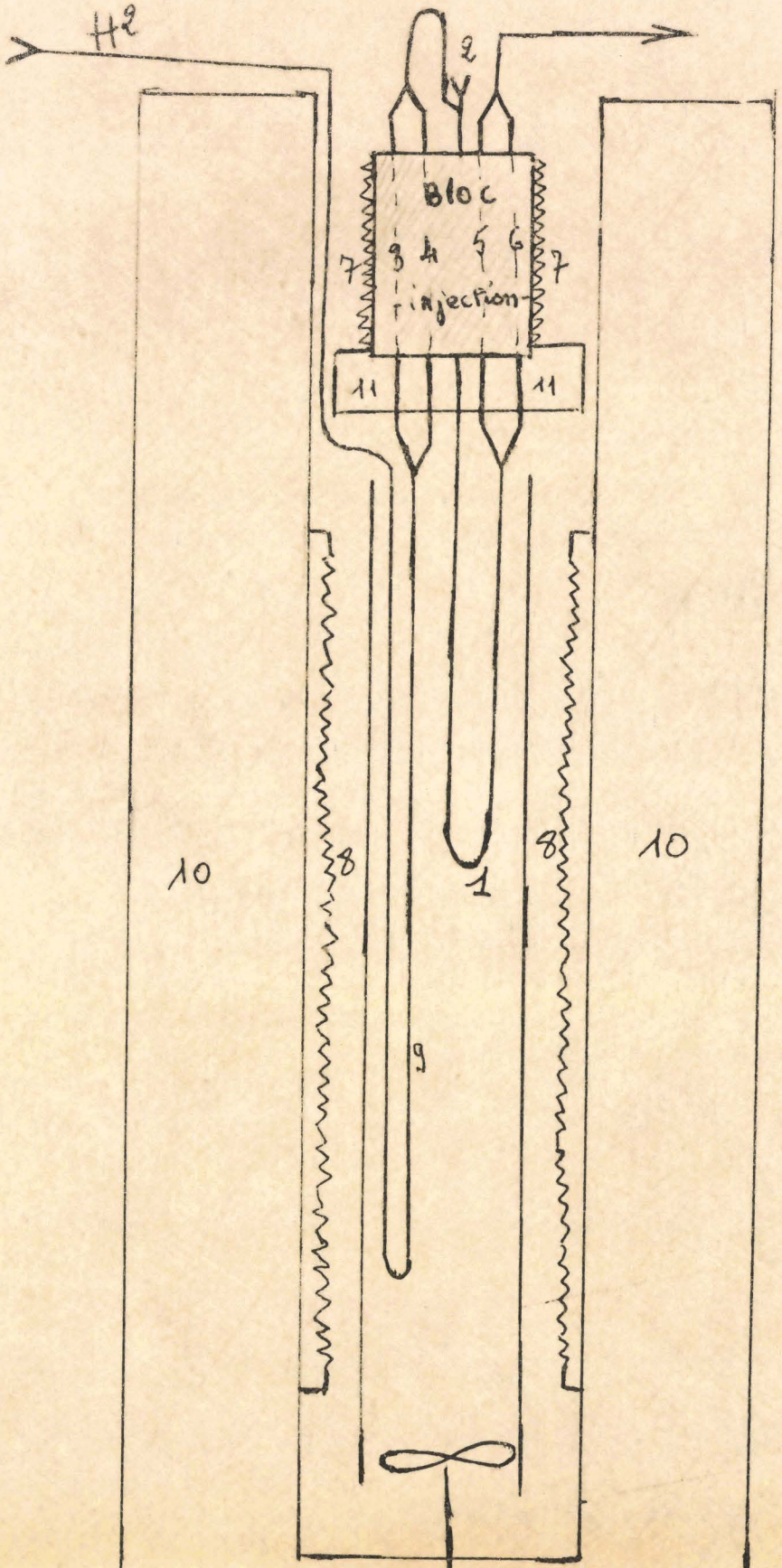
La colonne utilisée est soudée à l'injecteur et aux cellules de mesure, et placée dans une "étuve à air". (Voir fig. 30.) L'enceinte interne du four est constituée par un tube d'éternit (150 mm de diamètre interne et 850 mm de longueur) supportant 6 résistances , bobinées de 150 Watts, placées selon des génératrices.

A l'intérieur de ce tube, est disposée une chemise en fer isolée d'amiante, de 100 mm de diamètre et 60 Cm de long. Un ventilateur placé à la base de cette chemise interne établit une circulation rapide d'air, en circuit fermé, les colonnes sont situées dans la chemise interne.

Enfin le tuyau d'éternit est entouré d'une épaisseur de 10 cm de laine de verre Teligol 65., assurant un bon isolement thermique. Le four étant maintenu par un coffrage en aluminium.

Deux modes de chauffage de ce four sont prévus :
3 résistances alimentées en 110 V triphasé, 3 résistances alimentées par ferrix à voltage variable en vue de régulation.

figure 30



1 colonne
2 injection
3 4 5 6 cellules — référence 3/4 — mesure 5/6
7 8 résistances de chauffage
9 préchauffage du gaz
10 isolant laine verre Teliasol 65
11 isolant amiante
12 tuyau "eternit"
13 chemise interne

BUS LILLE

d- Injecteur

L'injection se fait par microseringue Hamilton de I0 à 50 µl à travers une pastille de néopréne maintenue serrée fortement sur un rodage plat en pyrex, par un bâtis métallique . L'échantillon est vaporisé par passage sur un petit garnissage trés serré de laine de quartz placée sous l'injecteur . Le gaz porteur est préchauffé avant l'injection .

Il en est de même à la sortie des cellules de mesure . Ceci afin d'éviter toute condensation . Le bloc d'injection est maintenu à une température de 50 à I00°C supérieure à celle des colonnes et régulée à 0,5° prés .

2) - résultats :

Dans tous ces essais, nous avons utilisé l'hydrogène comme gaz porteur et une colonne de 50 cm de silicone 35 % sur brique .

Nous avons d'abord étudié la sensibilité et la reproductibilité des mesures, au moyen d'injections de dichloréthane, de benzoate de méthyle, de phtalate de méthyle et de trimésate de méthyle .

- Sensibilité :

La sensibilité a été étudiée sur les injections de produits purs, liquides, donc injectables sans solvant, quantité injectée 5 micro litres .

Trois groupes de chromatographies ont été effectuées .

A- colonnes à 245°C, cellules 300°C courant cellules 350mA Hydrogène 0,8 kg/cm2 débit 3,6 l/h (fig. 3I)

B- colonnes à 305°C cellules 380°C autres cond.identiques

C- colonnes à 260°C cellules 325°C pression I,5 kg/cm2 350 mA

67 bis

fig. 31 Temoins - Sensibilité

injections de 5 µl

A – CH_2Cl – CH_2Cl

B – benzoate de méthyl

C – o. Phtalate de methyle

colonnes 50 cm Silicones 35% à 245 °C

bloc à 300 °C

H^2 0,8 kg/cm²

debit 3,6 l/h

350 mA

Sensibilité 16

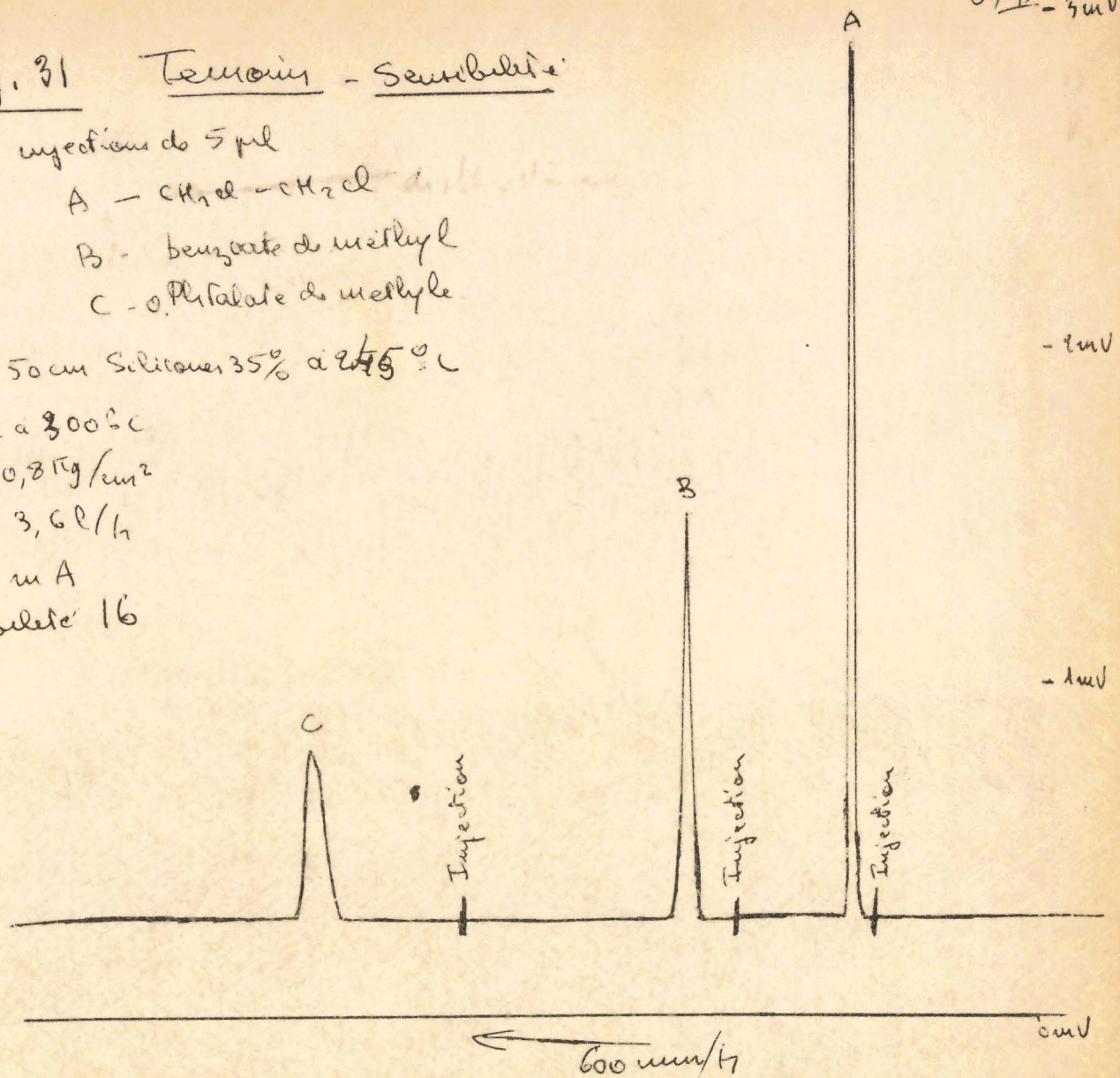


fig 34 - esters B.P.C

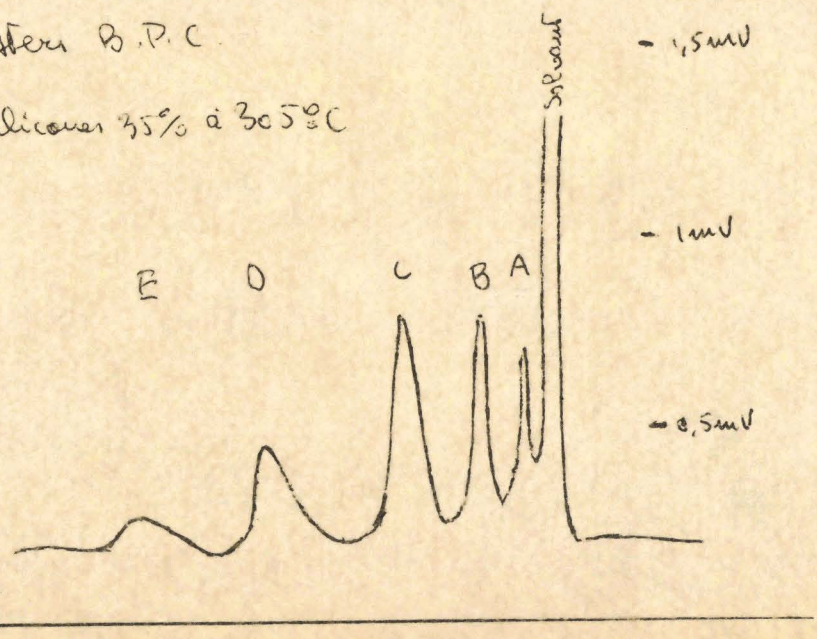
colonnes 50 cm Silicones 35% à 305 °C

bloc 380 °C

P_{H_2} 1,5 kg

350 mA.

Sensibilité 4.



A Diesters

B Triesters

C Tri-esters

D Penta ester

E Mellate (K

50 µl. B P C.

BUS LILLE

Nous obtenons les résultats suivants :

	Dichloréthane $CH_2Cl - CH_2Cl$		Benzoate		Phtalate	
	temps	Sensibi.	temps	sens.	Temps	Sensib.
		en mV/µl		en mV/µl		en mV/µl
A	10 s.	8,3	45 s.	40	2 mn20s	2,4 340
B			21 s	7,5	1 mn	1,4 85
C			27 s	5,8	1 mn	2 120

La sensibilité exprimée représente le nombre de milivolts de hauteur de pic obtenu pour une injection de 1 µl à la sensibilité maximum (enregistreur 5 mV).

- Bruit de fond.

Le bruit de fond en sensibilité maximum (enregistrement 5mV) ne dépasse pas 0,15 mV. Il serait certainement bien diminué en utilisant quatre cellules au lieu de deux.

- Reproductibilité.

La reproductibilité a été trouvée parfaite pour les injections de dichloréthane, de benzoate, de phtalate (hauteur de pic reproductible à 1 %).

Dans le cas de l'utilisation d'un solvant la reproductibilité reste très bonne.

(voir la figure 32 montrant deux injections successives d'un échantillon impur de trimesate de méthyle en solution à 20 % dans $CH_2Cl - CH_2Cl$).

Dans le cas de solvants, il importe d'injecter toujours la même quantité d'échantillon, car le temps de rétention augmente lorsque la quantité injectée augmente.

L'Augmentation du temps de rétention est de 15 et de 30 % lorsque le volume injecté passe de 10 µl à 25 µl puis à 50 µl.

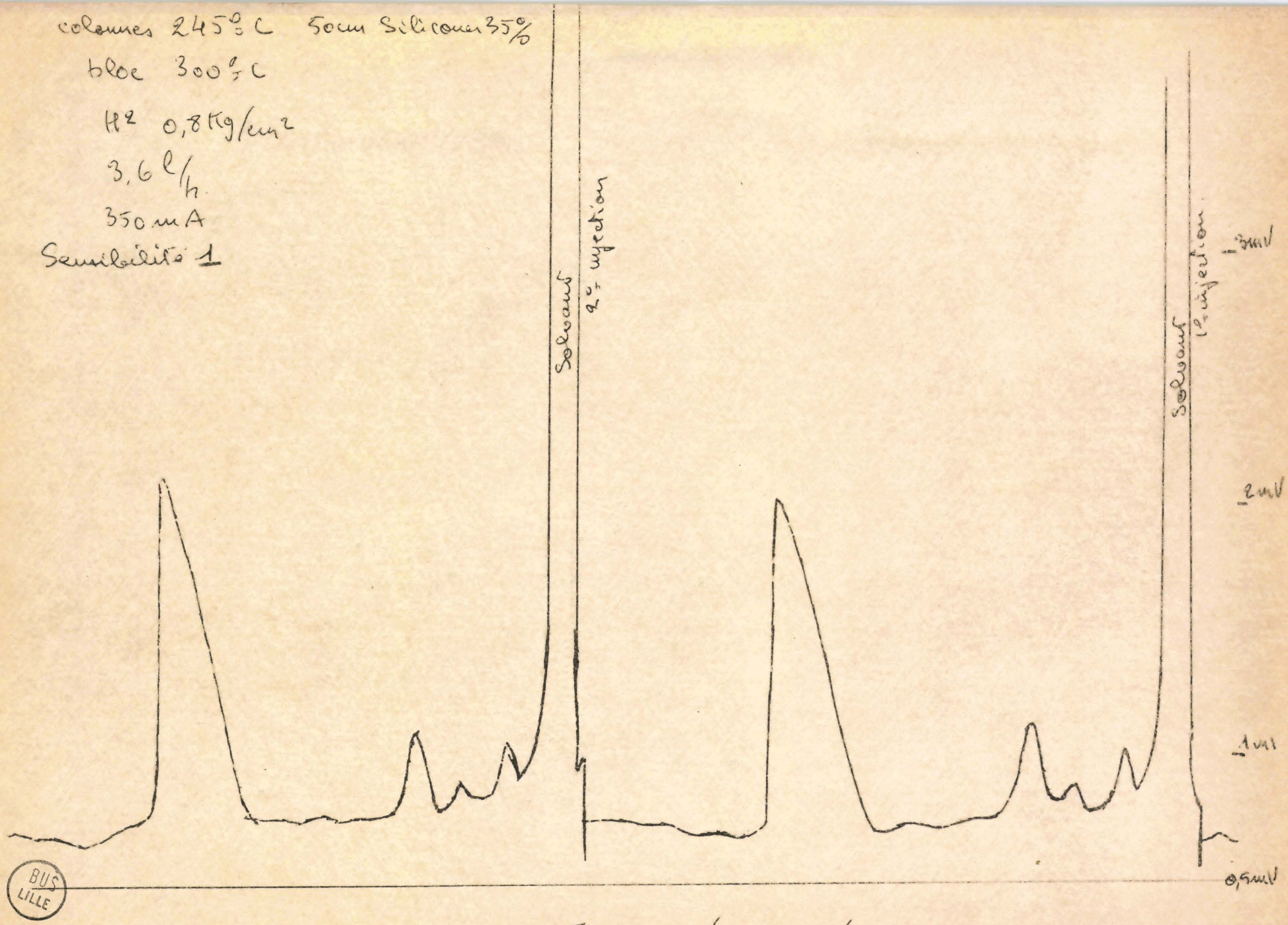


fig. 32 - Trimérat. de méthylo

BUS LILLE

- Témoins.

Nous avons pu chromatographie le bezoate, le phtalate, le triméllate, le trimesate et le pyromellate.

Le bezoate, le phtalate passent facilement et les trieters passent facilement sous forme de pic symétrique pour les deux premiers légèrement disymétrique pour les troisièmes. Le pyromellique donne un pic applati.

Seule une trace de passage du méllate de méthyle a pu être enregistrée pour un temps de rétention correspondant à environ 15 minutes, pression 0,8 Kg/cm^2 à 305°C de température de colonne.

Les temps de rétention sont indiqués au tableau (32). Les conditions opératoires sont indiquées précédemment dans les trois cas différents A, B, C.

Tableau 32

Dichloréthane ~~$CH_2Cl\ CH_2Cl$~~	A	B	C
	10 s		
benzoate	45 s	21 s	27 s
phtalate	2 mn 18 s	57 s	1 mn
trimellate	8 mn		3 mn 30 s
trimesate	8 mn 20 s		
pyromellate			8 mn
mellate			15 mn.

Notes.

(1) Le trimesate utilisé est impur (voir chromatogramme fig.32) mais le % d'impureté est certainement inférieur à 15 %.

(2) Dans le mode opératoire B, peu d'injections ont été effectuées car il semble qu'après avoir été maintenues à 305°C durant 1 heure, les colonnes commencent à se décomposer, apportant des perturbations importantes dans l'enregistrement, après chaque injection sans doute (départ de silicones).

De plus il n'est pas prouvé que la stabilité des esters à380° -(température de détection) est encore suffisante.

C'est pour ces raisons que nous avons essayé de diminuer les temps de rétention, en augmentant la pression plutôt qu'en augmentant la température (condition C).

- Esters des acides B.P.C.

Les esters des acides B.P.C. sont injectés en solution dans le dichloréthane. Solution de l'ordre 15 à 20 % d'esters. De ce fait nous obtenons aussitôt l'injection un très gros pic de solvant présentant souvent une légère trainée.

La fig. 33 représente la chromatographie des esters obtenus lors d'une estérification à 20 % (voir tableau page 56).

Nous obtenons trois groupes de pics correspondant à des temps de rétention de 2 mn 10 s. 7 mn • 16 mn 30 s. qui correspondent sans doute aux di, tri et tétracarboxyliques.

Notes.

(1) Nous avons quelques pics d'impureté sortant juste après le dichloréthane contenant peut-être des traces de benzoate.

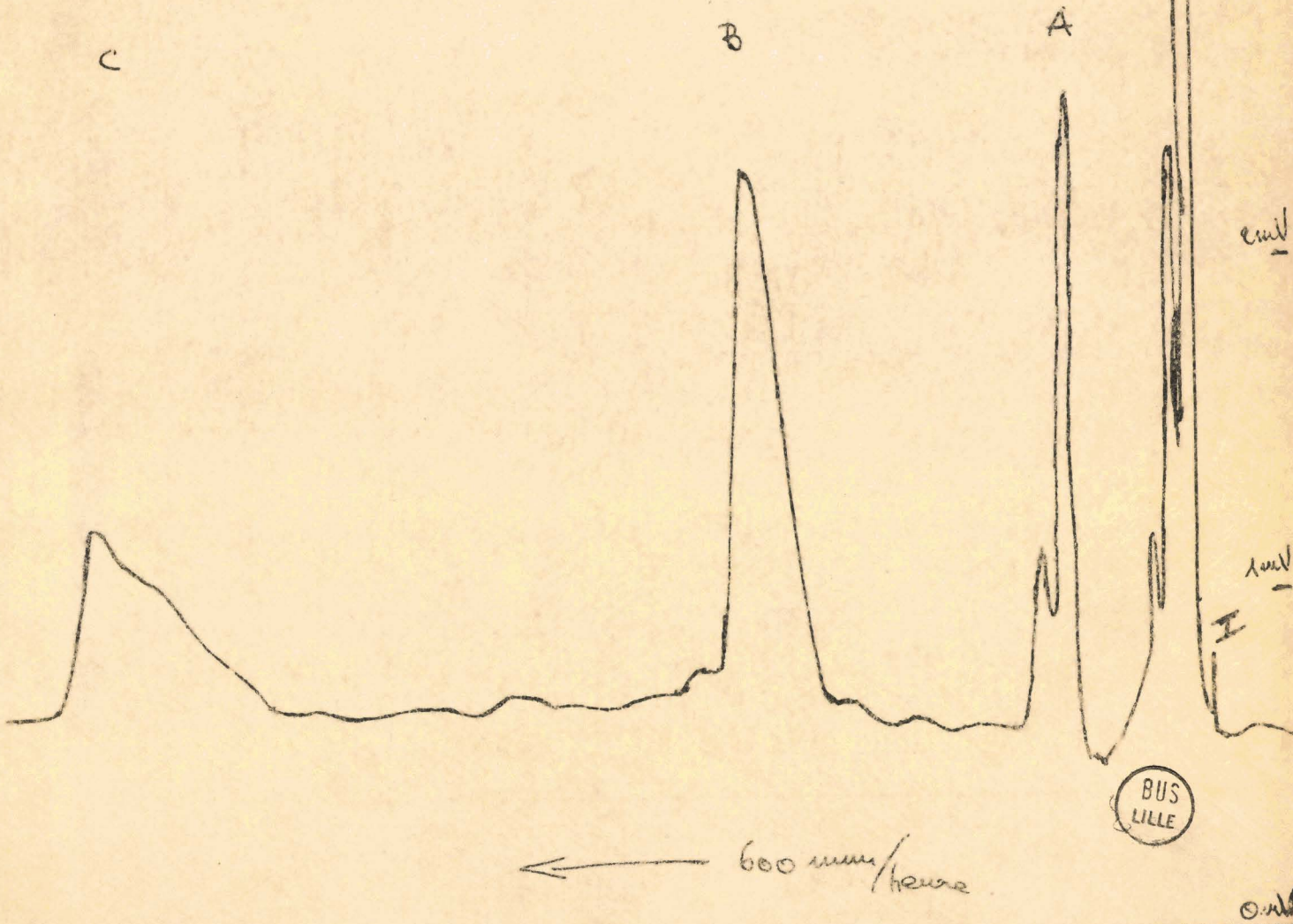
-Il est étonnant que nous obtenions un pic correspondant aux acides benzènedicarboxyliques. Il est vrai que ce pic représente certainement une teneur inférieure à 5 %.

6 Un seul enregistrment chromatographique nous a permis d'obtenir des pics correspondant sans doute aux penta et hexa, à 305° de température de colonnes et 380° de détection.

Figure 33 — esters BPC en solution CH_2ClCH_2Cl 2 ppm

A Diesters
B Triesters
C Tetraesters
I injection.
Sensibilité 1

colonne 50 cm Silicone 35%
Temp. colonne 245°C
" Bloc 300°C
H^2 0,8 kg/cm²
debit 3,6 l/h
350 mA



BUS LILLE

La figure 34 montre cette chromatographie effectuée sur les esters correspondant à la deuxième partie d'esters (fraction 2) obtenus lors de l'esterification par la méthode Cliton et Laskowski avec piège à SO_4Mg (P. 58).

Première estérification	32 %	fraction 1
Deuxième estérification	44 %	fraction 2
total	76 %	

Cette fraction a certainement une teneur en Penta et hexa assez élevée.

Malheureusement, dans ces conditions, nous n'avons pas pu rendre reproductible ce chromatogramme (voir note 2 page 69).

Conclusion :

A la lumière de ces premiers résultats, il semble que la chromatographie des esters des acides B.P.C. soit ~~une chose~~ possible. L'appareillage mis au point est utilisé ci-dessus, permet pour l'instant de résoudre facilement les di, tri et tétraesters avec suffisamment de sensibilité et de reproductibilité. Pour réussir à chromatographier les penta et hexa esters il sera nécessaire, de diminuer les temps de rétention non en augmentant la température, mais en jouant sur les autres variables, telles que : préssion ,débit, longueur et nature des colonnes... De plus, il est peut-être intéressant d'augmenter la sensibilité et de diminuer le bruit de fond en ~~représentant~~ reprenant le montage à quatre cellules.

CONCLUSION

Dans le cadre de l'oxydation directe du charbon en acides B.P.C. nous avons étudié la formation d'acides solubles par oxydation de charbon de différentes origines, afin d'établir un rapport entre la composition des acides solubles obtenus et la nature du charbon de départ.

Nous avons mis en évidence une différence de nombre de carboxyles dans les acides obtenus par oxydation des différents charbons lorrains, mais en même temps nous avons vu une différence d'oxydabilité, donc de degré d'oxydation atteint après une même durée d'oxydation.

Nous avons donc étudié la variation du nombre de carboxyles des acides B.P.C. en fonction de la durée d'oxydation. Cette variation est inférieure à celle constatée entre les différents charbons lorrains. Nous pouvons donc conclure qu'il existe, pour un même degré d'oxydation, une différence du nombre de carboxyle des acides obtenus par oxydation de charbons différents. Sans doute cette différence est-elle en liaison directe avec la nature de ces charbons.

L'étude des charbons lorrains ayant montré ~~des différences d'~~ de l'accessibilité oxydabilité en fonction du pourcentage en oxygène de charbon, nous avons voulu extrapoler ces résultats, à des charbons dont le pourcentage d'oxygène a été augmenté par préoxydation. Nous avons de ce fait dégagé l'intérêt de la préoxydation, en vue de la préparation d'acides benzène-polycarboxyliques par oxydation du charbon.

Enfin, dans la dernière partie, nous avons apporté notre contribution à l'étude analytique du mélange d'acide benzène polycarboxylique en commençant la mise au point d'une méthode d'analyse chromatographique en phase vapeur des méthyl esters des acides B.P.C. notamment en réalisant un appareil de chromatographie en phase gaz à haute température. ~~Cette méthode n'est pas totalement achevée~~.

Seule la chromatographie des mono, di, tri et tétra esters est réalisée avec succès. La possibilité de réussite de ce moyen d'analyse est cependant entrevu .

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE
Section de SCIENCES
LILLE

BIBLIOGRAPHIE

I. F.FISCHER, Brenn.Chem. I929. 50. 362

2. R.C.SMITH. R.C.TOMARELLI H.C.HOWARD J.amer.chem.Soc. I939 6I 2398

3. F.VALADON Thése d'Ingénieur Docteur Lille I959

4. J.E.GERMAIN, F.VALADON Bull.Soc.Chim. I960 II

5. C.GEORGIADIS, G.GAILLARD Chim.et Ind. I953, 70, 383

6. H.C.HOWARD, H.LOWRY Ed. Chemistry of coal utilization Vol.I p.346 N.Y. I945

7. J.GUILLON Thése d'Ingénieur Docteur Lille I96I

8. P.FERRERO, A.GILLET, E.GRAND'RY . Compte Rendu du XXXIéme Congrés International de Chimie Industrielle Liège Sept.I958 Imprimerie Mereurius Anvers

9. Y.KAMIYA Kôgyo Kagaku Zasshi 60 246 I957
C.A. I959 53 5638

IO. S.FUJII, F.YOKOYAMA Nenryô Kyôkraishi 38 98 I959
38 329 I959
C.A. I959 53 I5530

II. C.GEORGIADIS Communication privèe I953

I2. H.MATHIEU Manuel d'analyse chimique (Masson I934) I.VI . 33I

I3. Y.KAMIYA Bull. of the chemical Society of Japan 33 7, I960, I656
C.A. I96I 55 I6469 i

I4. Y.KAMIYA Fuel XL I96I 3 I49

I5. Y.KAMIYA J.Fuel Soc.Japan 33 4I2 I954
C.A. I954 48 I4I58 c

I6. Y.KAMIYA Journal of the chemical Society of Japan
Kôgyô Kagaku Zasshi 6I , 337, I958

I7. KATO, TSUITSUI, SAKURAGI J.Fuel Soc.Japan
Nenryo Kyôkai shi I958 37 423

I8. BERMAN, HOWARD Fuel XXIX 5 I949

20. JUTTNER, SMITH, HOWARD J.amer.chem.Soc. I935 57 2322

21. VAN DUUREN J.of the South Afric.Chem.Inst. .
I950 I 67 , I95I 3 25, I953 6 3I

22. MONTGOMERY, HOLLY, GOHLKE Fuel I956 XXXV 56

23. CLINTON, LASKOWSKI J.amer.chem.Soc. 70 I948 , 3I35

24. METCALFE, SCHMITZ Anal.Chem. 33 363 I96I

25. Organic Syntheses Coll. II 46I I65

26. Organic Syntheses Coll. II 46I

27. P.KOUKOS Thése de Doctorat d'Université Lille I959

28. VAVON, DULOU, LOZACH Manipulations Masscn I946 I49

30 29. Organic Syntheses Coll. II 4I4

3I. BEERTHUM, KEPPLER Nature I79 73I I957
C.A. 8I 5I I03I3 c

32. BARTSCH, MILLER, TRENT Anal.Chem. I960 32 II0I

33. L.D.QUIN , M.E.HOBBS Anal.Chem. 30 I400 I958

34. J.A.HUDY Anal.Chem. 3I I754 I959

35. LIPSKY, LANDOWNE Anal.Chem. 3I 852 I959

36. P.FERRERO Communication personnelle II I959

37. NOEGARE, SAFRASKI Anal.Chem. 30 894 I958

38. GRAIG, MURTY Can.J.Chem. 36 I297 I958
C.A. 53 2647f

39. VORBEEK, MATTICK Anal. Chem. 33 I5I2 I96I

40. DOUGLAS, MARSH "Gas Chromatography" Symposium June I959
XVI I63

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE
Section de SCIENCES
LILLE