50376
1964
5

50.376
1964
5

THESE

présentée Exclu du prêt

à la FACULTE des SCIENCES

de l'UNIVERSITE de LILLE

pour obtenir

le titre de DOCTEUR TROISIEME CYCLE

(Mention : Chimie de la Houille)

par

Y V E S M O R E A U X

Licencié ès Sciences

OXYDATION D'UNE HOUILLE PAR L'AIR ET LES CARBONATES ALCALINS

Soutenue à LILLE le 29 Juin 1964

MM. J.E. GERMAIN Président

R. MAUREL

M. BLANCHARD Examinateurs

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE
Section de SCIENCES
LILLE

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur GERMAIN
Directeur de l'Ecole Nationale
Supérieure de Chimie de LILLE.

A MES PARENTS

Ce travail a été effectué au Centre de Carbochimie de l'Université de LILLE sous la direction de Monsieur le Professeur GERMAIN, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie.

Qu'il me soit permis de lui exprimer mes remerciements et ma profonde gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et les conseils qu'il m'a donnés.

J'adresse également mes remerciements à Messieurs les Professeurs MAUREL et BLANCHARD qui ont bien voulu accepter de juger ce travail.

C'est un plaisir pour moi de remercier tous mes camarades de laboratoire et, en particulier, Monsieur REBOUCHE de l'aide qu'ils m'ont apportée ainsi que tout le personnel des différents services.

Enfin, je remercie bien sincèrement les Houillères du Bassin du Nord et du Pas-de-Calais qui ont mis à ma disposition le réacteur à circulation de gaz et qui ont accepté gracieusement de prendre à leur compte les frais d'impression de ma thèse.

FACULTE DES SCIENCES DE LILLE

Doyens honoraires : MM. P. PRUVOST, M. H. LEFEBVRE.

Professeurs honoraires :

MM. ARNOULT, BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHABELLON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, P. GERMAIN, LAMOTTE, LELONG, KOURGANOFF, Mme LELONG, MM. MAZET, A. MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, WIEMANN, ZAMANSKY.

Doyen : M. PARREAU, Professeur de Mathématiques

Assesseur : M. DURCHON, Professeur de Zoologie

Professeurs :

MM.	BACCHUS	Astronomie
	BERKER	Mécanique des Fluides
	BONNEMAN-BEMIA	Chimie et Physico-Chimie industrielles
	BONTE	Géologie appliquée
	BOUISSET	Physiologie animale
Melle	CHAMFY	Mathématiques
MM.	CORSIN	Paléobotanique
	DECUYPER	Mathématiques
	DEFRETIN	Biologie marine
	DEHORS	Physique industrielle
	DELATTRE	Géologie
	DESCOMBES	Calcul différentiel
	GABILLARD	Radioélectricité et Electronique
	GERMAIN	Chimie générale et Chimie organique
	GLACET	Chimie
	GONTIER	Mécanique des fluides
	HEIM de BALSAC	Zoologie
	HEUBEL	Chimie minérale
	HOCQUETTE	Botanique générale et appliquée
	KAMPE de FERIET	Mécanique des fluides
	LEBEGUE	Botanique
	LEBRUN	Radioélectricité et Electronique
Melle	LENOBLE	Physique
M.	LUCQUIN	Chimie

M.	MARION	Chimie
Melle	MARQUET	Mathématiques
MM.	MARTINOT-LAGARDE	Mécanique des fluides
	MAUREL	Chimie
	MENNESSIER	Géologie
	MONTREUIL	Chimie Biologie
	PEREZ	Physique
	PHAM MAU QUAN	Mécanique générale
	POITOU	Algèbre supérieure
	ROUELLE	Physique et électricité industrielles
	SAVARD	Chimie Générale
	SCHALLER	Zoologie
	TILLIEU	Physique
	TRIDOT	Chimie
	VIVIER	Zoologie
	WATERLOT	Géologie et Minéralogie
	WERTHEIMER	Physique

Maîtres de conférences :

MM.	BECART	Physique
	BLANCHARD	Chimie appliquée
	BOILLET	Physique
	BOURIQUET	Botanique
	CELET	Géologie
	DELHAYE	Chimie
Mme	LEBEGUE	Physique
	HERZ	Calcul numérique
	HUARD de la MARRE	Calcul numérique
	LACOMBE	Mathématiques
	LIEBART	Radioélectricité
	LINDER	Botanique
	MONTARIOL	Métallurgie
	POLVECHE	Géologie
	POUZET	Mathématiques
	PROUVOST	Géologie
	SCHILTZ	Physique

PLAN DE THESE

INTRODUCTION

CHAPITRE 1 : Le réacteur - les techniques opératoires - les méthodes d'analyse -

a) le réacteur à circulation de gaz

b) le charbon

c) les techniques opératoires

d) les modes de calcul.

CHAPITRE 11 : Oxydation en présence de carbonate de potassium - Détermination des conditions optima de rendement en acides solubles

a) Effet de la concentration du carbonate

b) Effet du rapport alcali/charbon

c) Effet de la pression

d) Effet de la teneur en oxygène du gaz

e) Effet de la durée de réaction

f) Effet de la température

g) Effet du débit

h) Conclusions - optimisation.

CHAPITRE 111 : Brève étude de l'oxydation par l'air en présence de carbonate de sodium

a) Effet de la concentration du carbonate

b) Effet de la durée de réaction

CHAPITRE lV : Mise au point d'une nouvelle méthode analytique des acides solubles par chromatographie en phase gaz de leurs esters -

a) Rappel des travaux de DELATTRE

b) L'estérification totale

c) Construction d'un chromatographe à programme de température

d) Résultats obtenus et conclusions.

CONCLUSION GENERALE

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

Notre étude fait suite aux travaux de VALADON [1], GUILLON [2] et DELATTRE [3] effectués au centre de CARBOCHIMIE de LILLE sous la Direction de Monsieur le Professeur GERMAIN, sur l'oxydation du charbon en milieu alcalin.

Le sujet n'est pas nouveau et de très nombreux chercheurs se sont penchés sur ce problème. Citons R.C. SMITH et H.C. HOWARD aux Etats-Unis, F. FISCHER et O. GROSSKINSKY en Allemagne, F. GONZALEZ-SANCHEZ en Espagne, A. LAHIRI aux Indes, Y. KAMIYA au Japon, I. VOLKOV en U.R.S.S.

En général, les oxydations sont conduites en autoclave fermé, les oxydants employés sont l'oxygène, l'ozone ou le permanganate de potassium et les alcalis utilisés sont la soude ou la potasse.

Dans ces conditions, on peut obtenir deux mélanges d'acides intéressants : les "acides humiques" insolubles dans l'eau en milieu acide, les "acides solubles" solubles dans l'eau. Les premiers ont trouvé des applications pratiques comme conditionneurs de sol [4] ou comme fluidisants [5] grâce à leur prix de revient modéré. Les seconds semblent devoir tirer leur valeur des acides benzène carboxyliques qu'ils contiennent, mais ils restent un produit coûteux et leur composition exacte n'est pas entièrement élucidée.

Aussi nous sommes nous fixés un double but : obtenir des acides solubles par un procédé et dans des conditions pouvant être transposés dans l'industrie et préciser la composition du mélange de produits final. Nous avons de ce fait, remplacé l'autoclave classique par un réacteur à circulation de gaz, employé l'air comme oxydant, les carbonates de potassium et de sodium comme alcalis.

Seul YOSHIO KAMIYA, [6] [7] dont les résultats nous sont parvenus en cours de travail, a utilisé un procédé et des conditions comparables mais sur un charbon beaucoup plus cendreux.

CHAPITRE 1

LE REACTEUR - LES TECHNIQUES OPERATOIRES - LES METHODES D'ANALYSE.

Avant d'exposer les résultats de notre travail, il importe de décrire l'appareil employé, de donner l'analyse du charbon utilisé, de préciser nos techniques opératoires et nos modes de calcul.

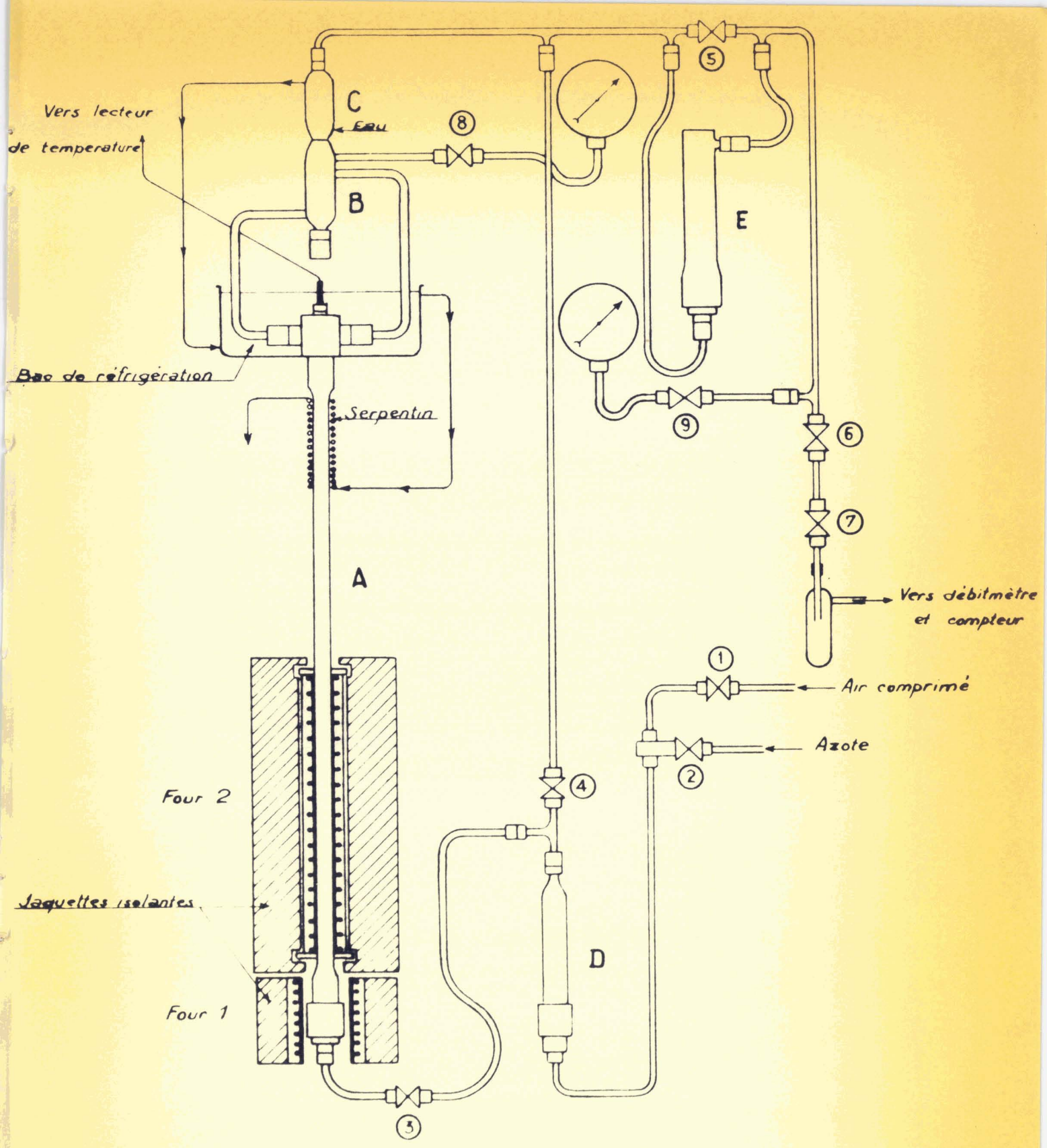
a) LE REACTEUR A CIRCULATION DE GAZ

Déjà décrit par GUILLON [2], il se compose essentiellement (schéma 1) :

- d'un réacteur tubulaire cylindrique ; l'agitation est assurée par le passage du gaz oxydant dans le liquide à travers une plaque frittée en nickel.
- d'un présaturateur à eau qui permet de maintenir constante la concentration de la solution alcaline.
- d'un barboteur à potasse qui absorbe le gaz carbonique formé au cours de la réaction et permet son dosage.
- d'un débitmètre placé à la sortie.

b) LE CHARBON

Nous avons utilisé le charbon flambant gras de BRUAY dont l'analyse sur charbon sec est donnée par le Tableau 1.



Reacteur à circulation de gaz

BUS LILLE

Schéma I

TABLEAU 1

CHARBON FLAMBANT GRAS DE BRUAY		
Matières volatiles	:	37,8 %
Cendres	:	3,6 %
Carbone	:	84,3 %
Hydrogène	:	5,8 %
Soufre	:	0,8 %
Azote	:	1,7 %
Oxygène	:	7,4 %

L'humidité déterminée par séchage à 110°C est 2,3 %.

c) LES TECHNIQUES OPERATOIRES

Nous avons opéré comme suit :

Le charbon et la solution alcaline sont introduits dans le réacteur. Puis, après fermeture, on opère la montée en pression et chauffe.

La température de réaction est atteinte en 25 minutes environ et la durée d'oxydation est comptée à partir de ce moment. Le débit de gaz est maintenu constant pendant toute l'expérience au moyen de 2 vannes de réglage. Lorsque l'essai est terminé, on coupe le chauffage et remplace l'air par l'azote au cours du refroidissement. Cette opération correspond à la fin de la durée d'oxydation car on suppose que les produits n'évoluent plus pendant le refroidissement sous azote.

La solution alcaline est sortie du réacteur.

Le charbon non oxydé est séparé par filtration, attaqué par l'acide chlorhydrique dilué, pour dissoudre les cendres, séché à 110°C et pesé.

Le filtrat est concentré, puis acidifié par l'acide chlorhydrique jusqu'à pH = 0. Les acides humiques insolubles en milieu acide précipitent, ils sont séparés par filtration, lavés à l'eau, séchés à 50°C et pesés.

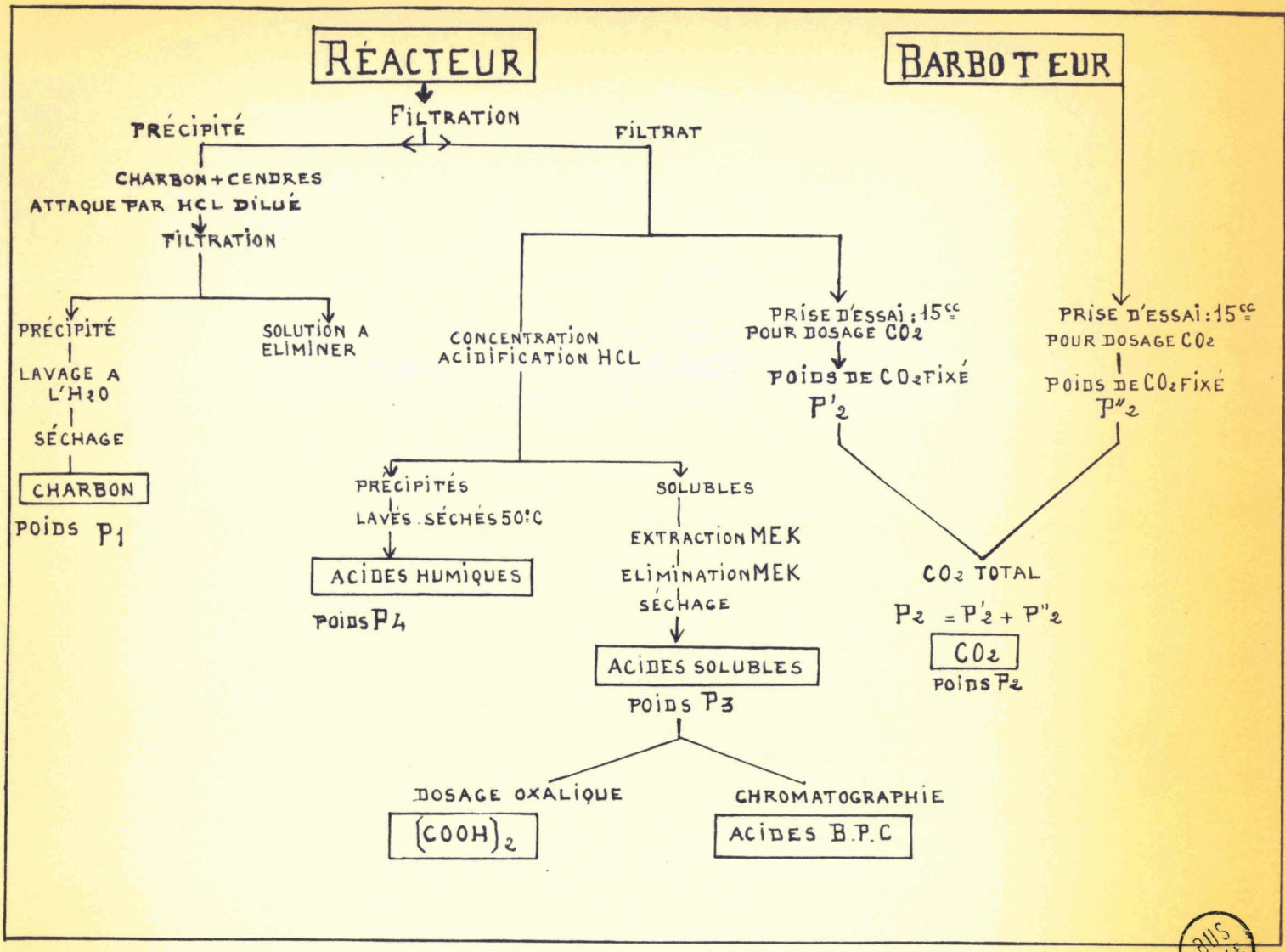
Les acides solubles sont extraits du filtrat par la méthyléthylcétone (M.E.K.) dans un extracteur en continu pendant 8 heures ; le solvant est éliminé, les acides sont séchés sous vide à 70°C et pesés. Ils sont alors anhydres.

Le gaz carbonique produit au cours de la réaction est dosé sur une prise d'essai dans le réacteur et dans le barboteur.

Lorsqu'il nous a paru utile de le faire, les acides solubles sont chromatographiés en phase liquide sur colonne de célite avec des solvants appropriés [1] et l'acide oxalique est dosé séparément par précipitation de son sel de calcium [3] .

Le tableau 11 résume cette méthode.

TABLEAU II



BUS LILLE

d) LES CALCULS DE RENDEMENT

Les rendements sont exprimés en pourcentage pondéral du carbone du produit considéré sur le carbone du charbon du départ.

Soient p le poids d'un produit de la réaction

P le poids de charbon de départ

Le rendement par rapport à ce produit sera pour le charbon de BRUAY à 3,6 % de cendres et 2,3 % d'humidité.

$$R = \frac{p \times \% C}{P\,(100 - 3{,}6 - 2{,}3) \times \frac{84{,}3}{100}} \times 100 = \frac{p}{P}\,\frac{\% C}{79{,}3} \times 100$$

relation dans laquelle % C représente le pourcentage en carbone du produit.

Ainsi pour :

- le gaz carbonique % C = 27,2
- les acides solubles % C = 47
- les acides humiques % C = 75.

CHAPITRE II

OXYDATION EN PRESENCE DE CARBONATE DE POTASSIUM. DETERMINATION DES CONDITIONS OPTIMA DE RENDEMENT EN ACIDES SOLUBLES.

De nombreuses variables influent sur le rendement en acides solubles :

- concentration de l'alcali
- rapport $\frac{\text{alcali}}{\text{charbon}}$
- pression totale
- teneur en oxygène du gaz oxydant
- durée de réaction
- température
- débit

Nous avons étudié l'influence de ces divers facteurs.

a) Influence de la concentration du carbonate de potassium à volume de solution alcaline constant et à poids de charbon constant.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- charbon 10 g
- volume de solution alcaline 200 cc
- normalité de l'alcali variable
- température T = 260°C
- pression totale d'air P = 80 kg/cm^2
- temps t = 2^h à 260°C
- débit d'air d = 200 l/h.

TABLEAU III

CONDITIONS	N° DE L'ESSAI	C EN CO_2 %	C EN ACIDES HUMIQUES %	C EN ACIDES SOLUBLES %	COLORATION	BILAN %
K_2CO_3 0,7 N	61	60,8	1,3	32,7	BRUN-NOIR	94,8
K_2CO_3 2 N	23	57	0,8	39,7	JAUNE FONCÉ	97,5
K_2CO_3 2,5 N	59	56,8	1,8	39,6	JAUNE	98,2
K_2CO_3 3 N	44	59,1	0,8	39,0	ROUGE	98,9
K_2CO_3 4 N	26	59,8	1,0	37,0	ROUGE	97,8
K_2CO_3 5 N	25	60,3	1,1	36,2	ROUGE FONCÉ	97,6
K_2CO_3 7 N	90	61,8	2,6	34,7	NOIRE	99,1

BUS LILLE

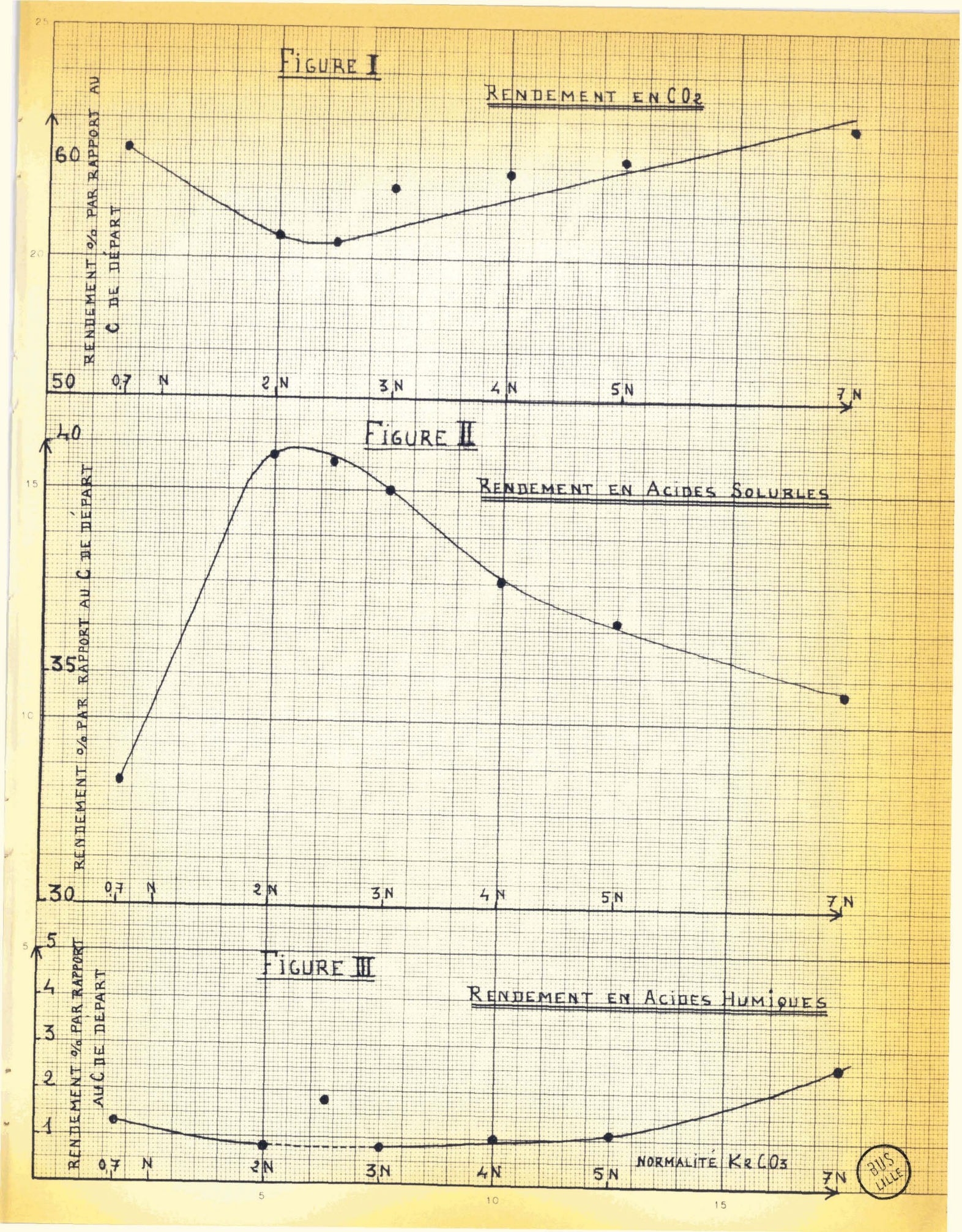


FIGURE I
RENDEMENT EN CO2
RENDEMENT % PAR RAPPORT AU C DE DÉPART
60
50
0,7 N
2 N
3 N
4 N
5 N
7 N
FIGURE II
RENDEMENT EN ACIDES SOLUBLES
RENDEMENT % PAR RAPPORT AU C DE DÉPART
40
35
30
0,7 N
2 N
3 N
4 N
5 N
7 N
FIGURE III
RENDEMENT EN ACIDES HUMIQUES
RENDEMENT % PAR RAPPORT AU C DE DÉPART
5
4
3
2
1
0,7 N
2 N
3 N
4 N
5 N
7 N
NORMALITÉ K2CO3
BUS LILLE

Le tableau 111 donne l'essentiel de nos résultats, qui sont ramenés à 100 % de charbon oxydé car le charbon non attaqué au cours de la réaction est toujours en quantité très faible et se dépose sur la partie supérieure du réacteur durant les 20 premières minutes de l'oxydation, temps pendant lequel la réaction est vive.

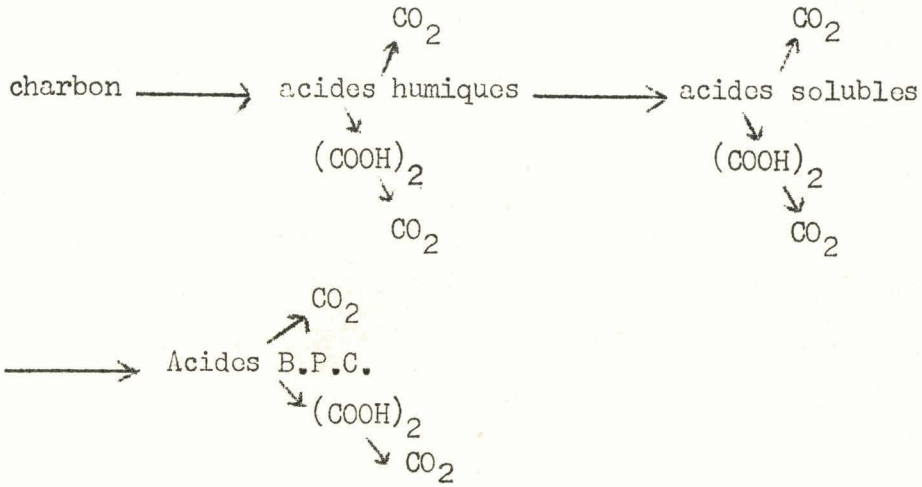
Les Figures 1, 11 et 111 représentent les rendements des différents produits.

DISCUSSION DES RESULTATS

Messieurs J.E. GERMAIN, P. DELATTRE et J. GUILLON ont déjà montré [8] que le schéma classique de dégradation du charbon :

charbon $\longrightarrow$ acides humiques $\longrightarrow$ acides solubles $\longrightarrow$ CO_2

était insuffisant et l'ont précisé. On aurait :



Nos résultats et nos constatations expérimentales nous ont donné à penser que la première étape devait être précisée.

Nous proposons le schéma suivant :

charbon + O_2	$\xrightarrow{1}$	Charbon "peroxydé"
charbon "peroxydé"	$\xrightarrow{11}$	charbon "oxydé" + CO_2
charbon "oxydé"	$\xrightarrow{111}$	charbon solubilisé
charbon solubilisé	$\xrightarrow{1V}$	acides humiques + CO_2
acides humiques	$\xrightarrow{V}$	acides solubles + $(COOH)_2$ + CO_2
acides solubles	$\xrightarrow{V1}$	$(COOH)_2$ + CO_2

Essayons de justifier nos hypothèses.

1) Il est bien connu que le charbon est peu soluble dans les alcalis même à chaud.

   Or la réaction d'oxydation démarre très rapidement en présence d'oxygène, elle ne se produit pas en présence d'azote. Donc l'étape 1 est nécessairement une attaque du charbon <u>solide</u> par l'oxygène.

2) Le "charbon" obtenu, est peu stable, il se décompose rapidement et brutalement en donnant du CO_2. On peut penser qu'il y a formation de groupements analogues aux groupements peroxydiques. Nous l'appellerons charbon peroxydé.

3) La phase suivante de la réaction est très calme. Il est logique de supposer qu'elle se passe sur le charbon solubilisé dans l'alcali. L'étape 11 de la réaction doit donc produire un charbon solubilisable.

Or, le départ de CO_2 correspond pour la molécule de charbon à une perte de C donc à une augmentation du rapport $\frac{\text{oxygène}}{\text{carbone}}$ c'est à dire à une augmentation de la solubilité de ce nouveau produit [9] que nous appellerons charbon oxydé. Il peut, à notre avis, être comparé au charbon préoxydé par l'air qui, d'après des travaux en cours dans les laboratoires de Monsieur le Professeur GERMAIN, s'attaque très facilement et de façon très calme par l'air en milieu alcalin.

L'étape lente dans la réaction d'oxydation du charbon, traité préalablement ou non serait à notre avis cette étape de solubilisation.

4) Les autres étapes ont déjà été justifiées [8].

Ce mécanisme de réaction posé, discutons les résultats de nos premières mesures.

La courbe représentant les variations du rendement en acides solubles passe par un maximum pour K_2CO_3 2,5 N. Toutefois, pour cette valeur, il faut noter que le séchage des acides est difficile ; nous reviendrons plus loin sur cette constatation. L'allure de la courbe, la valeur numérique du rendement maximum et sa position sont en bon accord avec les résultats obtenus par Y. KAMIYA [7].

La même étude en autoclave fermé [7] montre que le maximum n'est atteint que pour une normalité 7 N environ du carbonate de potassium. On voit donc que le gros avantage du réacteur à circulation de gaz, avec absorption du CO_2 au fur et à mesure de sa formation, est de nécessiter des quantités d'alcali beaucoup plus faibles. Ce résultat s'explique aisément :

l'équilibre :

$$K_2CO_3 + CO_2 + H_2O \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2\ KHCO_3$$

est fortement déplacé dans le sens 2 à cause de la faible pression partielle du CO_2.

Pour des solutions de normalité inférieure à 2 ou supérieure à 3, la vitesse de solubilisation (étape 111) est plus faible et ainsi l'oxydation est moins poussée et les rendements en acides humiques sont plus élevés.

Les pourcentages élevés de CO_2 correspondants à ces essais semblent montrer que l'on a dégradation des acides solubles et peut-être des acides humiques par décarboxylation directe pour des normalités inférieures à 2, par dégradation avec formation intermédiaire d'acide oxalique pour des normalités supérieures à 3 (cf. dosages oxaliques).

ETUDE DE LA COMPOSITION DES ACIDES SOLUBLES OBTENUS

Nous avons dosé l'acide oxalique et chromatographié en phase liquide les acides obtenus selon les méthodes indiquées plus haut.

1) DOSAGES OXALIQUES

La figure 1V représente les résultats chiffrés donnés par le tableau 1V.

TABLEAU IV

Normalité du K_2CO_3	% $(COOH)_2$
0,7	0,9
2	4,7 ?
3	0,65
4	0,85
5	1,3
7	2,05

On remarque que les pourcentages d'acide oxalique sont très inférieurs à ceux obtenus avec la soude au lieu du carbonate de potassium sauf pour K_2CO_3 2N. Examinons ce cas particulier.

Pour des normalités d'alcali de 2 N et 2,5 N l'extraction à la M.E.K. est longue et l'extrait se sépare en 2 couches. La couche supérieure rouge clair a le même aspect que pour les autres extractions ; la couche inférieure rouge foncé et d'aspect visqueux est formée en grande partie d'acides aliphatiques parmi lesquels figurent l'acide formique, l'acide acétique et l'acide succinique ; (on verra dans le chapitre IV que le nombre de ces produits est élevé). Une partie de ces acides aliphatiques est dosée en même temps que l'acide oxalique.

Il convient encore de remarquer que le pourcentage d'acide oxalique augmente avec l'alcalinité du milieu.

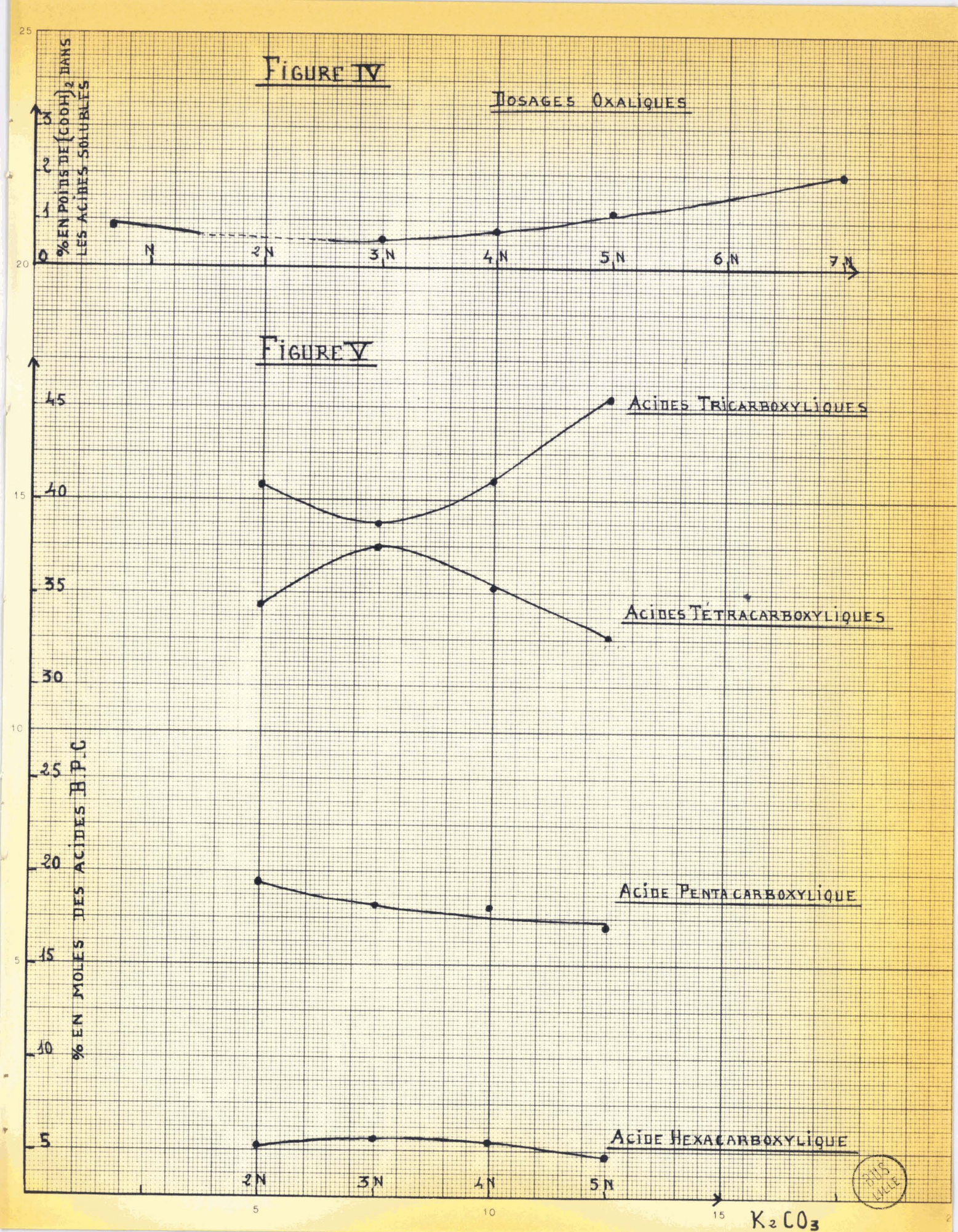


FIGURE IV
DOSAGES OXALIQUES
% EN POIDS DE $(COOH)_2$ DANS LES ACIDES SOLUBLES
0
1
2
3
N
2N
3N
4N
5N
6N
7N
FIGURE V
ACIDES TRICARBOXYLIQUES
ACIDES TÉTRACARBOXYLIQUES
ACIDE PENTACARBOXYLIQUE
ACIDE HEXACARBOXYLIQUE
% EN MOLES DES ACIDES B.P.C
5
10
15
20
25
30
35
40
45
2N
3N
4N
5N
K_2CO_3

TABLEAU V

N° DE L'ESSAI	CONDITIONS		ACIDES								BILAN	N
			TRIMELLIQUE	HÉMIMELLIQUE	TRICARBO-XYLIQUE	MELLO PHANIQUE / PYRO MELLIQUE	PRÉHNITIQUE	TÉTRA	PENTA	HEXA		
70	K_2CO_3 2N	1	12,7	15,6		16,50	12,3		19,1	5,9	82,1	
		2	15,5	19,0	34,5	20,1	14,95	35,05	23,3	7,15	100	3,890
		3	18,4	22,5	40,9	19,7	14,7	34,4	19,5	5,2	100	
75	K_2CO_3 3N	1	14,75	14,80		21,7	12,85		19,8	7,05	90,95	
		2	16,20	16,25	32,45	23,85	14,15	38,0	21,8	7,25	100	3,909
		3	19,30	19,35	38,65	23,45	13,95	37,4	18,3	5,65	100	
160 G	K_2CO_3 4N	1	17,05	15,10		18,7	14,90		20,2	7,1	93,05	
		2	18,35	16,25	34,6	20,1	16,0	36,1	21,7	7,6	100	3,882
		3	21,7	19,30	41,0	19,65	15,65	35,3	18,2	5,5	100	
71	K_2CO_3 5N	1	20,0	17,90		19,1	13,95		20,2	6,5	97,65	
		2	20,5	18,35	38,85	19,6	14,30	33,9	20,6	6,65	100	3,811
		3	24,0	21,45	45,45	18,95	13,80	32,75	17,0	4,8	100	

LES LIGNES
- 1 DONNENT LES % EN POIDS DES ACIDES RECUEILLIS A LA CHROMATOGRAPHIE
- 2 DONNENT LES % EN POIDS RAMENÉS A 100 % D'ACIDES B.P.C
- 3 DONNENT LES % EN MOLES

BUS LILLE

2) CHROMATOGRAPHIE [1]

La séparation des différents acides benzène polycarboxyliques (acides B.P.C.) est bonne.

Pour chaque essai, nous avons déterminé :

1) le pourcentage en poids d'acides B.P.C. identifiés dans les acides solubles.
2) leur pourcentage relatif en poids les uns par rapport aux autres.
3) le pourcentage relatif en moles
4) le nombre moyen de carboxyles N, par noyau benzénique d'acide B.P.C. défini par la formule $C_6H_{(6-N)}(COOH)_N$.

Nos résultats sont groupés dans le tableau V et la figure V représente les variations de composition des acides B.P.C. en pourcentage molaire.

Nous pouvons en tirer quelques conclusions :

1) Le pourcentage d'acides B.P.C. dans les acides solubles est élevé sauf pour K_2CO_3 2 N ; nous en avons vu la raison plus haut (présence d'acides aliphatiques).
2) Les variations dans la composition des acides B.P.C. sont faibles et à la limite de la précision de nos mesures.

Toutefois, il est certain que le pourcentage des acides tétra, penta et hexacarboxyliques, diminue quand la normalité du carbonate de potassium augmente.

En pourcentage molaire on a environ :

41 % d'acides tricarboxyliques

35 % d'acides tétracarboxyliques

18 % d'acide pentacarboxylique

6 % d'acide hexacarboxylique

3) Les nombres moyens de carboxyles N sont faibles (maximum 3,909 pour K_2CO_3 3 N) et nettement inférieurs à ceux obtenus en autoclave avec la soude comme alcali et l'oxygène comme oxydant (N est alors légèrement supérieur à 4). [2]

CONCLUSIONS

1) De ces premiers résultats nous pouvons déduire que les meilleures conditions de rendement en acides solubles et en acides B.P.C. correspondent à une normalité du carbonate de potassium égale à 3 N. Pour cette valeur, on obtient en effet :

- un bon rendement en acides solubles (39 %)
- très peu d'acide oxalique (moins de 1 %)
- peu d'acides aliphatiques
- un nombre moyen de carboxyles acceptable

N = 3,909

Pour la suite de nos mesures nous choisirons cette concentration de l'alcali.

2) En fixant nos conditions opératoires nous avons supposé implicitement que le rapport pondéral $\frac{\text{alcali}}{\text{charbon}}$ n'avait aucune influence. En effet, en faisant varier la concentration du carbonate de potassium, nous changeons également la valeur de ce rapport. Nous avons donc cherché dans ce qui suit à séparer ces 2 variables.

b) INFLUENCE DU RAPPORT PONDERAL $\frac{\text{ALCALI}}{\text{CHARBON}}$ A CONCENTRATION EN ALCALI CONSTANTE

Résumons brièvement nos nouvelles conditions opératoires :

- poids de charbon variable
- volume de solution alcaline 200 cc
- normalité du K_2CO_3 : 3 N
- température T = 260°C
- pression totale d'air P = 80 kg/cm^2
- temps t = 2^h à 260°C
- débit d'air d = 200 l/h.

Ainsi la seule variable est le rapport $\frac{\text{alcali}}{\text{charbon}}$ (exprimé en poids de K_2CO_3 et de charbon brut.)

Les résultats de nos expériences sont donnés par le Tableau V1 et représentés graphiquement par les Figures V1, V11 et V111.

DISCUSSION DES RESULTATS

Nous obtenons un rendement maximum en acides solubles pour un rapport $\frac{\text{carbonate}}{\text{charbon}}$ légèrement supérieur à 4 alors que Y. KAMIYA [6] dans des conditions comparables mais sur un charbon plus cendreux trouve 3.

TABLEAU VI

RAPPORT CARBONATE / CHARBON	N° DE L'ESSAI	C EN CO_2 %	C EN ACIDES HUMIQUES %	C EN ACIDES SOLUBLES %	COLORATION	BILAN %
6,90	62	56,2	0,1	37,1	JAUNE CLAIR	93,4
4,14	44	59,1	0,8	39,0	ROUGE	98,9
3,45	32	54,6	1,4	36,2	ROUGE FONCÉ	92,2
2,95	29	60,8	2,2	34,2	ROUGE FONCÉ	97,2
2,59	31	62,7	1,7*	30,8	BRUNE	95,2
2,30	33	63,4	2,3*	28,2	NOIRE	93,9

BUS LILLE

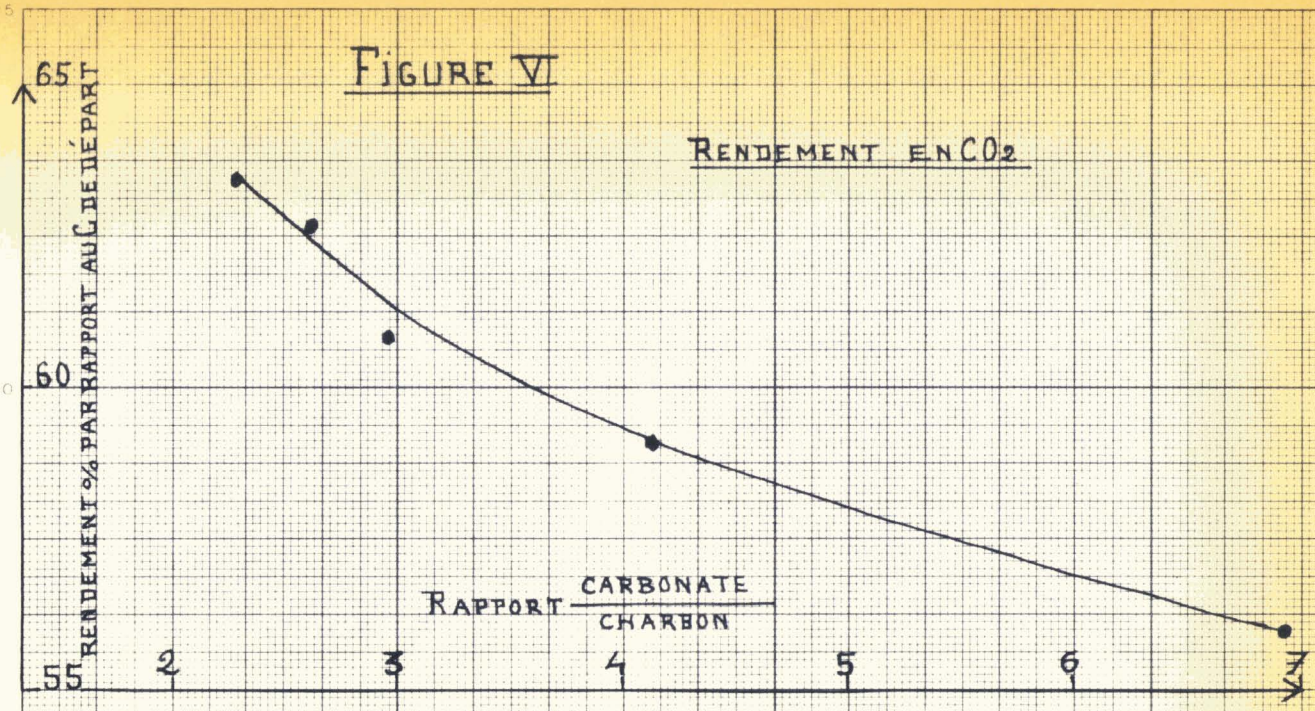


FIGURE VI
RENDEMENT EN CO_2
RENDEMENT % PAR RAPPORT AU C DE DÉPART
65
60
55
2
3
4
5
6
7
RAPPORT $\frac{\text{CARBONATE}}{\text{CHARBON}}$

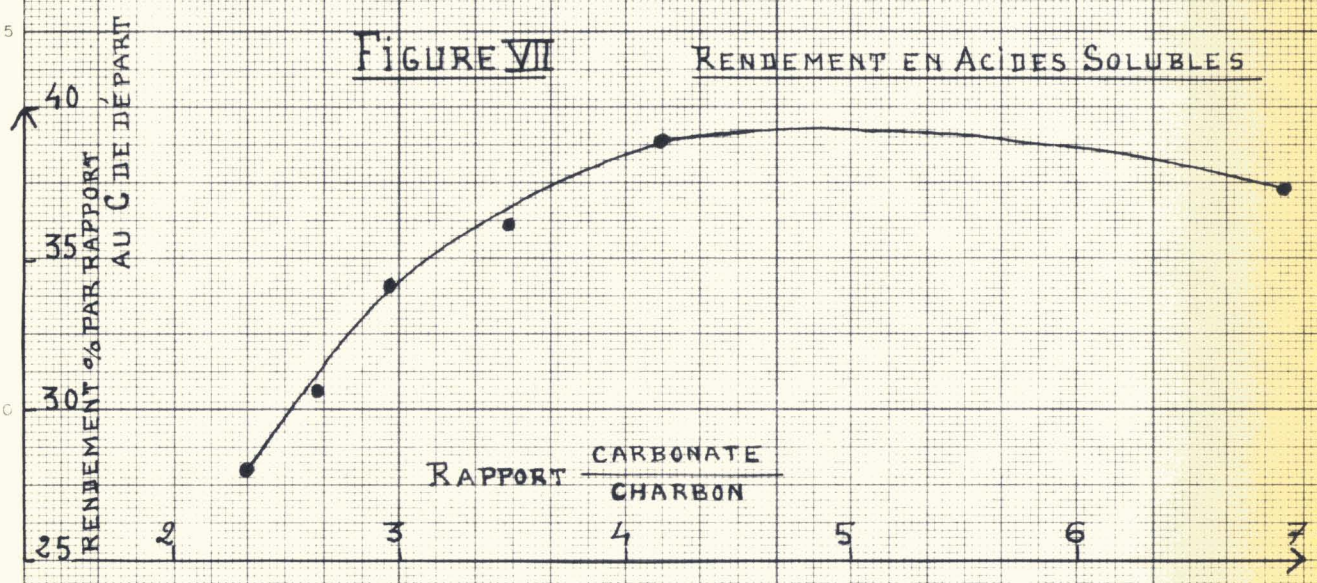


FIGURE VII
RENDEMENT EN ACIDES SOLUBLES
RENDEMENT % PAR RAPPORT AU C DE DÉPART
40
35
30
25
2
3
4
5
6
7
RAPPORT $\frac{\text{CARBONATE}}{\text{CHARBON}}$

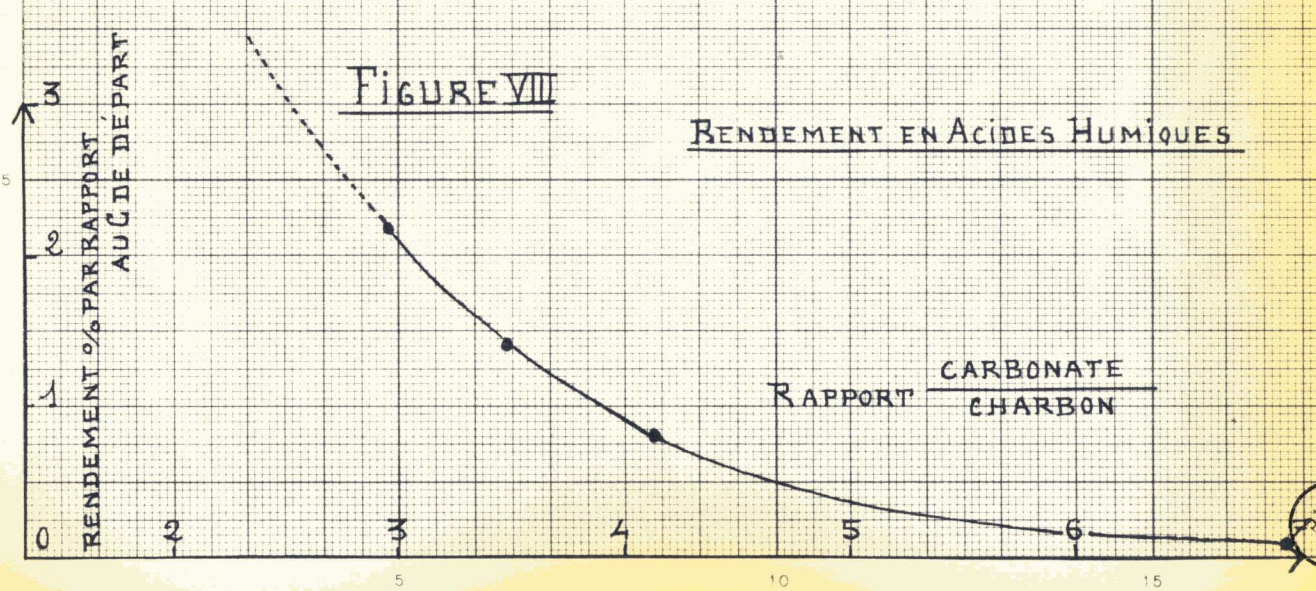


FIGURE VIII
RENDEMENT EN ACIDES HUMIQUES
RENDEMENT % PAR RAPPORT AU C DE DÉPART
3
2
1
0
2
3
4
5
6
7
RAPPORT $\frac{\text{CARBONATE}}{\text{CHARBON}}$

BUS LILLE

Ce rendement diminue nettement quand la quantité de charbon augmente car l'étape de solubilisation est alors plus longue, et une partie du charbon ne dépasse pas le stade acides humiques. Il diminue également dès que le rapport $\frac{\text{carbonate}}{\text{charbon}}$ devient élevé probablement par dégradation des acides solubles car on n'obtient plus d'acides humiques.

En ce qui concerne ces derniers, nous avons extrapolé la courbe représentant leurs variations. En effet pour des rapports $\frac{\text{carbonate}}{\text{charbon}}$ faibles, les solutions alcalines sorties du réacteur sont noires, leur précipitation après acidification est longue, le précipité passe à travers les filtres et n'est séparé totalement des acides solubles qu'à l'extraction à la M.E.K. Nous marquerons d'une astérique les résultats chiffrés qui correspondent à ces solutions noires et sont assez nettement inférieurs à la réalité.

Les forts pourcentages en CO_2 pour des rapports $\frac{\text{alcali}}{\text{charbon}}$ faibles peuvent s'expliquer par une baisse d'alcalinité du milieu qui entraine une dégradation partielle des acides solubles.

ETUDE DE LA COMPOSITION DES ACIDES SOLUBLES

1) DOSAGES OXALIQUES

Nous obtenons toujours peu d'acide oxalique comme l'indique le tableau VII.

TABLEAU VIII

N° DE L'ESSAI	RAPPORT ALCALI / CHARBON		ACIDES: TRIMELLITIQUE	HÉMIMELLITIQUE	TRICARBOXYLIQUE	MELLOPHANIQUE / PYROMELLITIQUE	PRÉHNITIQUE	TÉTRA	PENTA	HEXA	BILAN	N
78	6,90	1	16,45	17,3		20,8	13,05		20,3	6,45	94,35	
		2	17,45	18,35	35,8	22,05	13,80	35,85	21,5	6,85	100	3,856
		3	20,6	21,6	42,2	21,5	13,45	34,95	17,9	4,95	100	
75	4,14	1	14,75	14,80		21,7	12,85		19,8	7,05	90,95	
		2	16,2	16,25	32,45	23,85	14,15	38,0	21,8	7,75	100	3,909
		3	19,3	19,35	38,65	23,45	13,95	37,4	18,3	5,65	100	
74	2,59	1	18,5	16,9		20,2	15,45		18,95	6,75	96,75	
		2	19,15	17,45	36,6	20,9	15,95	36,85	19,6	6,95	100	3,832
		3	22,5	20,5	43,0	20,3	15,5	35,8	16,2	5,0	100	

LES LIGNES
- 1 DONNENT LES % EN POIDS DES ACIDES RECUEILLIS A LA CHROMATOGRAPHIE
- 2 DONNENT LES % EN POIDS RAMENÉS A 100 % D'ACIDES B.P.C.
- 3 DONNENT LES % EN MOLES

BUS LILLE

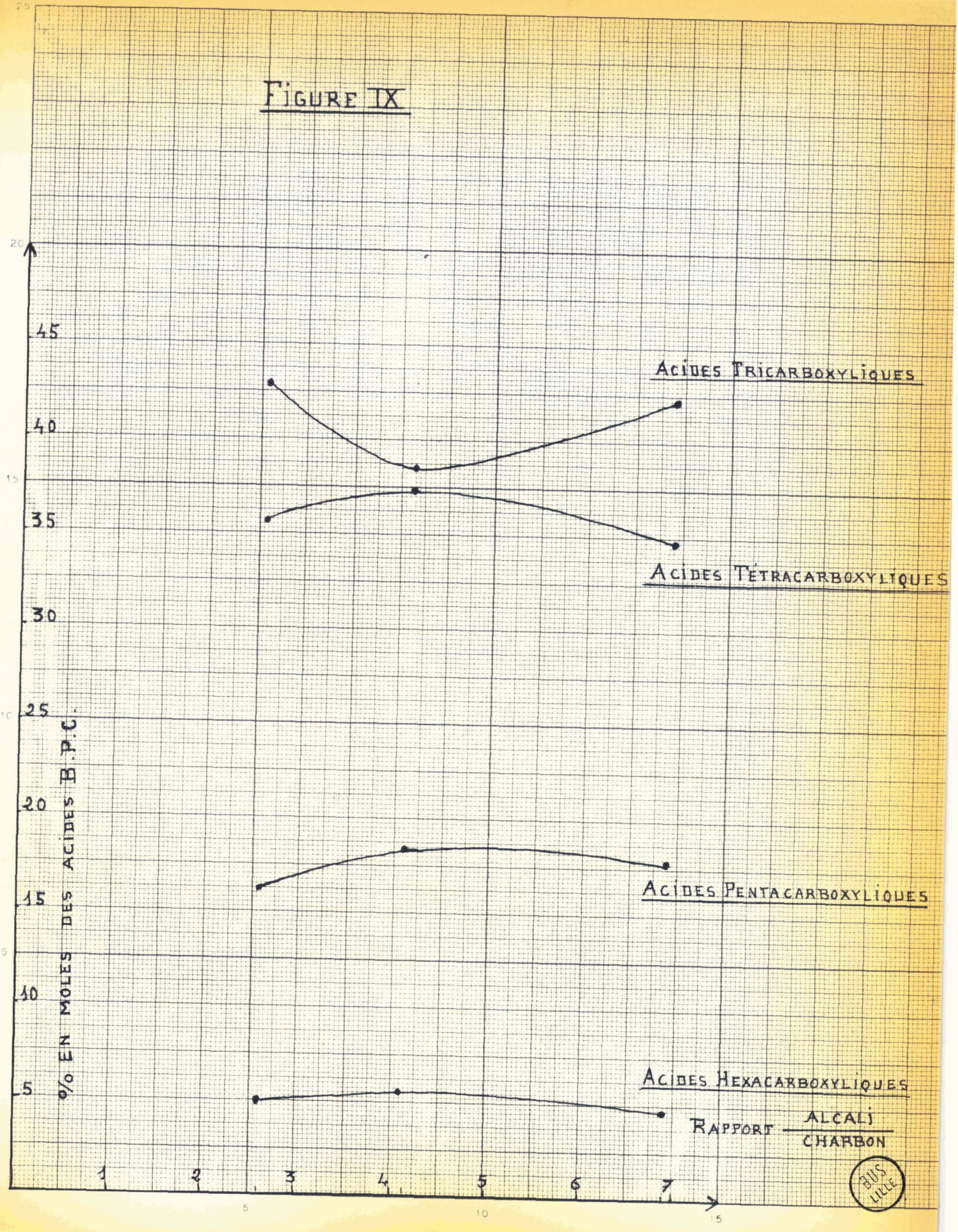


FIGURE IX
ACIDES TRICARBOXYLIQUES
ACIDES TÉTRACARBOXYLIQUES
ACIDES PENTACARBOXYLIQUES
ACIDES HEXACARBOXYLIQUES
% EN MOLES DES ACIDES B.P.C.
45
40
35
30
25
20
15
10
5
1
2
3
4
5
6
7
RAPPORT ALCALI / CHARBON
BUS LILLE

TABLEAU V11

Rapport $\frac{\text{carbonate}}{\text{charbon}}$	% $(COOH)_2$
6,90	0,3
4,14	0,65
3,45	0,3
2,95	0,3
2,59	0,5
2,30	0,8

2) ETUDE CHROMATOGRAPHIQUE

L'étude complète n'a pas été entreprise. Nous nous sommes contentés des 3 essais indiqués dans le tableau V111. La courbe 1X représente les variations en pourcentage molaire des différents groupes d'acides B.P.C.

On voit que N devient faible quand le rapport $\frac{\text{carbonate}}{\text{charbon}}$ est faible car l'oxydation n'est pas poussée. Il diminue aussi pour des rapports élevés probablement par décarboxylation partielle et sélective des acides supérieurs. (Maximum de N : 3,90 pour le rapport 4).

c) Effet de la pression totale d'air

Nos conditions opératoires deviennent :

- poids de charbon 10 g
- $K_2 CO_3$, 3 N - volume : 200 cc
- température T = 260°C
- temps t = 2^h à 260°C
- débit d'air d = 200 l/h
- pression totale d'air variable.

TABLEAU IX

PRESSION TOTALE P	P O_2 CORRESPONDANTE	N° DE L'ESSAI	C EN CO_2 %	C EN ACIDES HUMIQUES %	C EN ACIDES SOLUBLES %	COLORATION	BILAN %
100 Kg/cm²	12,2 Kg/cm²	47	66,1	0,28	33,5	JAUNE CLAIR	99,88
90	10,1	48	60,8	0,46	34,5	JAUNE	95,76
80	8	44	59,1	0,77	39	ROUGE	98,87
70	5,88	49	55,5	1,61	39,4	ROUGE	96,51
60	3,78	46	56,6	1,15*	38	BRUNE	97,76

BUS LILLE

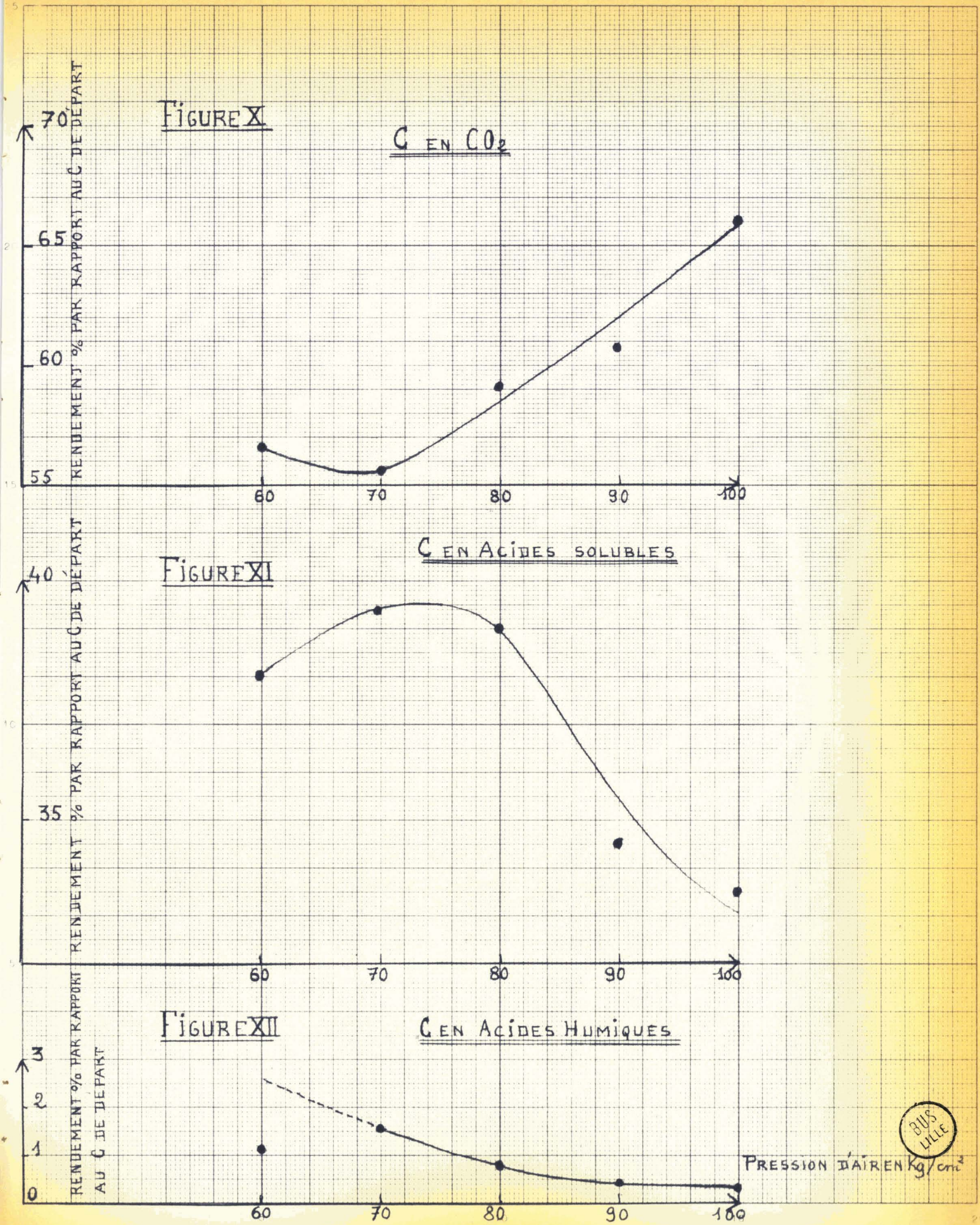


FIGURE X
C EN CO_2
RENDEMENT % PAR RAPPORT AU C DE DEPART
70
65
60
55
60
70
80
90
100
FIGURE XI
C EN ACIDES SOLUBLES
RENDEMENT % PAR RAPPORT AU C DE DEPART
40
35
60
70
80
90
100
FIGURE XII
C EN ACIDES HUMIQUES
RENDEMENT % PAR RAPPORT AU C DE DEPART
3
2
1
0
60
70
80
90
100
PRESSION D'AIR EN Kg/cm²

BUS LILLE

Les résultats chiffrés sont notés dans le tableau IX et représentés par les Figures X, XI et XII.

DISCUSSION DES RESULTATS

Le rendement maximum en acides solubles correspond à une pression d'air de 75 kg/cm^2 environ ; il diminue notablement pour des pressions dépassant 80 kg/cm^2. Le rendement en CO_2 est alors élevé et correspond vraisemblablement à une dégradation des acides benzène - carboxyliques probablement par décarboxylation.

ETUDE DES ACIDES SOLUBLES

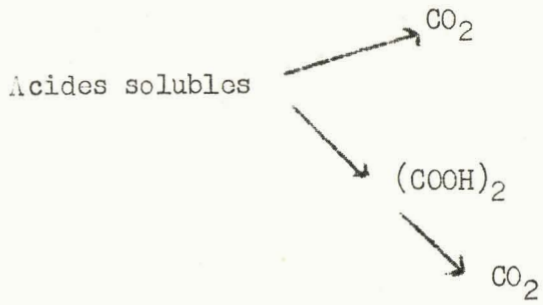
1) DOSAGES OXALIQUES

Les pourcentages d'acide oxalique sont donnés dans le tableau X.

TABLEAU X

Pression totale d'air	% $(COOH)_2$
100	1,4
90	1,1
80	0,7
70	1,7
60	3,9

Il est intéressant de noter que le % $(COOH)_2$ augmente quand la pression dépasse 80 kg/cm^2. Ce résultat justifie notre hypothèse de dégradation des acides solubles par les 2 réactions parallèles :



2) ETUDE CHROMATOGRAPHIQUE

Elle n'a pas été réalisée, car nous avons, en fait, 2 variables : la pression totale et la pression partielle d'O_2. Nous avons préféré entreprendre cette étude, qui est assez longue, sur les produits obtenus au paragraphe suivant où la seule variable est la pression partielle d'oxygène.

d) EFFET DE LA PRESSION PARTIELLE D'OXYGENE

Pour ces essais, nous opérons à pression totale P constante ($P = 80$ kg/cm^2) et nous faisons varier la pression partielle d'oxygène p_{O_2} en réalisant des mélanges oxygène - azote à x % d'oxygène en volume, on a alors

$$p_{O_2} = (P - p')\frac{x}{100}$$

p' étant la tension de vapeur de la solution de carbonate de potassium utilisée, à la température d'étude.

Nous avons conservé nos conditions opératoires habituelles :

- 200 cc de solution K_2CO_3 3 N
- température $T = 260°C$
- temps $t = 2^h$ à 260°C
- débit $d = 200$ l/h
- pression totale $P = 80$ kg/cm^2.

TABLEAU XI

P_{O_2}	N° DE L'ESSAI	C EN CO_2	C EN ACIDES HUMIQUES	C EN ACIDES SOLUBLES	COLORATION	BILAN
1,9	53	26,3	31,5	27,4	NOIRE	85,2 + 12,2 CHARBON
3,9	54	54,7	3,6	36,9	BRUNE	95,2
6,65	60	55,7	1,8	39,4	ROUGE	96,9
8	44	59,1	0,8	39	ROUGE	98,9
11,2	57	53,6	0,35	35,7	JAUNE	89,65
38	64	53,2	0	32,4	JAUNE CLAIR	85,6

BUS LILLE

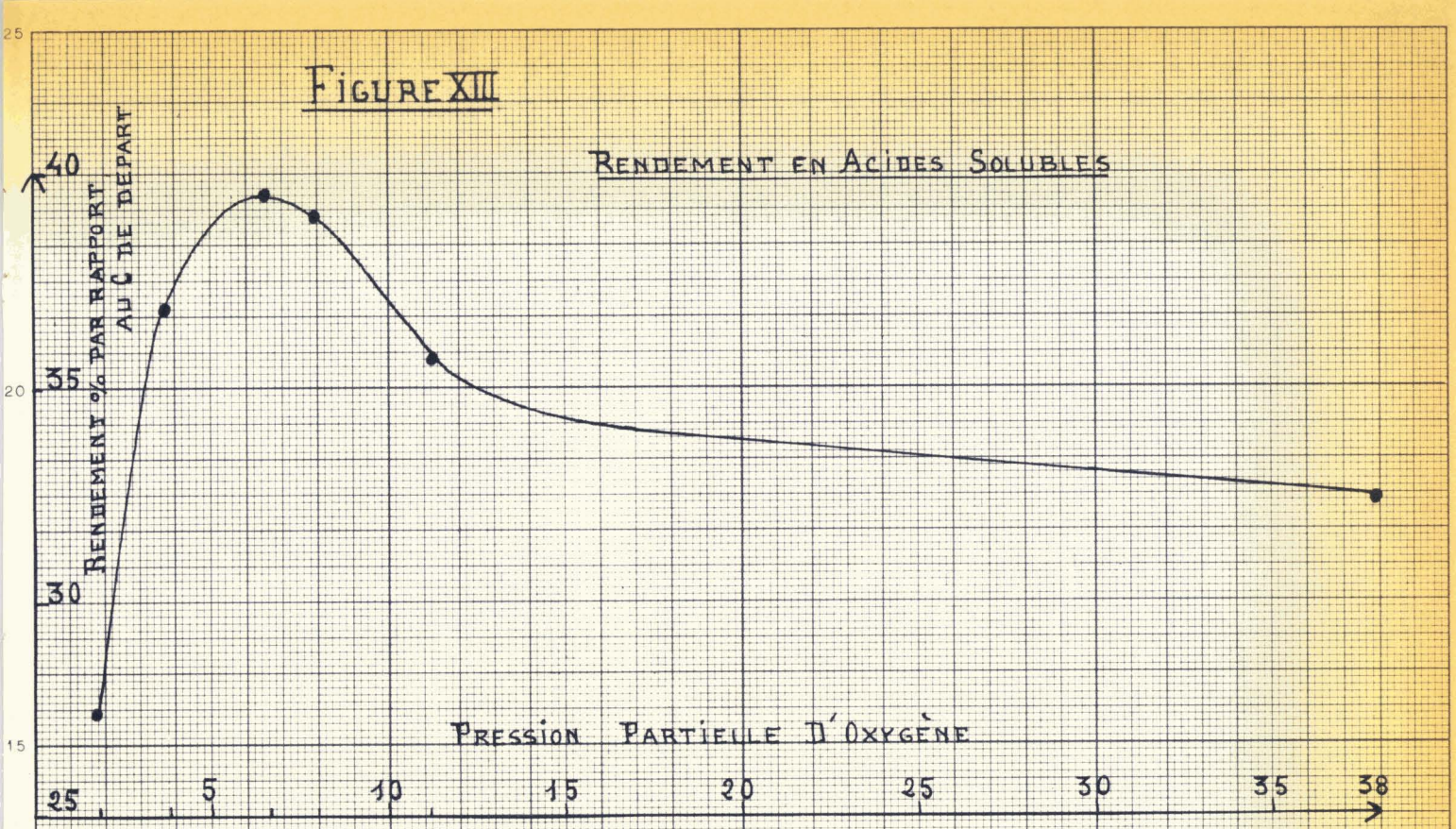


FIGURE XIII
RENDEMENT EN ACIDES SOLUBLES
RENDEMENT % PAR RAPPORT AU C DE DEPART
40
35
30
PRESSION PARTIELLE D'OXYGÈNE
25
5
10
15
20
25
30
35
38

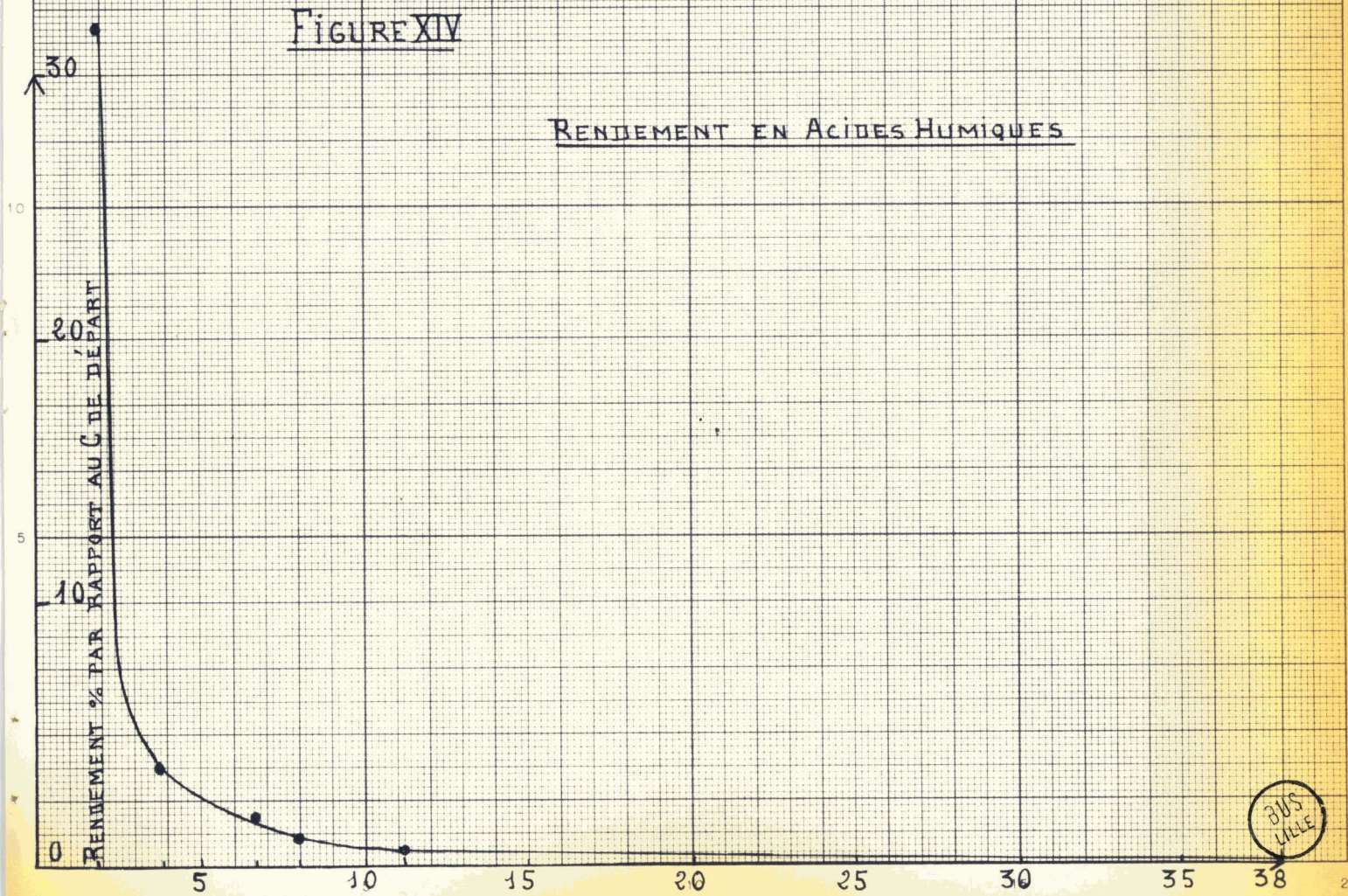


FIGURE XIV
RENDEMENT EN ACIDES HUMIQUES
RENDEMENT % PAR RAPPORT AU C DE DEPART
30
20
10
0
5
10
15
20
25
30
35
38

BUS LILLE

La valeur de p' pour K_2CO_3 3 N a été mesurée en autoclave : p' = 42 kg/cm^2 à 260°C.

On a alors en kg/cm^2

$$p_{O_2} = (80 - 42) \frac{x}{100}$$

Soit

$$\boxed{p_{O_2} = 0{,}38\ x}$$

Le tableau XI montre les résultats obtenus pour différents mélanges et les figures XIII et XIV représentent les variations des rendements en acides solubles et en acides humiques.

DISCUSSION DES RESULTATS

Le rendement en acides solubles passe par un maximum pour un mélange à 17,5 % d'oxygène pour 82,5 % d'azote ce qui correspond à une pression partielle d'oxygène p_{O_2} égale à 6,65 kg/cm^2. Ce résultat est en désaccord avec celui de Y. KAMIYA [6] qui trouve 15 kg/cm^2.

Nous maintenons notre résultat car l'analogie des courbes X et XIII montre que la pression totale n'a que peu ou pas d'influence. En fait, la seule variable, dans les deux cas, est p_{O_2}. Le maximum pour la courbe X est atteint pour P = 75 kg/cm^2 : valeur qui correspond à une pression partielle d'oxygène

$$p_{O_2} = (75 - 42) \times \frac{21}{100} = 6{,}93 \text{ kg/cm}^2.$$

La correspondance des deux résultats prouve leur exactitude.

Le rendement en acides solubles diminue très lentement pour des pressions partielles d'oxygène supérieures à 11 kg/cm^2 probablement par dégradation partielle, hypothèse qui sera justifiée si on constate une élévation du % $(COOH)_2$.

Le rendement en acides humiques élevé pour les très faibles pressions partielles d'oxygène décroît très rapidement et s'annule : résultat qui s'explique très bien en admettant que les vitesses des réactions IV et V du schéma de dégradation du charbon sont fonction de p_{O_2}.

D'autre part, l'étape 1 dépend aussi de p_{O_2}.

En effet, plus le gaz oxydant est riche en oxygène, plus la réaction est violente au départ.

En ce qui concerne les faibles rendements en CO_2 pour les essais N°s 57 et 64, nous pensons que tout le CO_2 formé n'a pas été fixé dans le barboteur car le début de réaction s'accompagne d'une production de CO_2 sensiblement aussi importante que pour les autres essais mais de durée plus brève.

ETUDE DES ACIDES SOLUBLES

1) DOSAGES OXALIQUES

Le tableau XII montre nos résultats qui sont représentés par la Figure XV.

TABLEAU XII

P_{O_2}	% $(COOH)_2$
1,9	6,4
3,9	0,4
6,65	0,2
8,0	0,65
11,2	0,7
38,0	1,9

Pour des oxydations très peu poussées on obtient un rendement relativement élevé en acide oxalique. On notera que, après passage par un minimum, il augmente avec la pression partielle d'oxygène. Donc d'après le paragraphe a), on a 2 paramètres importants concernant ce rendement :

- l'alcalinité du milieu
- la pression partielle d'oxygène.

2) ETUDE CHROMATOGRAPHIQUE

Les résultats obtenus (Tableau XIII) sont représentés graphiquement sur la Figure XVI. On voit encore une fois que les variations de la composition du mélange restent faibles et sont à la limite de la précision de nos mesures.

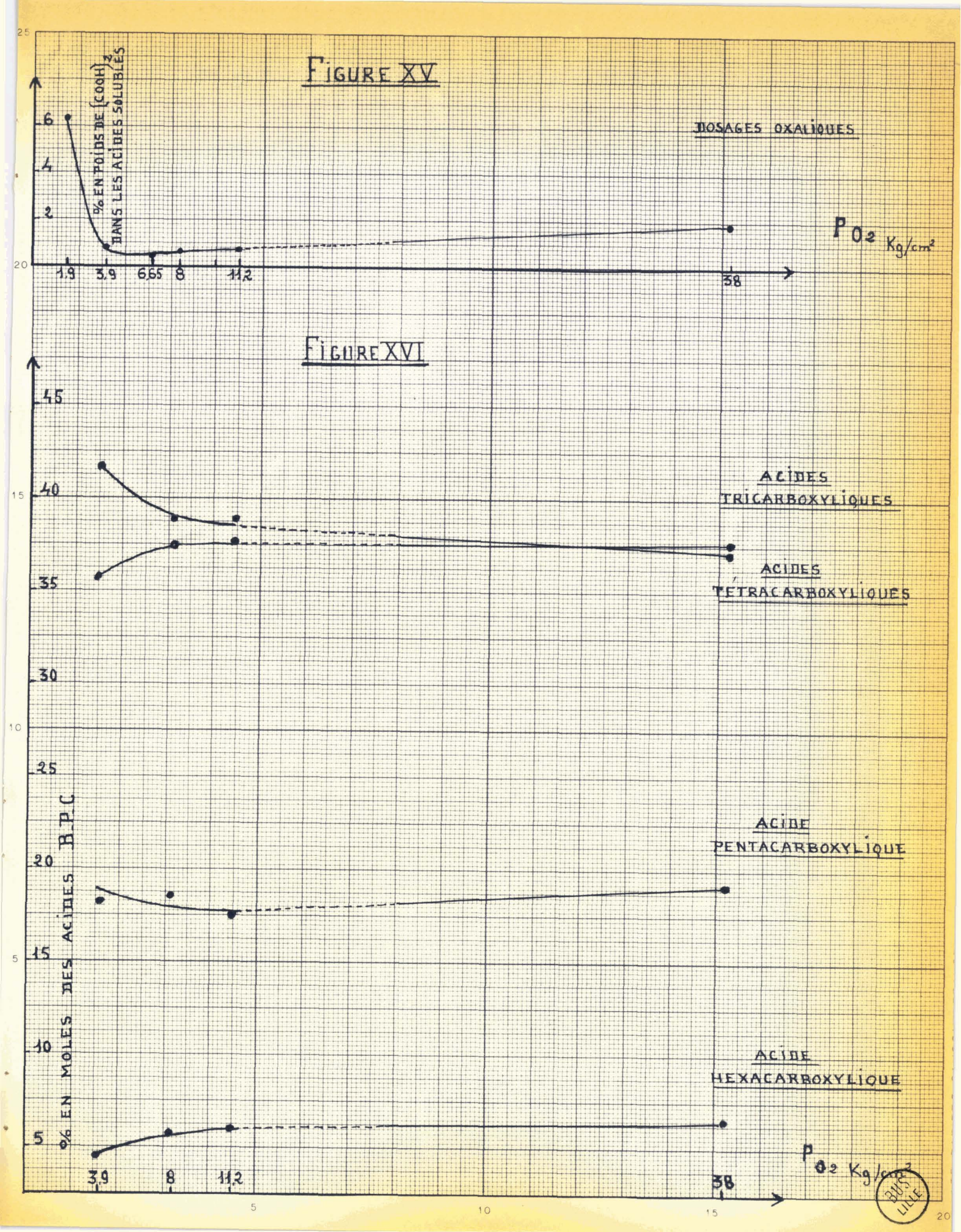


FIGURE XV
% EN POIDS DE (COOH)2 DANS LES ACIDES SOLUBLES
DOSAGES OXALIQUES
6
4
2
1,9
3,9
6,65
8
11,2
38
PO2 Kg/cm2
FIGURE XVI
45
40
35
30
25
20
15
10
5
% EN MOLES DES ACIDES B.P.C
ACIDES TRICARBOXYLIQUES
ACIDES TETRACARBOXYLIQUES
ACIDE PENTACARBOXYLIQUE
ACIDE HEXACARBOXYLIQUE
3,9
8
11,2
38
PO2 Kg/cm2
5
10
15
20
25
BUS LILLE

TABLEAU XIII

N° DE L'ESSAI	P O_2 EN Kg/cm²		ACIDES								BILAN	N
			TRIMELLIQUE	HÉMIMELLIQUE	TRICARBO-XYLIQUE	MELLOPHANIQUE / PYROMELLIQUE	PRÉHNITIQUE	TÉTRA	PENTA	HEXA		
72	3,9	1	16,7	17,15		18,8	15,95		20,7	5,7	95,0	
		2	17,6	18,0	35,6	19,8	16,8	36,6	21,8	6,0	100	3,849
		3	20,6	21,2	41,85	19,2	16,55	35,75	18,05	4,35	100	
75	8	1	14,75	14,8		21,7	12,85		19,8	7,05	90,95	
		2	16,20	16,25	32,45	23,85	14,15	38	21,8	7,75	100	3,909
		3	19,30	19,35	38,65	23,45	13,95	37,4	18,3	5,65	100	
77	11,2	1	16	15,25		21,6	13,8		20,0	7,5	94,15	
		2	16,8	16,05	32,85	23,75	14,5	38,25	21,05	7,85	100	3,899
		3	20,0	19,10	39,1	23,3	14,25	37,55	17,65	5,7	100	
68	38	1	14,3	14,25		21,0	14,1		21,0	8,0	92,65	
		2	15,4	15,35	30,75	22,7	15,2	37,9	22,7	8,65	100	3,950
		3	18,5	18,45	36,95	22,45	15,05	37,5	19,2	6,35	100	

LES LIGNES 1 DONNENT LES % EN POIDS DES ACIDES RECUEILLIS A LA CHROMATOGRAPHIE
2 DONNENT LES % EN POIDS RAMENÉS A 100% D'ACIDES B.P.C
3 DONNENT LES % EN MOLES

BUS LILLE

e) INFLUENCE DU TEMPS DE REACTION

Pour cette étude, nous avons adopté les conditions suivantes :

- charbon 10 g (3,9 % humidité)
- solution alcaline K_2CO_3 3 N 200 cc
- T° = 260°C
- temps de réaction variable
- P = 80 kg/cm^2 air
- d = 200 l/h.

Pour ces expériences, la montée en température se fait sous azote : on le remplace par l'air à 250°C.

Les résultats obtenus (Tableau XIV) montrent que le maximum de rendement en acides solubles correspond à un temps de réaction d'environ 2^h (Figure XVIII). Les acides humiques ont presque totalement disparu après 2^h de réaction (Figure XIX) et la quantité de CO_2 formé croît progressivement avec le temps vraisemblablement par dégradation des acides (Figure XVII).

ETUDE DES ACIDES SOLUBLES OBTENUS

1) DOSAGES OXALIQUES

TABLEAU XV

Temps en heures	% $(COOH)_2$
1	0,5
2	0,3
3	0,25
4	0,65
8	2,5

TABLEAU XIV

TEMPS EN HEURES	N° DE L'ESSAI	C EN CO_2 %	C EN ACIDES HUMIQUES %	C EN ACIDES SOLUBLES %	COLORATION	BILAN %
1	114 R	52,3	5,2	38,9	ROUGE FONCÉ	96,4
2	118 R	55,2	0,4	39,0	MARRON	94,6
3	111 R	60,7	0,2	36,0	JAUNE	96,9
4	113 R	59,3 ?	0,3	33,3	JAUNE PÂLE	92,6 ?
8	108 R	64,8	0	32,8	BLANC CRÈME	97,6

BUS LILLE

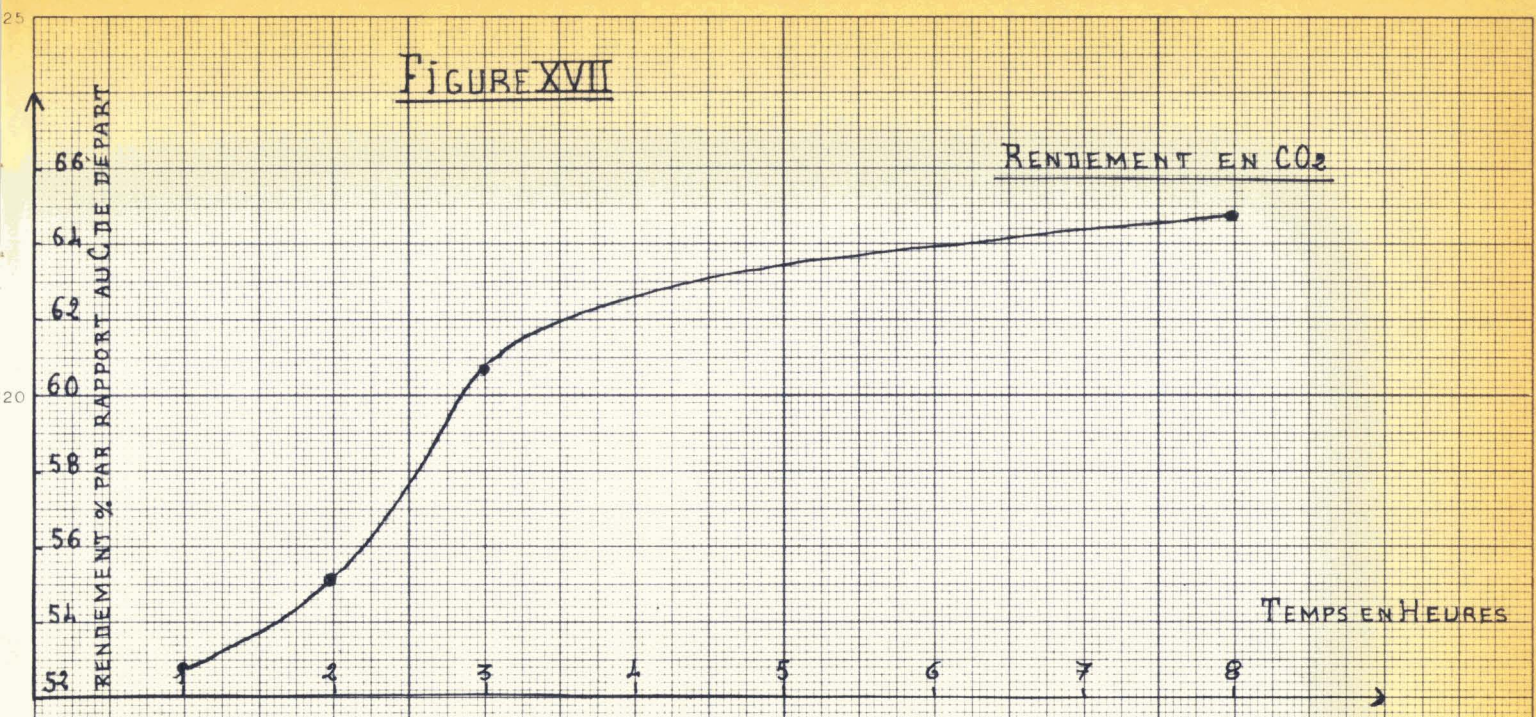


FIGURE XVII
RENDEMENT EN CO_2
RENDEMENT % PAR RAPPORT AU C DE DÉPART
66
64
62
60
58
56
54
52
1
2
3
4
5
6
7
8
TEMPS EN HEURES

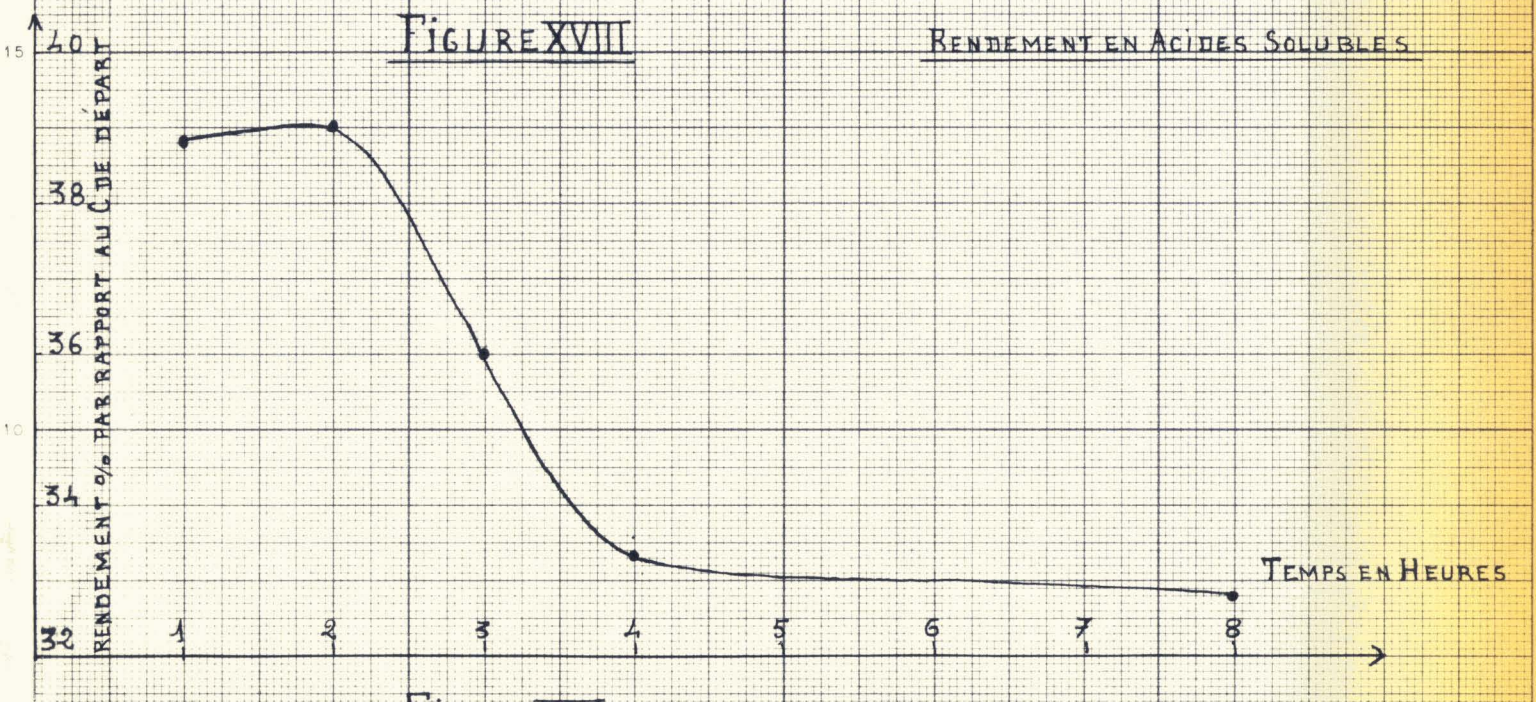


FIGURE XVIII
RENDEMENT EN ACIDES SOLUBLES
RENDEMENT % PAR RAPPORT AU C DE DÉPART
40
38
36
34
32
1
2
3
4
5
6
7
8
TEMPS EN HEURES

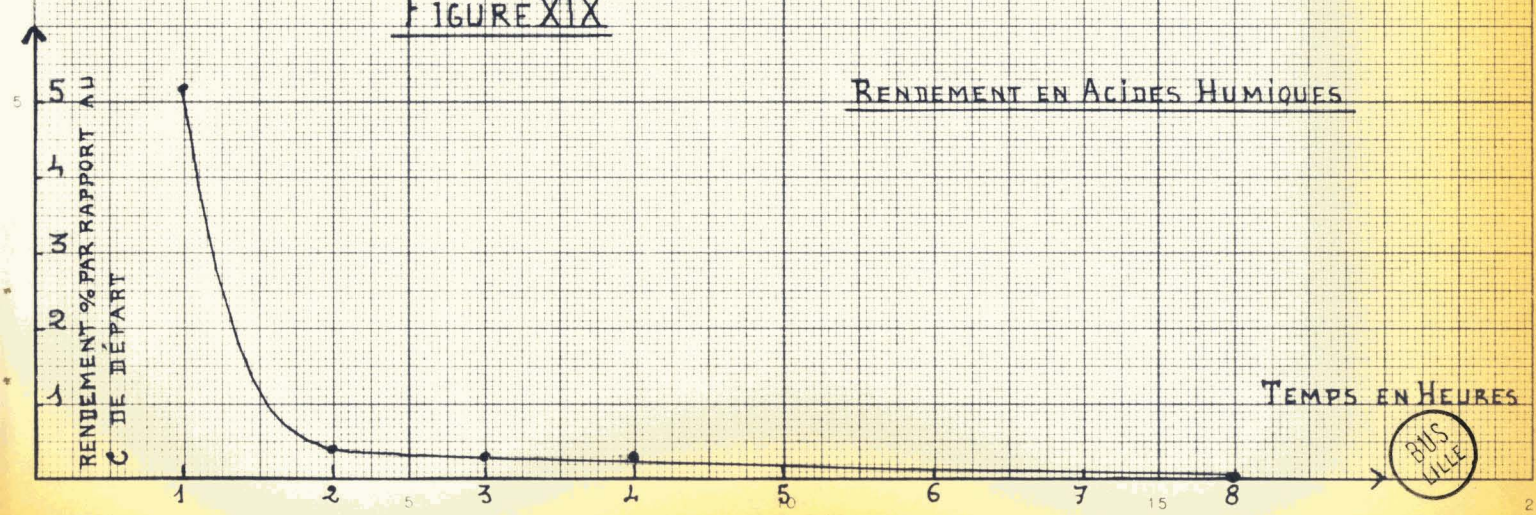
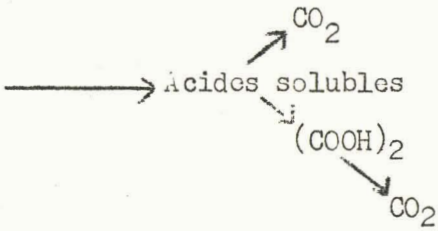


FIGURE XIX
RENDEMENT EN ACIDES HUMIQUES
RENDEMENT % PAR RAPPORT AU C DE DÉPART
5
4
3
2
1
1
2
3
4
5
6
7
8
TEMPS EN HEURES

BUS LILLE

Nous remarquons une nouvelle fois que le pourcentage d'acide oxalique croît lorsque les acides solubles se dégradent et nous justifions l'hypothèse :



2) ETUDE CHROMATOGRAPHIQUE

Nous avons calculé le nombre N pour ces différents essais. Le tableau XVI donne les résultats chiffrés :

TABLEAU XVI

Temps en heures	N
1	3,785
2	3,846
3	3,855
4	3,885
8	3,845

Là encore, nous confirmons un résultat déjà publié dans notre laboratoire [8] , à savoir que la valeur de N passe par un maximum. Avec l'oxygène et la soude, il a été trouvé que ce maximum était atteint après 3^h 30 d'oxydation. Dans notre cas, ce maximum est atteint pour un temps plus long que nous n'avons pas cherché à préciser mais voisin de 4^h.

f) INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

La tension de vapeur d'une solution de carbonate de potassium 3 N varie fortement avec la température entre 250 et 300°C, ce qui entraine une modification notable de la pression partielle d'oxygène si nous travaillons à pression totale d'air constante.

Aussi avons nous tout d'abord déterminé expérimentalement la courbe donnant la tension de vapeur de la solution de K_2CO_3 3 N en fonction de la température (Essai n° 51).

A la température T d'étude correspond une tension de vapeur p' de la solution. On ajuste la pression totale d'air P de manière à conserver une pression partielle d'oxygène P_{O_2} constante et égale à 8 kg/cm^2 par la relation en kg/cm^2 : $(P - p') \times \frac{21}{100} = 8$.

Ainsi, puisque la pression totale P a une influence négligeable, la seule variable est la température.

Rappelons très brièvement les autres conditions opératoires :

- charbon 10 g
- K_2CO_3 3 N volume : 200 cc
- t = 2^h à 260°C
- débit d'air d = 200 l/h
- montée en température sous azote.

Nos résultats sont consignés dans le tableau XVll.
Le CO_2 n'a pas été dosé.

TABLEAU XVII

TEMPÉRATURES °C	PRESSION D'AIR Kg/cm²	N° DE L'ESSAI	C EN ACIDES HUMIQUES %	C EN ACIDES SOLUBLES %	COLORATION
290°	107	130	≃ 0	22,0	JAUNE CLAIR
280°	101	131	≃ 0	23,0	JAUNE
270°	88	132	0,1	29,6	ROUGE
260°	80	133	0,5	36,2	ROUGE
250°	72,5	134	5,95	35,3	MARRON FONCÉ

BUS LILLE

FIGURE XX

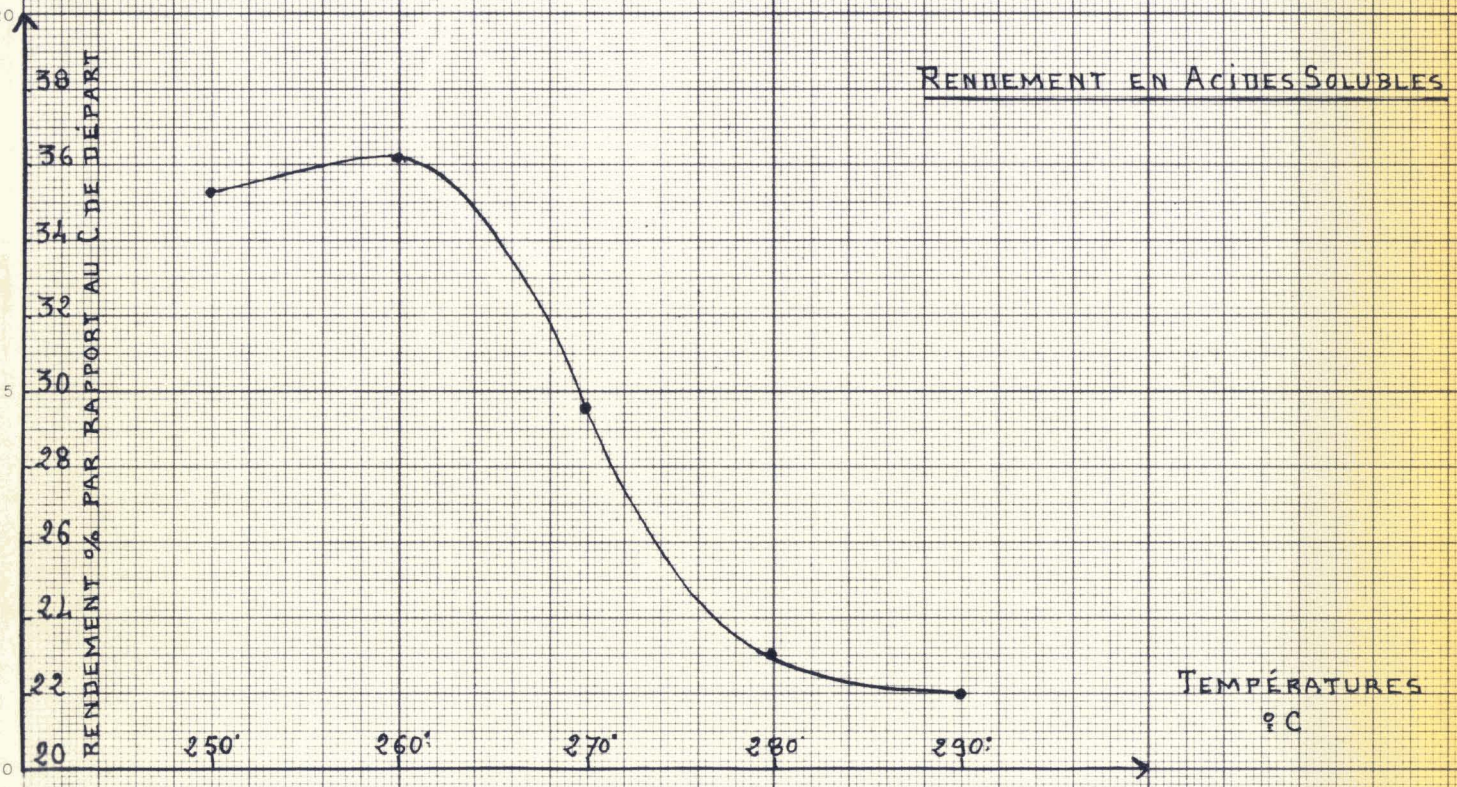
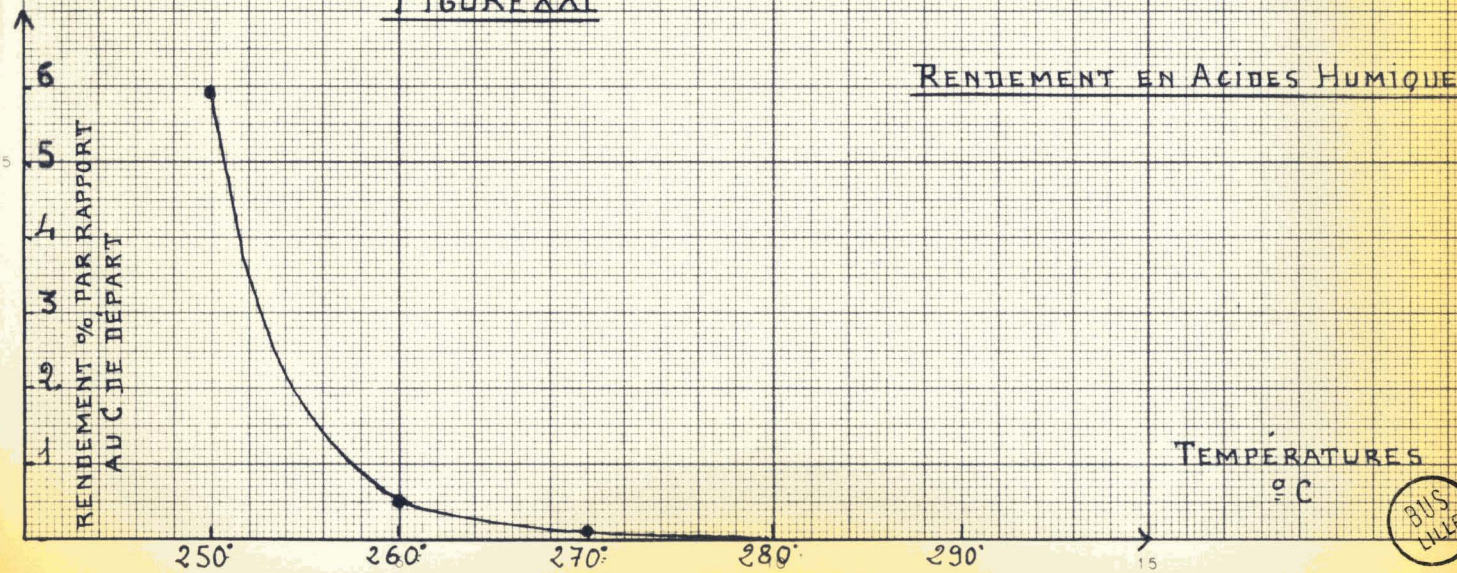


FIGURE XXI



BUS LILLE

Le maximum de rendement en acides solubles (Figure XX) est obtenu pour une température de 260°C ; les acides humiques ont alors presque totalement disparu (Figure XXI). Pour une température plus élevée, le maximum est dépassé après 2^h de réaction et on a dégradation rapide des produits, puis on tend semble-t-il vers une composition stable du mélange à partir de 280°C.

On remarquera à ce sujet, que la position du maximum de rendement en acides solubles correspond toujours à la disparition presque complète des acides humiques. Ensuite on a évolution rapide des produits, puis on atteint un état de relative stabilité (voir Figures II, VII, XI, XIII et XVIII).

L'étude de la composition des acides obtenus n'a pas été entreprise.

g) INFLUENCE DU DEBIT D'AIR

Le débit, qui a surtout une influence sur l'agitation, n'a pas fait l'objet d'une étude systématique. Cependant, 3 expériences effectuées dans les conditions habituelles, à savoir :

- charbon 10 g
- K_2CO_3 3 N 200 cc
- pression d'air P = 80 kg/cm^2
- t = 2^h à 260°C.

nous ont donné des rendements en acides solubles de 36,9, 39 et 38,6 % pour des débits respectifs de 100, 200 et 400 l/h (essais 50, 44 et 65).

On voit donc que, au-delà de 200 l/h, le débit influe peu. Ce résultat était d'ailleurs prévisible. En effet, d'une part, le système d'agitation par passage du gaz oxydant à travers une plaque frittée est excellent, pour l'appareil employé, dès 150 l/h ; d'autre part, le rapport $\frac{\text{surface}}{\text{volume}}$ élevé du réacteur fait que l'agitation n'a que peu d'influence sur la vitesse de décomposition du charbon "peroxydé" par effet de paroi (étape 11).

h) CONCLUSIONS - OPTIMISATION

Des résultats consignés dans ce chapitre nous pouvons tirer tout d'abord les conditions optimales de rendement en acides solubles par oxydation du charbon de BRUAY par l'air en présence de carbonate de potassium dans un réacteur à circulation de gaz. Ces conditions sont les suivantes :

- normalité de l'alcali 3 N
- rapport $\frac{\text{alcali}}{\text{charbon}}$ égal à 4
- pression totale d'air 75 kg/cm^2 ce qui correspond à une pression partielle d'oxygène de 6,65 kg/cm^2
- temps de réaction 2 heures
- température 260°C.

Nos résultats ont également montré que le principal intérêt du réacteur est de permettre l'obtention d'un rendement en acides solubles et en acides B.P.C. légèrement supérieur à celui pratiqué en autoclave tout en consommant des quantités d'alcali nettement plus faibles.

La discussion des résultats obtenus lors de l'étude des différentes variables nous permet de relier le pourcentage d'acide oxalique à 3 paramètres importants :

- l'alcalinité du milieu
- la pression partielle du CO_2
- le degré de dégradation des acides solubles.

Enfin, nous avons pu préciser le premier stade de dégradation du charbon en acides humiques. Nous pensons qu'il y a passage intermédiaire par un charbon oxydé : étape qui serait fonction de la pression partielle et du débit d'oxygène dans le réacteur. L'étape lente de la réaction d'oxydation du charbon serait alors la solubilisation de ce charbon intermédiaire ; elle serait fonction de l'alcalinité du milieu et de la température. Les étapes suivantes dépendraient de la pression partielle d'oxygène de la température, et du temps.

CHAPITRE 111

BREVE ETUDE DE L'OXYDATION DU CHARBON PAR L'AIR EN PRESENCE DE CARBONATE DE SODIUM.

L'emploi du carbonate de sodium est moins intéressant industriellement que celui du carbonate de potassium. En effet, le chlorure ou le sulfate récupérés lors de l'acidification sont des produits de peu de valeur alors que leurs correspondants potassés peuvent être directement utilisés pour la fabrication des engrais ternaires.

Aussi nous sommes nous contentés de vérifier par une très brève étude que ce manque à gagner à la récupération, ne pouvait être compensé par un rendement supérieur en acides solubles. Deux variables ont été étudiées :

a) INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU CARBONATE DE SODIUM A VOLUME DE SOLUTION ALCALINE CONSTANT ET A POIDS DE CHARBON CONSTANT.

Nous avons opéré dans les mêmes conditions que pour l'étude correspondante avec le carbonate de potassium (chapitre 11 paragraphe a).

Nos résultats sont consignés dans le tableau XV111 et représentés graphiquement par les figures XX11 et XX111.

TABLEAU XVIII

NORMALITÉ DU Na_2CO_3	N° DE L'ESSAI	C EN CO_2 %	C EN ACIDES HUMIQUES %	C EN ACIDES SOLUBLES %	COLORATION	BILAN
2 N	6	58,3	1	35,6	ROUGE	94,9
2,5 N	18	54,8	1,5	36,8	JAUNE FONCÉ	93,1
3 N	11	53,3	1,5	37,8	JAUNE FONCÉ	92,6
4 N	9	50,4	1,5	35,2	ROUGE	87,1
5 N	10	47,9	1,5	34,4	BRUNE	83,8
7 N	12	44,5	3	29,3	NOIRE	76,8 + 11,1% CHARBON

BUS LILLE

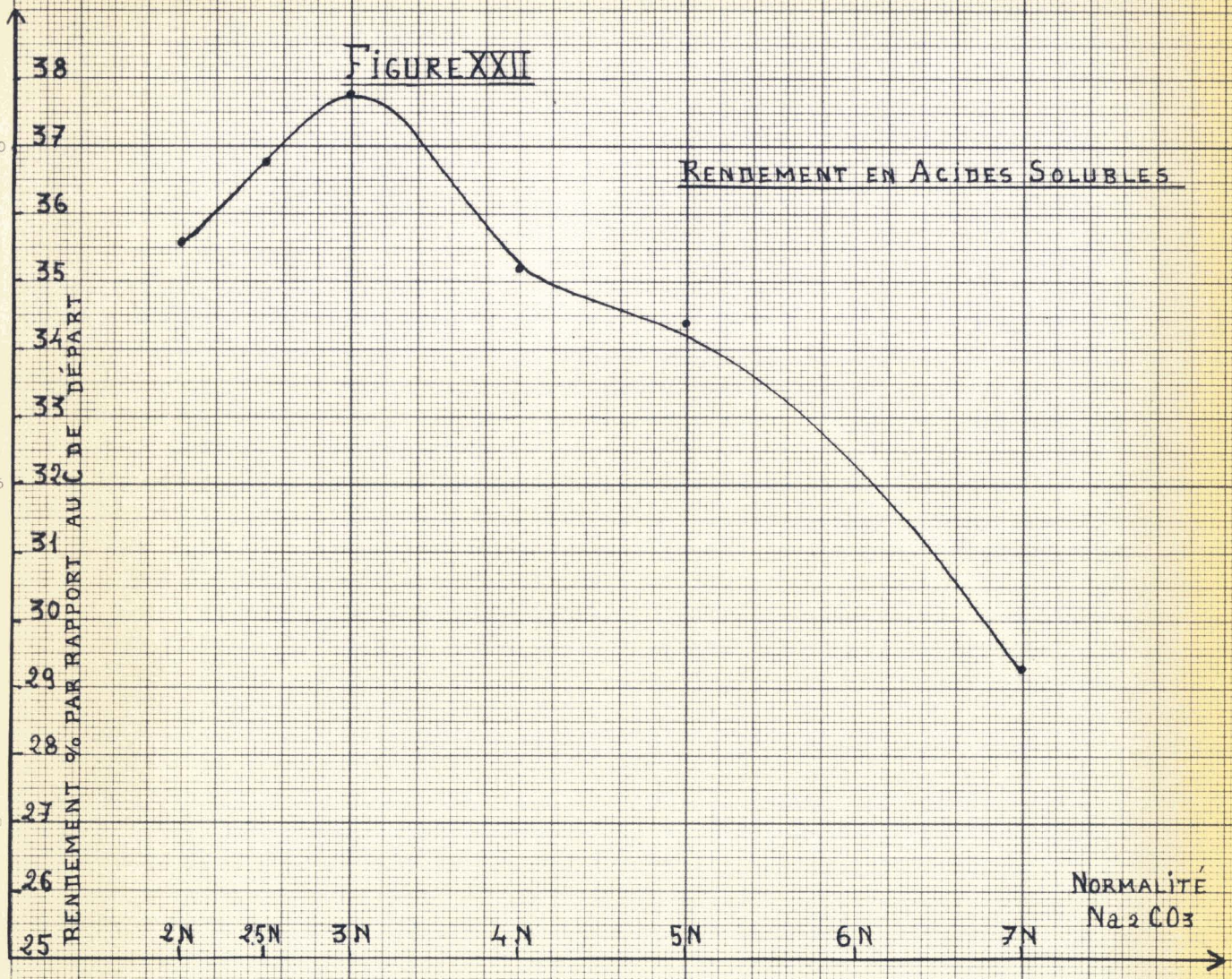


FIGURE XXII
RENDEMENT EN ACIDES SOLUBLES
RENDEMENT % PAR RAPPORT AU C DE DÉPART
38
37
36
35
34
33
32
31
30
29
28
27
26
25
2N
2,5N
3N
4N
5N
6N
7N
NORMALITÉ
Na2CO3

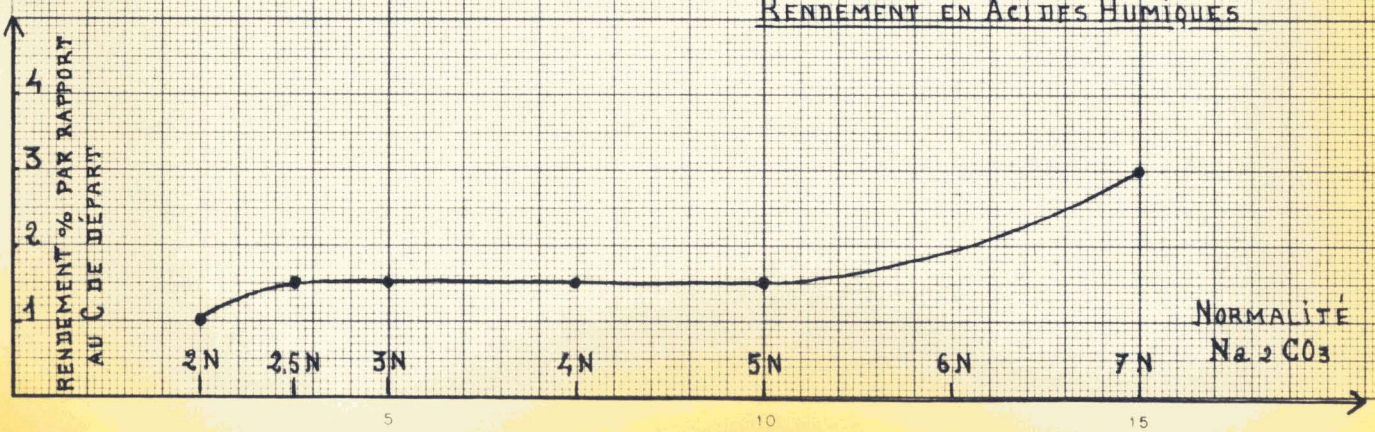


FIGURE XXIII
RENDEMENT EN ACIDES HUMIQUES
RENDEMENT % PAR RAPPORT AU C DE DÉPART
4
3
2
1
2N
2,5N
3N
4N
5N
6N
7N
NORMALITÉ
Na2CO3

BUS LILLE

DISCUSSION DES RESULTATS

On voit immédiatement que les rendements en acides solubles sont inférieurs à ceux obtenus avec le carbonate de potassium et, parallèlement, que les rendements en acides humiques sont plus élevés. Il semble donc que les oxydations sont moins poussées, résultat qui s'explique par le fait que le charbon est moins soluble dans le carbonate de sodium que dans le carbonate de potassium [9].

La maximum de rendement en acides solubles correspond à Na_2CO_3 3 N alors que le même résultat était obtenu pour K_2CO_3 2,5 N. Les rapports $\frac{\text{alcali}}{\text{charbon}}$ correspondants sont respectivement 3, 18 et 3,45. Donc avec le carbonate de sodium, on peut employer un rapport $\frac{\text{alcali}}{\text{charbon}}$ légèrement inférieur ; résultat en bon accord avec le travail de Y. KAMIYA [6].

b) INFLUENCE DU TEMPS DE REACTION

Nos conditions opératoires sont celles du paragraphe c) du chapitre 11, mais la montée en température est effectuée sous débit d'air et non plus sous azote et la normalité de l'alcali est 4 au lieu de 3. Le temps de réaction est compté à partir du moment où l'on atteint 260°C.

Les résultats obtenus sont les suivants (tableau XIX)

TABLEAU XIX

temps en heures	N° de l'essai	% C en acides humiques	% C en acides solubles
1^h 30	17	3,0	38,3
2^h	9	1,5	35,3
3^h	13	0	30,7

NOTE : Le C en CO_2 n'a pas été dosé.

On voit que la disparition totale des acides humiques n'est atteinte que pour une durée de réaction de 3 heures et comme pour l'étude de l'influence de la concentration, le rendement en acides solubles diminue rapidement dès que l'on s'éloigne du maximum. Il semble donc que non seulement la solubilité du charbon est plus faible dans le carbonate de sodium que dans le carbonate de potassium, mais aussi que les sels de sodium des acides sont moins stables que les sels de potassium pour une même température. Les pourcentages d'acide oxalique plus élevés justifient cette dernière affirmation.

Enfin quelques essais épars sur d'autres variables ayant confirmé ces premiers résultats, nous n'avons pas poussé plus avant notre étude.

CHAPITRE IV

MISE AU POINT D'UNE NOUVELLE METHODE ANALYTIQUE DES ACIDES SOLUBLES PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZ DE LEURS ESTERS.

De nombreuses méthodes d'analyse des acides solubles ont été proposées :

- chromatographie sur papier [10]
- chromatographie en phase liquide [11]
- extraction fractionnée [12]
- décarboxylation des acides et étude des produits résultants au spectrographe de masse [13]
- estérification des acides puis étude de leurs esters au spectrographe de masse [14]
- estérification puis séparation et identification des esters par distillation fractionnée [15] .

Aucune de ces méthodes ne donne la composition de l'ensemble du mélange.

Or dans la littérature, il est souvent indiqué [15] [16] que l'estérification par le méthanol est aisée. Aussi une méthode d'analyse des acides par chromatographie en phase vapeur de leurs méthyl-esters a été entreprise par DELATTRE.

Elle suppose que la composition des esters reflète fidèlement celle des acides, c'est-à-dire que l'estérification soit totale ou tout au moins non sélective.

Rappelons les premiers résultats obtenus :

a) RAPPEL DES TRAVAUX DE DELATTRE [3]

Deux méthodes d'estérification ont été étudiées :

- La première méthode proposée a été l'estérification directe des acides à la pression atmosphérique par le méthanol en gros excès (20 fois la quantité théorique) en présence d'HCL gaz

Un essai à froid pendant 7 heures ne donne que 21,5 % d'acides transformés en esters neutres.

La même opération réalisée à chaud pendant 9 heures et en présence de $CH_2Cl - CH_2Cl$ n'a donné que 27,7 % d'esters neutres.

Aussi le procédé a-t-il été abandonné.

- La seconde méthode étudiée a été l'estérification selon CLINTON et LASKOWSKI [17].

Après 90 heures, 28,7 % seulement d'esters neutres ont été obtenus. Une amélioration de la méthode a alors été proposée, amélioration qui consiste à éliminer l'eau formée par azéotropie et à réestérifier pendant 90 heures les acides non attaqués par une première estérification de 90 heures également.

L'opération est longue, le rendement en esters neutres n'est que de 75,8 % et de plus, l'analyse par chromatographie en phase liquide des acides restants, montre, ce qui était prévisible, que l'estérification est sélective : les acides penta et hexacarboxyliques s'attaquent plus lentement.

Nous avons continué ce travail en utilisant les deux procédés suivants :

- estérification par le méthanol CH_3OH en présence de trifluorure de bore BF_3
- estérification par le diazométhane CH_2N_2.

b) L'ESTERIFICATION TOTALE

1) Estérification par $CH_3OH + BF_3$

Nous avons repris la méthode de METCALFE et SCHMITZ [18] en l'adaptant à notre problème.

On fait barboter du BF_3 dans du méthanol anhydre à 0°C jusqu'à augmentation de poids d'environ 200 g par litre de méthanol. Une partie de cette solution est introduite dans un ballon contenant l'échantillon d'acides à estérifier. On porte à douce ébullition. La solution noircit peu à peu et quand la réaction est supposée être terminée, on laisse refroidir, on ajoute du dichloro 1-2 éthane $CH_2Cl - CH_2Cl$ et de l'eau jusqu'à séparation en 2 couches.

- la couche supérieure H_2O - CH_3OH contient les acides n'ayant pas réagi et une partie des acides non totalement estérifiés
- la couche inférieure est formée par le dichloréthane qui contient les esters neutres et une partie des esters acides.

Les esters étant un peu solubles dans le méthanol à froid, on extrait plusieurs fois au dichloréthane et on rassemble les couches inférieures. Une solution de carbonate de sodium à 13 % est ajoutée pour séparer les esters acides. Après décantation, la couche inférieure est lavée à l'eau, puis séchée sur sulfate de magnésium anhydre. Le solvant est ensuite éliminé par distillation au bain-marie. Les esters neutres récupérés sont séchés sous vide et pesés.

En pratique, on prendra environ 50 cm^3 de solution CH_3OH + BF_3 par gramme d'acide, l'ébullition durera au moins 10 heures.

Quelques essais dans ces conditions nous ont donné les résultats du tableau XX.

TABLEAU XX

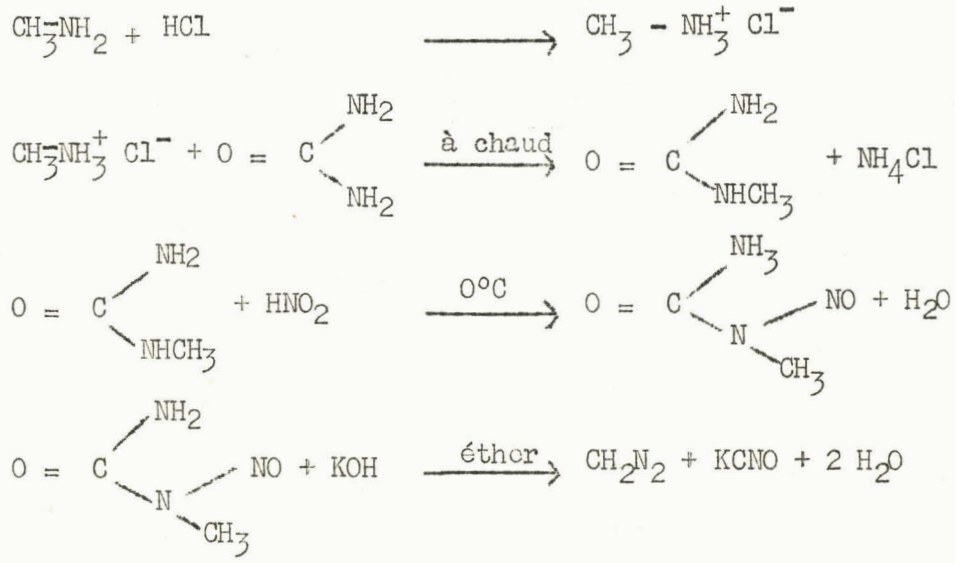
Echantillon	N° de l'essai	Durée de l'estérification en heures	Rendement en esters neutres
Acide pyromellique	108	10	93,6
Acide pentacarboxylique	109	10	72,5
Acides mellique	112	10	43,6
Acides solubles 39	114	20	70,3

Pour calculer le rendement de l'estérification des acides solubles, nous avons supposé que le mélange correspondait à la formule globale $C_6H_2\ (CO_2H)_4$. On donnera plus loin le chromatogramme de ces esters (chromatogramme 1).

L'estérification incomplète pour des temps relativement longs, les difficultés opératoires de l'emploi du BF_3 nous ont conduit à utiliser le diazométhane.

2) Estérification par CH_2N_2

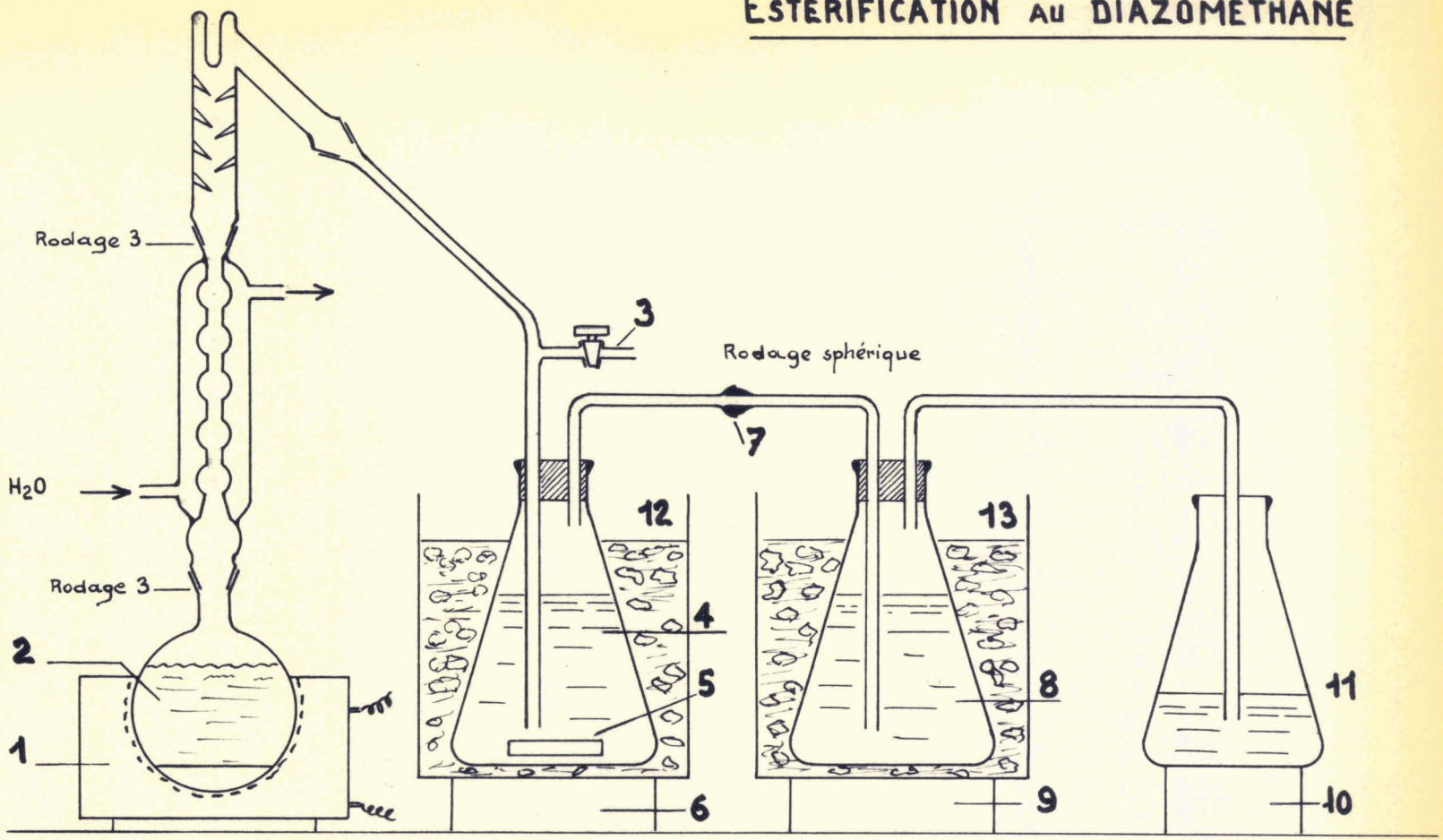
Le diazométhane est obtenu par l'attaque de la potasse aqueuse sur la nitrosométhylurée, elle-même préparée à partir de la méthylamine et de l'urée suivant les réactions :



La préparation de 300 g environ de nitrosométhylurée peut être réalisée en une journée avec du matériel de laboratoire.

L'estérification est effectuée dans l'appareil représenté par le schéma 11.

ESTÉRIFICATION AU DIAZOMÉTHANE



1. CHAUFFE BALLON
2. PRODUCTION DU CH_2N_2
3. ROBINET DE SÉCURITÉ
4. VASE À RÉACTION
5. AGITATEUR MAGNÉTIQUE
6. BLOC D'AGITATION
7. RODAGE SPHÉRIQUE
8. PIÈGE À ÉTHER
9. SUPPORT
10. SUPPORT
11. HCl DILUÉ
12. 13. MÉLANGE RÉFRIGÉRANT.

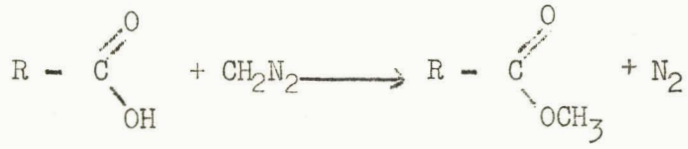
BUS LILLE

- Schéma II -

Le mode opératoire est le suivant :

Dans un ballon de 500 cm^3 , contenant 70 cm^3 de potasse aqueuse à 50 % et 230 cm^3 d'éther refroidis à - 5°C, on introduit 20 g de nitroso méthylurée (N.M.U.) et place le ballon sous réfrigérant ascendant. L'éther se colore en jaune et distille car la réaction est exothermique. Il se condense dans le réfrigérant et se sépare ainsi du CH_2N_2 mais celui-ci reste toujours dans une atmosphère d'éther, ce qui, à notre avis, élimine tout risque d'explosion. Il vient barboter dans le vase à réaction qui contient les acides à estérifier dissous dans du méthanol anhydre, dilué, après dissolution, par 5 volumes environ de dichloréthane ou de chloroforme.

La température du vase à réaction est maintenue à 0°C. Le diazométhane pouvant se dégager, est trappé dans un flacon contenant de l'éther refroidi à 0°C également. Le dégagement d'azote produit par la réaction



est contrôlé par barbotage dans une solution d'HCl dilué (qui décomposerait éventuellement le CH_2N_2 non encore fixé).

Dans ces conditions, une quantité de diazométhane égale à 4 fois la valeur théorique est nécessaire ; si cette quantité correspond à un poids de N.M.U. supérieur à 20 g, on recommencera l'opération plusieurs fois car en prenant les quantités indiquées plus haut, et en plaçant un chauffe-ballon sous le ballon, la réaction est calme et s'entretient d'elle-même. Des quantités supérieures nécessiteraient un refroidissement du ballon difficile à réaliser.

Lorsqu'on n'a plus dégagement d'azote, la réaction est terminée. La solution est alors chauffée légèrement pour éliminer le diazométhane et les traces d'éther puis on ajoute une solution de carbonate de sodium à 13 % et décante.

La couche aqueuse contient les esters acides et les acides n'ayant pas réagi (solution 1).

La couche inférieure contient les esters neutres dissous dans le chloroforme ou le dichloréthane (solution 11).

La solution 1 est saponifiée par NaOH 5 N à chaud puis acidifiée. Les acides sont extraits à la M.E.K.

La solution 11 est lavée à l'H_2O, puis séchée sur $MgSO_4$ anhydre, enfin le solvant est éliminé par distillation au bain-marie.

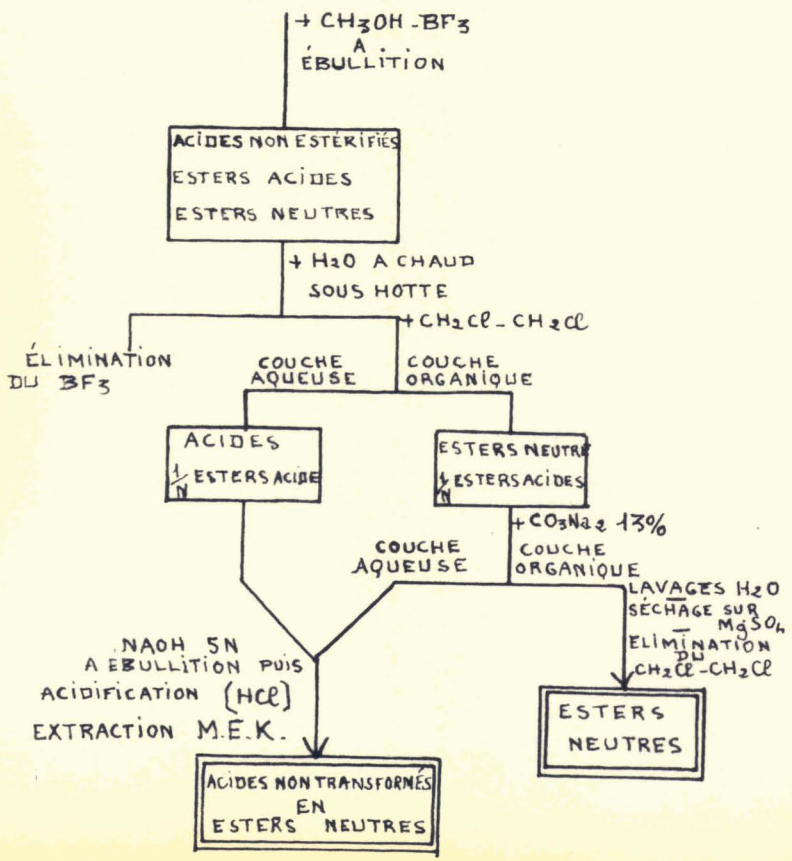
Les esters sont pesés après séchage sous vide à 20°C.

Le tableau XXI résume les modes opératoires pour les 2 méthodes d'estérification employés (BF_3 et CH_2N_2).

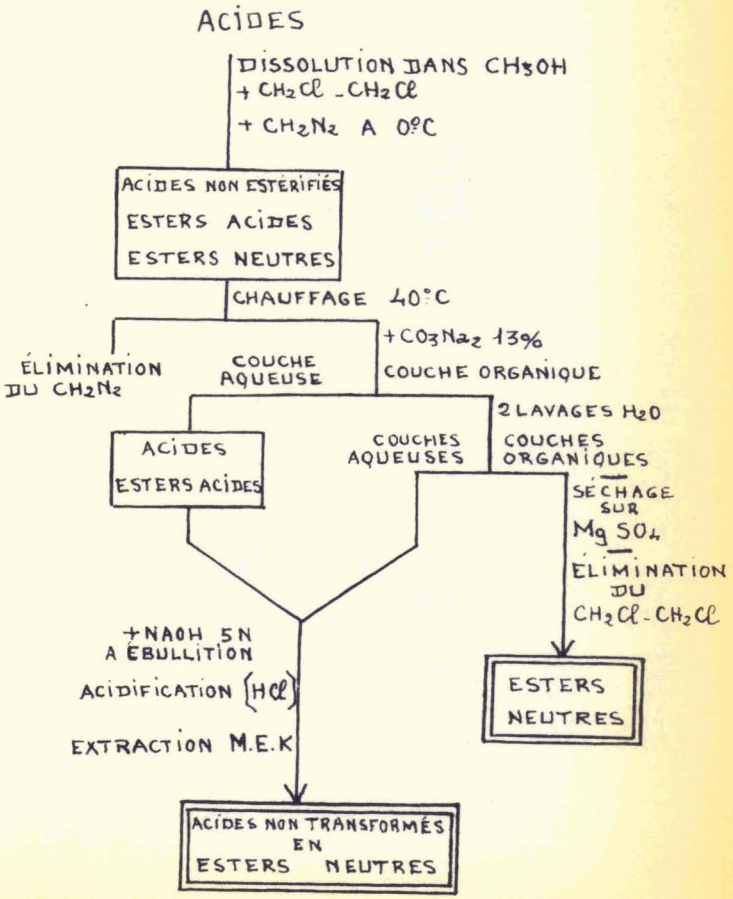
TABLEAU XXI

ESTÉRIFICATION

$CH_3OH + BF_3$



CH_2N_2



BUS LILLE

Nous avons estérifié par le diazométhane 21,57 g d'acides solubles provenant de l'oxydation du charbon de BRUAY en autoclave par l'oxygène dans la soude 5 N dont l'analyse par chromatographie liquide donne les pourcentages relatifs en moles suivants :

26,5 % d'acides tricarboxyliques

44,8 % d'acides tetracarboxyliques

24,4 % d'acide pentacarboxylique

4,3 % d'acide hexacarboxylique.

Le nombre moyen de carboxyles est alors N = 4,065.

Les résultats obtenus après 25 et 50 heures d'estérification à 0°C sont donnés dans le tableau XXll

TABLEAU XXll

Temps en heures	Poids d'acides de départ en g.	Acides récupérés		Esters neutres en g
		poids en g	%	
25	10,78	2,72	22,3	10,12
50	10,78	0,17	1,5	13,07

Si l'on admet que la masse moléculaire moyenne des acides de départ est $M = 255$ et que l'estérification d'un groupement carboxyle $- C(=O)OH \longrightarrow - C(=O)OCH_3$ correspond à une augmentation de poids de 14 g, le nombre moyen de carboxyles N' par molécule moyenne sera donné par la relation :

$$\frac{p}{M} = \frac{p'}{M + 14\ N'}$$

où p représente le poids d'acides estérifiés

p' représente le poids d'esters neutres

On obtient alors $N' = 4{,}22$ pour l'essai ci-dessus correspondant à 50 heures d'estérification.

Cette valeur élevée de N' montre que la partie non benzène-polycarboxylique n'est pas uniquement formée de molécules à haut poids moléculaire car le nombre moyen de carboxyles pour les acides humiques est bas.

Pour le même charbon, C. GEORGIADIS [19] a montré que leur formule est la suivante :

$$\left[C_{26} H_{11} O_4 (CO_2H)_2 (OH)_3 \right]_n$$

Il semble donc que l'on doive l'attribuer à la présence d'acides à bas poids moléculaire.

Le tableau XXIII donne le nombre moyen de carboxyles N' ramené à une masse moléculaire de 255 pour différents produits.

TABLEAU XXIII

Acides	Masse moléculaire M	Nombre de $-C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{smallmatrix}$ par molécule N''	N' correspondant à 255 g $N' = \frac{255}{M} \times N''$
Humiques	528	2	0,96
Phtaliques	166	2	3,07
Benzoique	122	1	2,09
Formique	46	1	5,54
Acétique	60	1	4,26
Propionique	74	1	3,43
Oxalique	90	2	6,30
Malonique	104	2	4,80
Succinique	118	2	4,18
Glutarique	132	2	3,87

L'examen de ce tableau montre que l'on doit s'attendre, surtout si les acides humiques, phtaliques et benzoique sont présents, à trouver des acides aliphatiques à chaîne courte.

CONCLUSION

L'estérification totale étant réalisée, il nous restait à chromatographier ces acides en phase vapeur.

c) Construction d'un chromatographe à programme de température

La chromatographie en phase vapeur à température fixe avait été envisagée par DELATTRE. Nous avons tout d'abord continué dans cette voie.

Mais le mellate de méthyle ne "sort" de façon convenable qu'à plus de 300°C. A cette température, la séparation des premiers pics est mauvaise, la phase stationnaire de la colonne se détériore rapidement et la décomposition des produits dans l'injecteur et les détecteurs qui doivent être portés à 350°C n'est pas négligeable.

Pour ces raisons, nous avons entrepris la construction d'un chromatographe à ionisation de flamme d'hydrogène et à programme de température.

Il se compose de deux parties essentielles :

- le four qui contient le système de chauffage, l'injecteur, la colonne de chromatographie et le détecteur à ionisation de flamme.
- la partie électrique et électronique qui comprend l'alimentation stabilisée du détecteur, le régulateur - programmateur de température, le système de détection et d'enregistrement du courant ionique.

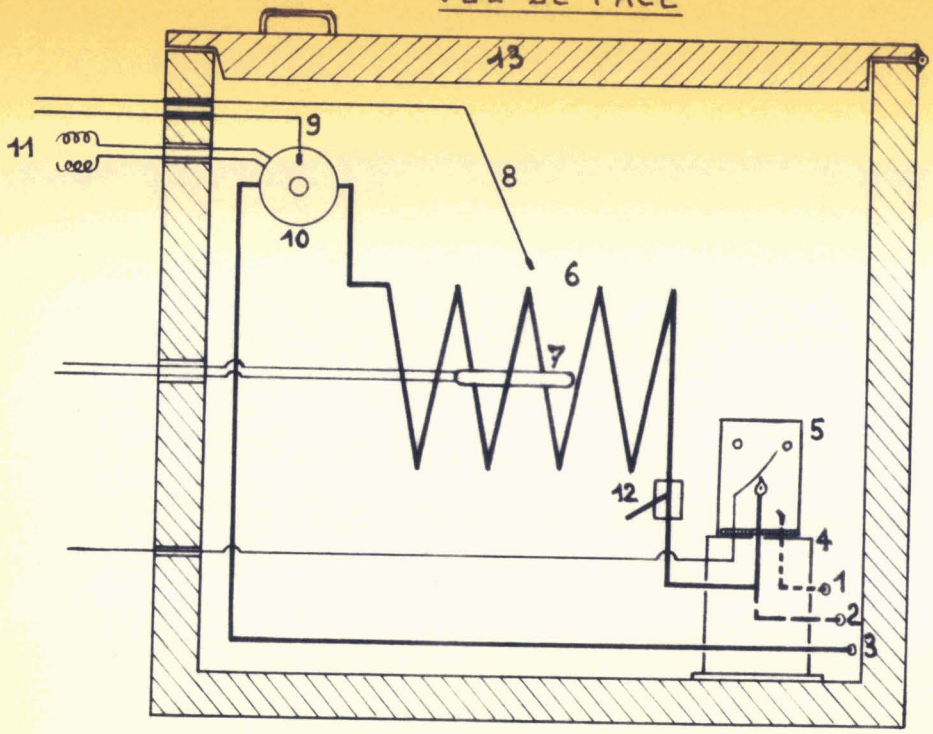
1) <u>LE FOUR</u> (schéma 111)

Il se présente sous la forme d'une enceinte calorifugée à toit ouvrant dont le chauffage est assuré par 5 résistances d'une puissance de 250 watts chacune sous 220 volts, montées en dérivation. Une tôle médiane protège la colonne et le détecteur contre les surchauffes locales dues à la proximité des résistances. Le brassage en continu de l'air, assuré par un agitateur entrainé par un moteur extérieur, donne une température homogène dans toute la partie utile du four.

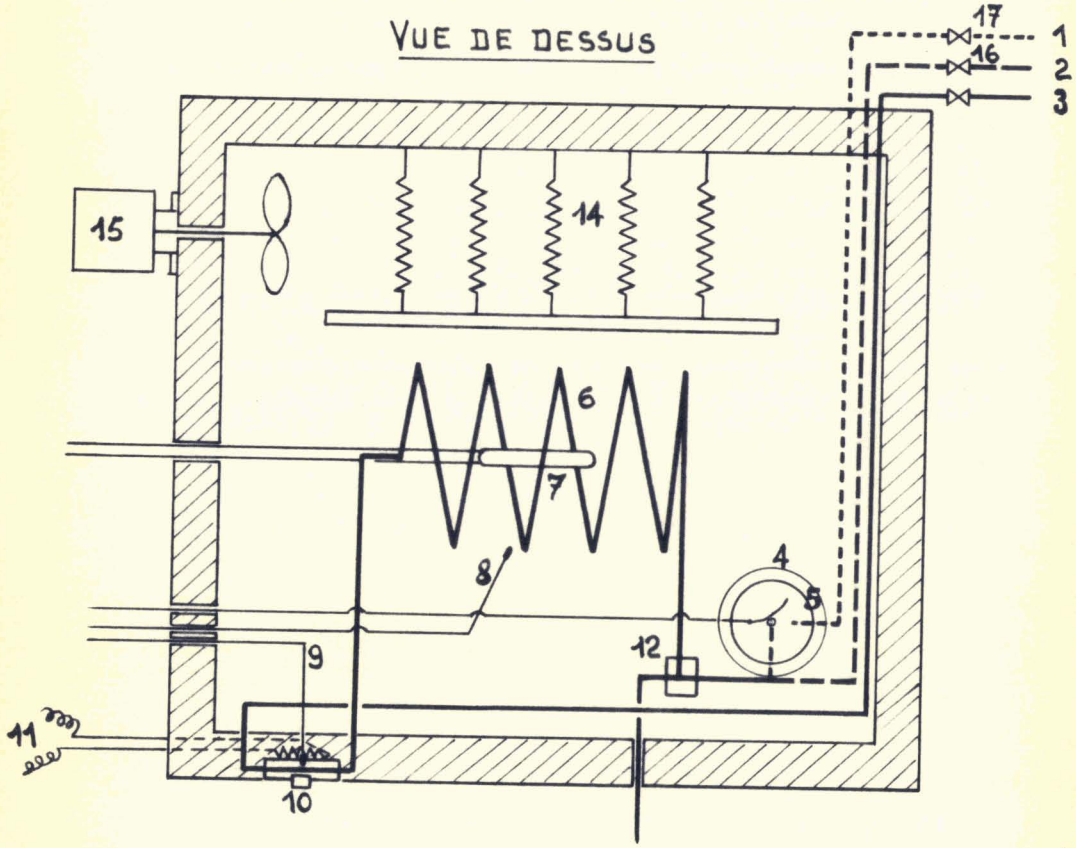
L'injecteur, placé dans la paroi calorifugée, possède un chauffage indépendant assurant sa montée en température à 350°C en 10 mn environ. L'injection est réalisée de l'extérieur du four à travers une membrane de néoprène par seringue Hamilton.

Le détecteur à ionisation de flamme (schéma 1V) est du même type que le F.I.D. de la firme PERKIN ELMER. Un tube central de 5/10 de mm de diamètre par lequel arrive le courant d'azote et d'hydrogène sert d'anode. L'allumage de la flamme est assuré par un petit filament de tungstène que l'on peut porter au rouge par une alimentation indépendante. La cathode est un fil de platine qui est isolé de tout l'appareillage par des passages en stéatite. Un chapeau percé de 4 trous protège la flamme de l'agitation extérieure et un courant d'air assure l'élimination des produits brûlés.

VUE DE FACE



VUE DE DESSUS



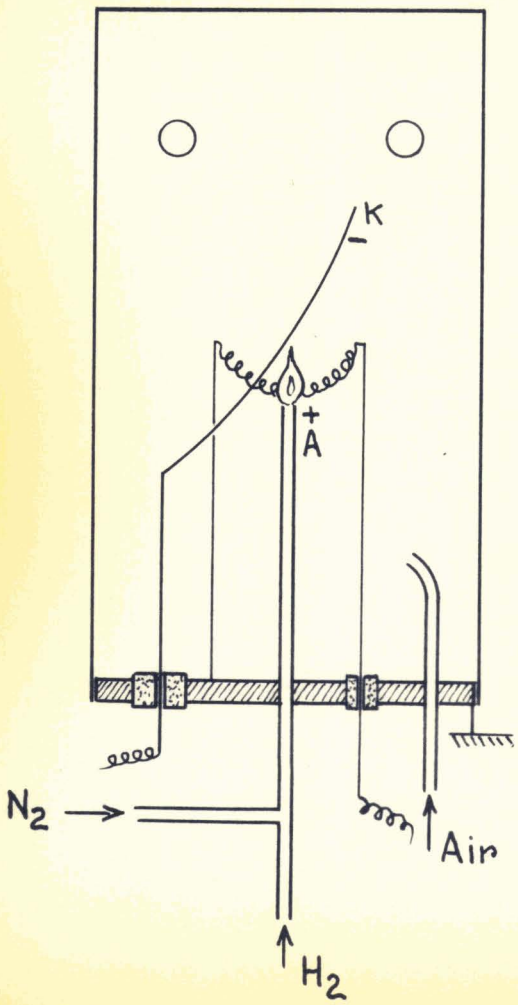
LE FOUR.

1. ARRIVÉE D'AIR.
2. ARRIVÉE D'H_2.
3. ARRIVÉE D'N_2
4. SUPPORT
5. DETECTEUR
6. COLONNE
7. THERMOSONDE
8. THERMOCOUPLE
9. THERMOCOUPLE
10. INJECTEUR
11. CHAUFFAGE INJECT.R
12. BY-PASS.
13. TOIT OUVRANT
14. RESISTANCES CHAUF.TES
15. MOTEUR AGITATION
16-17. POINTEAUX

Schéma III.

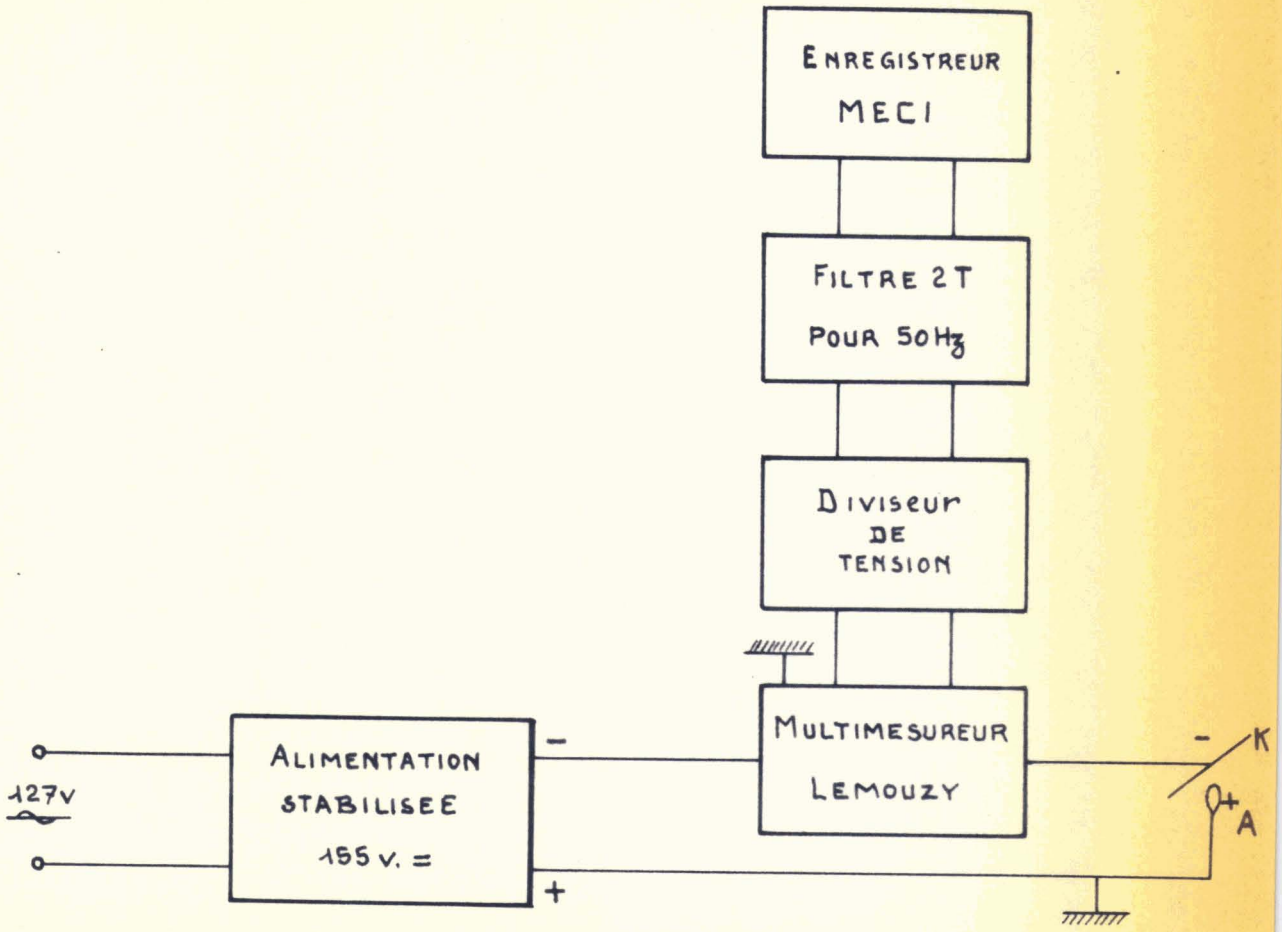
BUS LILLE

- Le détecteur.



- Schéma IV -

Enregistrement du courant d'ionisation



- Schéma V -

BUS LILLE

2) LA PARTIE ELECTRIQUE ET ELECTRONIQUE (Schéma V)

Une différence de potentiel de 155 volts continus est appliquée entre l'anode et la cathode du détecteur grâce à une alimentation stabilisée à $\pm$ 1,5 volt. L'ionisation des corps organiques dans la flamme d'hydrogène produit un courant ionique. Sa mesure est assurée par un multimesureur Lemouzy E.R.I.C. équipé d'un mano-ampéremètre B.R. 3. Son enregistrement est réalisé par un enregistreur potentiométrique MECI après passage par un diviseur de tension puis dans un filtre double T pour éliminer les courants induits parasites (50 H_z).

Enfin un régulateur programmateur permet d'obtenir une montée linéaire en température du four.

L'alimentation stabilisée, le régulateur - programmateur de température, le diviseur de tension et le filtre double T ont été réalisés dans notre laboratoire par Messieurs BEAUFILS et SANCHEZ.

La partie délicate de l'appareillage a été l'isolement de la cathode. On a employé des passages en stéatite préalablement traités pendant 24 heures dans du toluène à ébullition pour dissoudre les impuretés (en particulier les traces de silicone).

d) Résultats obtenus

Nos expériences ont été réalisées dans les conditions suivantes :

- température d'injection 350°C
- colonne de "méthyl silicone gum S.E. 30" déposée sur brique (20 % de phase stationnaire)
  - longueur : 10 pieds (= 305 cm)
  - diamètre : 1/8 pouce (= 0,31 cm)
- débit d'azote : 150 cm^3/min.
- débit d'hydrogène : 40 cm^3/min.
- débit d'air : 380 cm^3/min.
- début du programme : 110°C
- fin du programme : 320°C 210°/28 mn. → 7,8°/mn.
- durée du programme : 28 mn.

Différents chromatogrammes ont été réalisés dans ces conditions et nous obtenons de nombreux pics. Nous avons réalisé l'identification des esters des acides benzène-polycarboxyliques. Pour cela, il nous a fallu préparer des échantillons de tous les différents esters.

L'estérification est conduite au diazométhane ; si l'ester récupéré est solide, on le recristallise 2 fois dans le méthanol prend son point de fusion et vérifie qu'il correspond bien aux résultats indiqués par F. GONZALEZ-SANCHEZ [20].

Si l'ester est liquide (benzoate, ortho-phtalate et trimellate) il est purifié par distillation.

Un pic du mélange est identifié par la correspondance de son temps de rétention avec celui du produit pur. Le résultat est vérifié en ajoutant de l'ester pur à une fraction du mélange. Le pic dont la surface augmente correspond au produit ajouté.

Cette méthode nous a permis d'identifier de manière sûre l'ordre de passage des esters méthyliques des acides B.P.C. qui est le suivant :

1) benzoate
2) ortho patalate
3) iso et téré phtalates non séparés
4) trimellate et hemimellate non séparés
5) trimesate
6) esters des acides mellophanique et pyromellique
7) ester de l'acide prehnitique (mal séparé des 2 esters précédents)
8) ester de l'acide pentacarboxylique
9) mellate.

Etudions quelques chromatogrammes tous obtenus à partir du <u>même</u> échantillon d'acides solubles (essai 39).

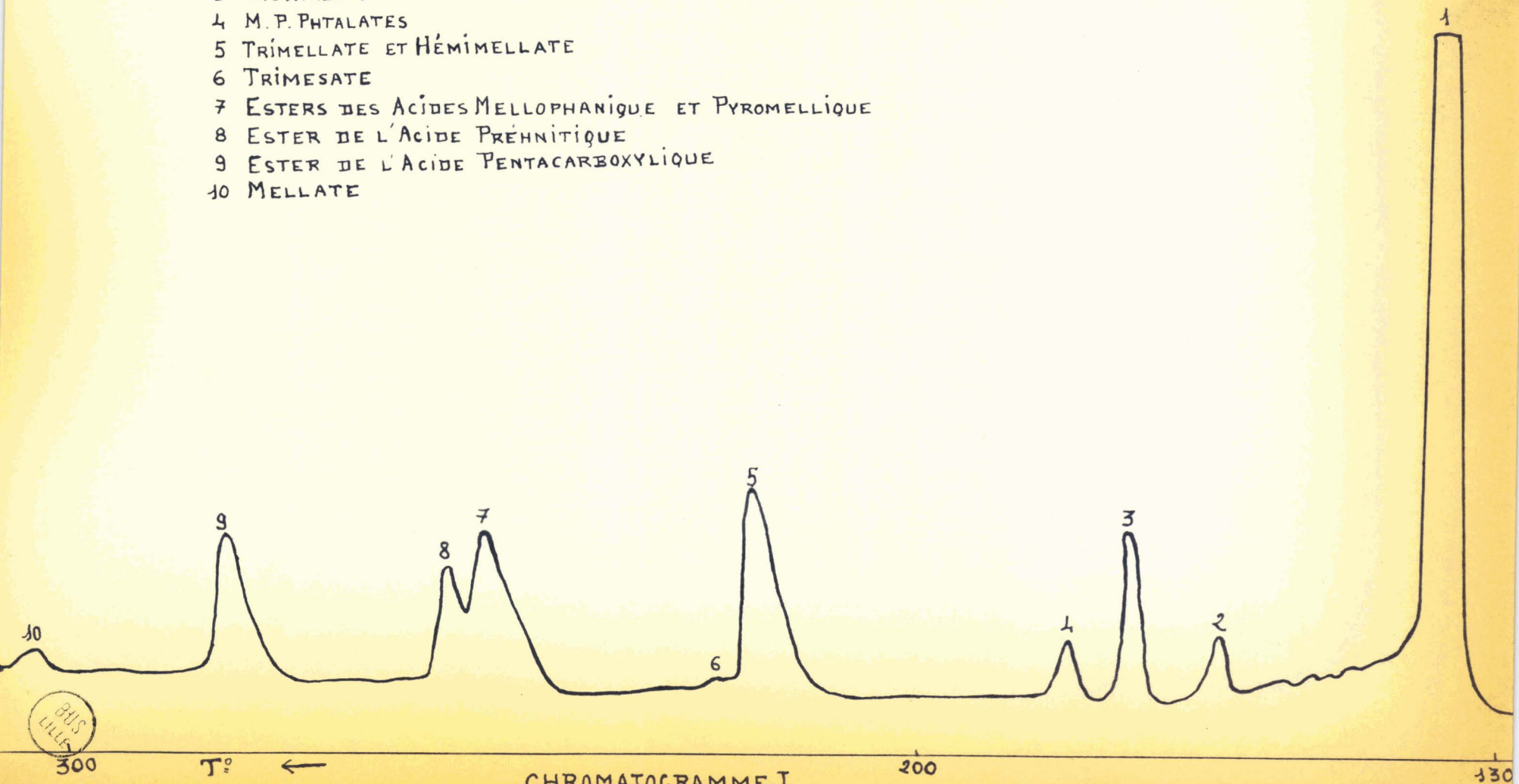
<u>Chromatogramme 1</u> (Figure XXIV)

Estérification 50 heures au CH_2N_2 entre 0 et + 5°C.

Tous les esters des acides B.P.C. sont présents. On remarquera l'importance du pic correspondant à l'ortho-phtalate.

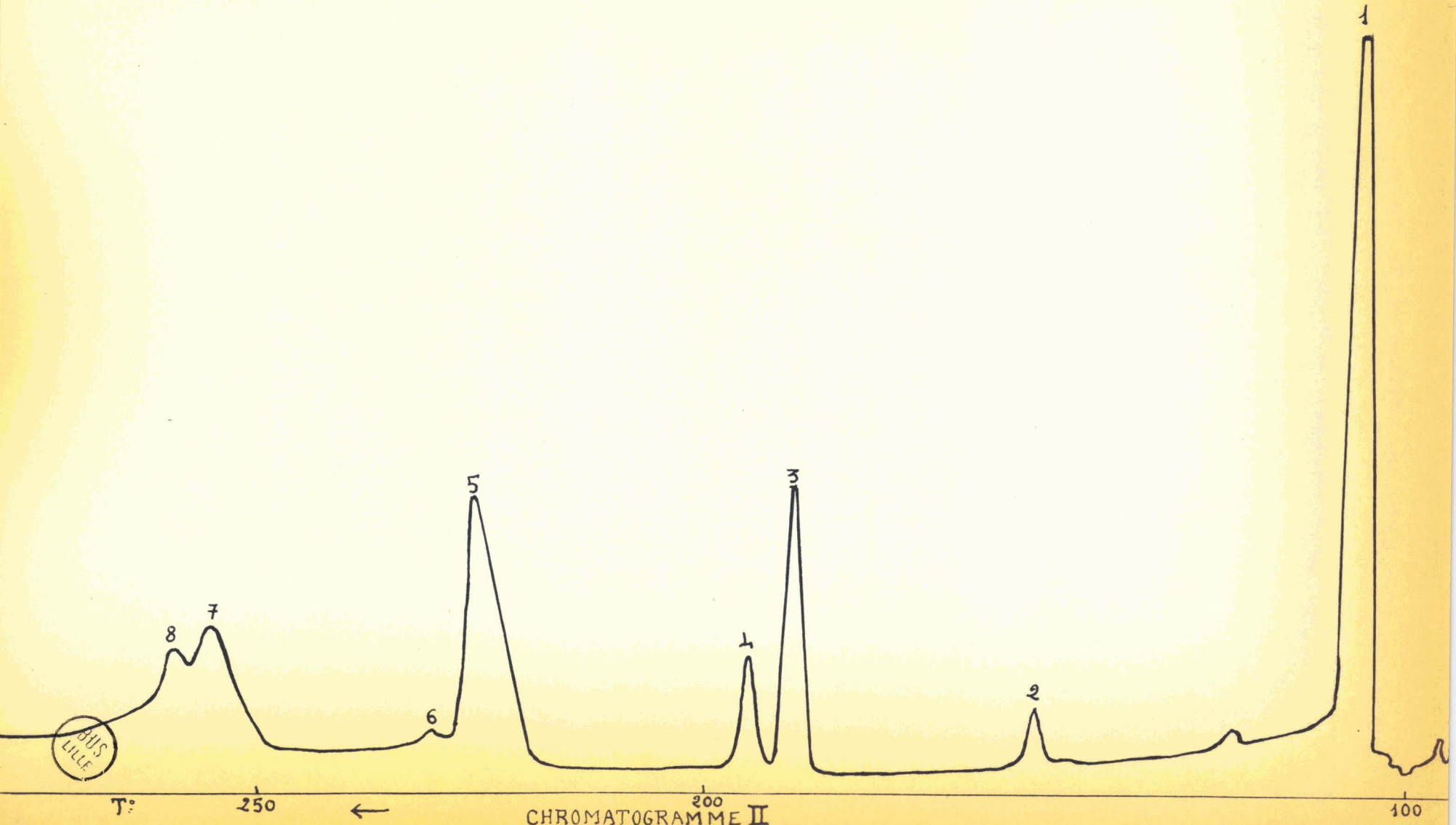
FIGURE XXIV

1 SOLVANT
2 BENZOATE
3 O. PHTALATE
4 M. P. PHTALATES
5 TRIMELLATE ET HÉMIMELLATE
6 TRIMESATE
7 ESTERS DES ACIDES MELLOPHANIQUE ET PYROMELLIQUE
8 ESTER DE L'ACIDE PRÉHNITIQUE
9 ESTER DE L'ACIDE PENTACARBOXYLIQUE
10 MELLATE



CHROMATOGRAMME I

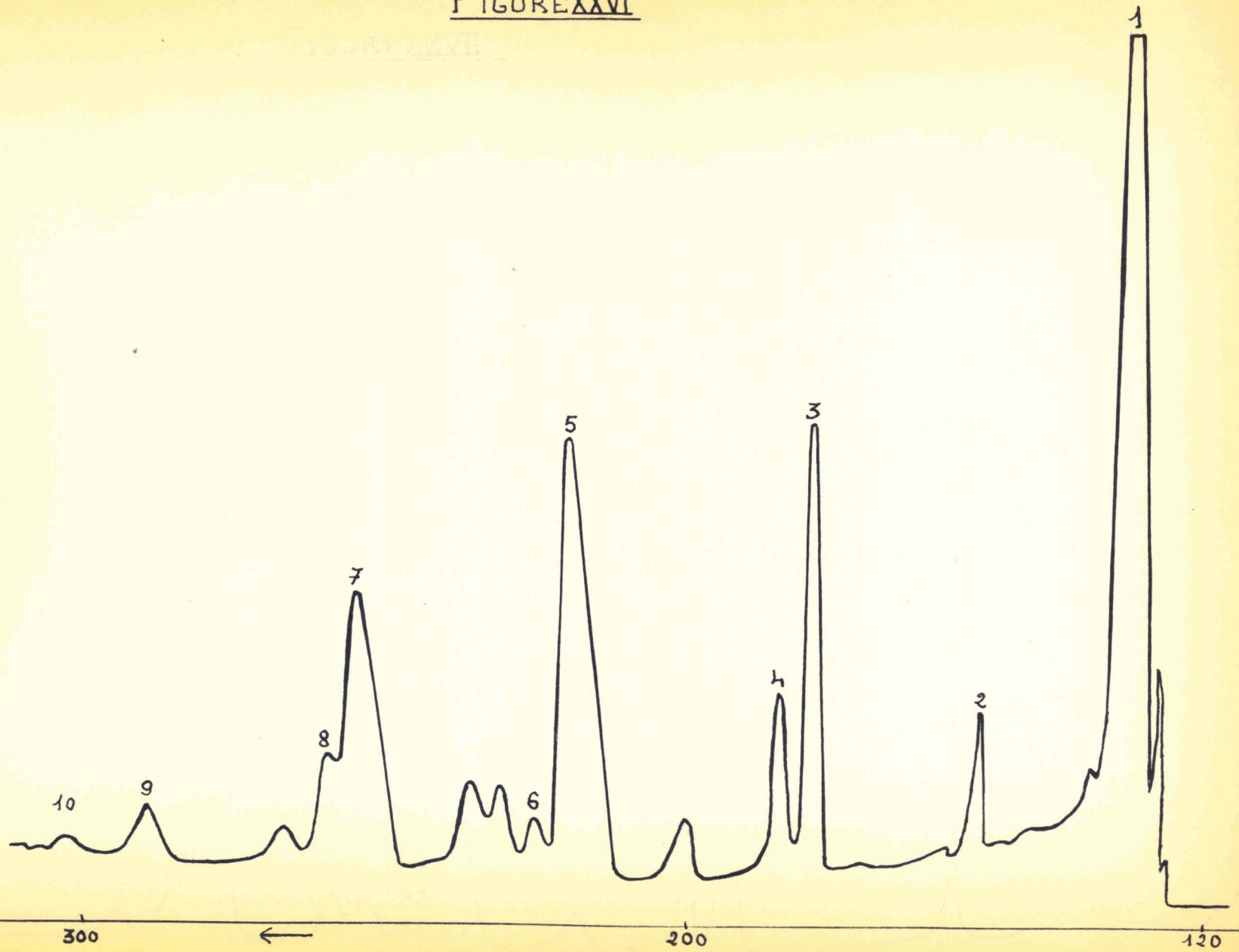
FIGURE XXV



CHROMATOGRAMME II

BUS LILLE

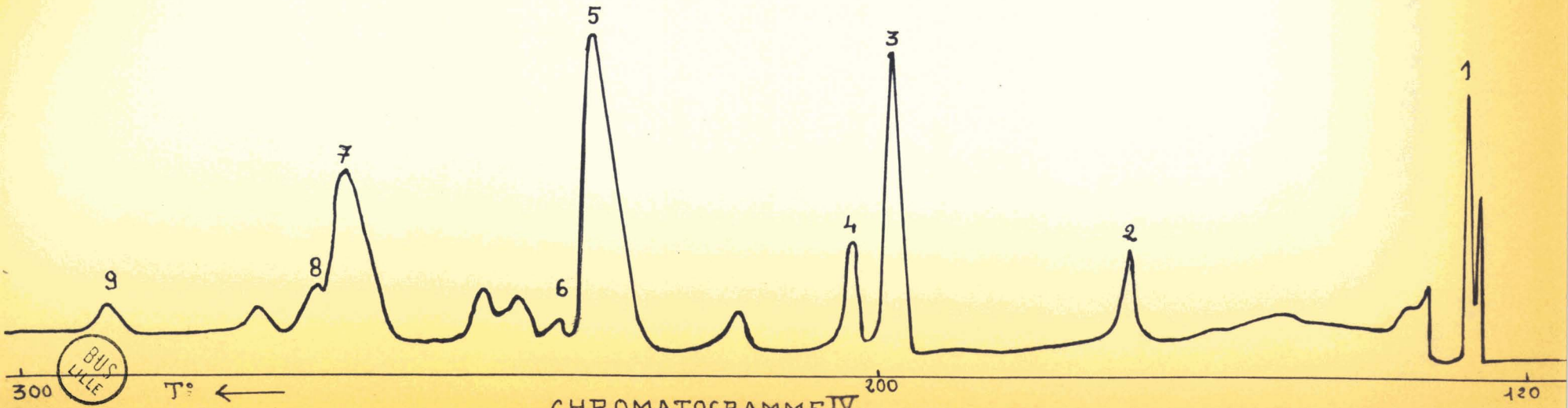
FIGURE XXVI



BUS LILLE

CHROMATOGRAMME III

FIGURE XXVII



BUS LILLE

CHROMATOGRAMME IV

Chromatogramme 11 (Fig. XXV)

Estérification 50 heures au CH_2N_2 entre - 5°C et 0°C.

On voit que l'estérification a été beaucoup moins rapide et qu'elle est sélective donc il est bien confirmé que l'emploi de cette méthode d'analyse nécessite une estérification totale et il faudra toujours vérifier, comme il a été indiqué, l'absence d'acides non attaqués.

Chromatogramme 111 (Fig. XXV1)

Estérification 20 heures au BF_3 à ébullition.

Là encore, l'attaque n'a pas été totale. Mais il est important de noter que de nouveaux pics apparaissent.

Chromatogramme 1V (Fig. XXV11)

Estérification 10 heures au BF_3 à ébullition montre que l'attaque des acides est proportionnelle au temps. Donc il n'est pas impossible que l'on puisse obtenir une estérification totale par cette méthode. Nous n'avons pas essayé de le faire. Nous allons en donner la raison dans la discussion de ces résultats.

DISCUSSION DES PREMIERS RESULTATS

1) COMPARAISON AVEC LES RESULTATS DE JUTTNER

Tout à fait à la fin de notre travail une publication de JUTTNER [21] sur la chromatographie des esters méthyliques des acides solubles nous est parvenue.

L'estérification est réalisée par le méthanol en présence d'une quantité importante d'acide sulfurique. Le chromatogramme obtenu avec un chromatographe à catharomètres dans des conditions très comparables aux nôtres, peut être rapproché du chromatogramme 111. Cette constatation prouve que l'estérification en milieu acide conduit à une modification partielle des acides de départ et par conséquent que ce mode d'étude est à rejeter. Il est en effet, très improbable que l'estérification au CH_2N_2 soit sélective vis à vis de certains produits, alors qu'elle donne les meilleurs résultats pondéraux.

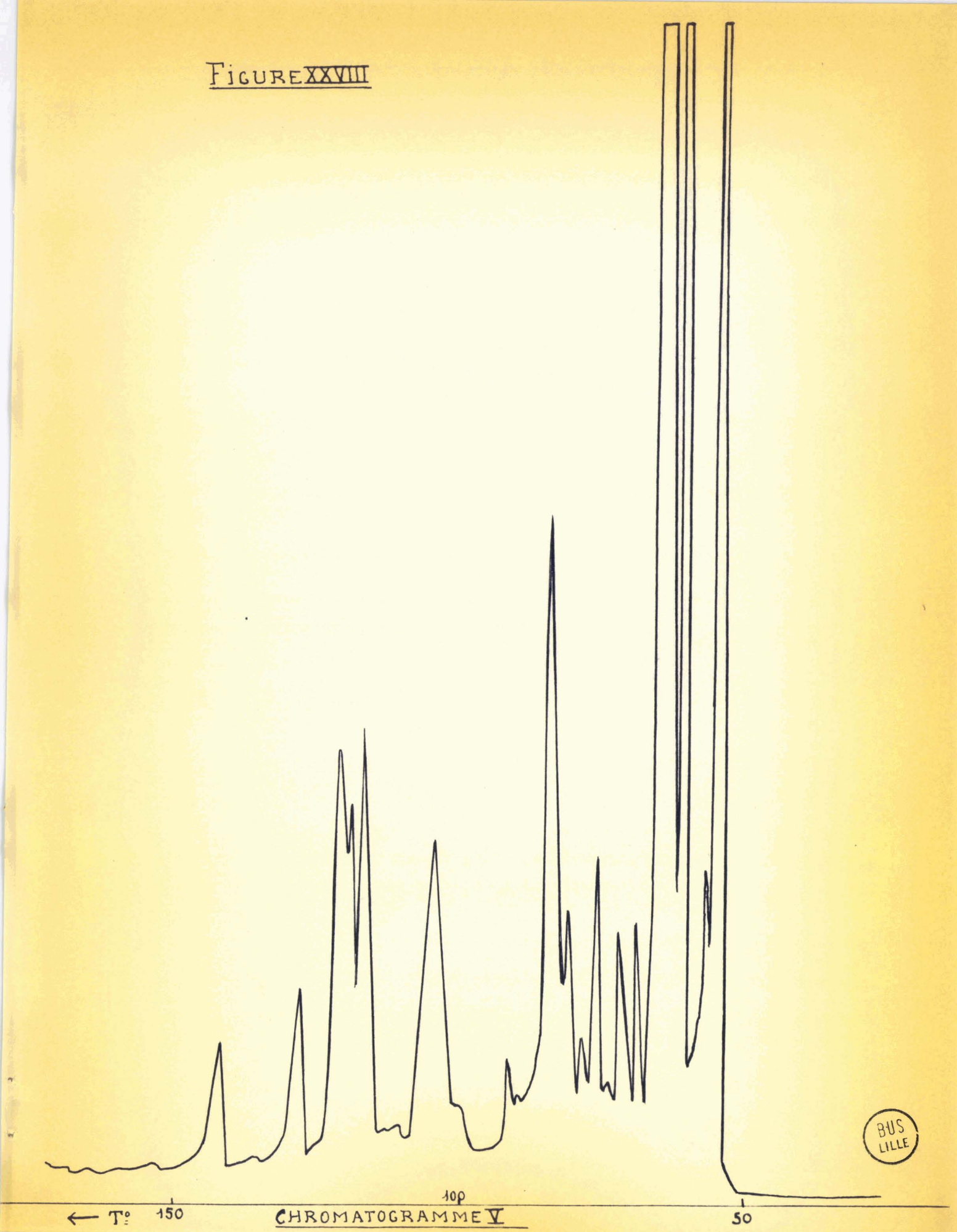
D'autre part, nous avons noté une divergence en ce qui concerne l'identification de l'orthophtalate. Nous avons vérifié notre résultat qui s'est révélé exact. Signalons encore que l'iso et le téré-phtalates ne sont pas indiqués dans la publication allemande.

2) CRITIQUE DE NOTRE METHODE

Nous avons remarqué que le début des chromatogrammes n'était pas très reproductible. Et, en particulier, des chromatographies sur de très faibles quantités de produit, nous ont montré que le premier pic correspondant au solvant se divisait de plus en plus à mesure que l'on diminuait la température de début de programmation.

La figure XXVlll représente le chromatogramme que l'on obtient en commençant à programmer à partir de 50°C.

FIGURE XXVIII



CHROMATOGRAMME V

BUS LILLE

On voit alors apparaitre un nombre important de pics passant tous en-dessous de 150°C donc ce sont des produits plus légers que les esters des acides benzène polycarboxyliques.

Ce résultat est parfaitement reproductible mais nous nous sommes néanmoins demandé si les produits mis en évidence n'étaient pas dus à une décomposition de certains esters lourds dans l'injecteur qui est porté à 350°C.

Aussi avons-nous distillé le mélange d'esters initial.

3) DISTILLATION DES ESTERS

34,90 g d'esters obtenus par l'estérification au CH_2N_2 sont placés dans un ballon plongé dans un bain métallique et surmonté d'une petite colonne à distiller calorifugée reliée à un flacon de récupération dont la température est voisine de 40°C. Un piège refroidi dans la carboglace est placé entre ce flacon et la pompe à vide.

BUS LILLE

L'entrée d'air du ballon de distillation est reliée à une arrivée d'azote.

On fait alors le vide dans le montage (1 mm Hg). On attend une dizaine de minutes de manière à être sous atmosphère d'azote puis on commence à chauffer.

On récupère 19 g d'esters "lourds" dans le premier flacon, et 7 g d'esters "légers" dans le piège, soit un total de 26 g.

Donc 74,5 % des esters sont distillables dans ces conditions. Mais seulement 54,5 % sont des esters d'acides B.P.C.

Dans le ballon de distillation, il reste un résidu noir pesant 6 g.

La chromatographie des esters légers donne le même chromatogramme que celui de la figure XXVIII.

4) CONCLUSION

L'estérification des acides provenant de l'oxydation de la houille par le méthanol en présence d'acide sulfurique n'est totale que si on emploie une quantité importante d'acide sulfurique sinon il est rapidement détruit avec formation de sulfate de diméthyle et l'estérification est alors partielle et sélective.

Mais, dans ces conditions, il faut éliminer par distillation sous vide la quantité importante de $(CH_3)_2SO_4$ qui se forme. Or le tableau XXIII montre que dans ces conditions, on élimine également la presque totalité des esters des acides aliphatiques.

TABLEAU XXIII

Produit	P.E. sous une atmosphère en °C
Formiate de méthyle	31,8
Acétate de méthyle	57,3
Propionate de méthyle	79,7
Oxalate de méthyle	163
Malonate de méthyle	180,5
Succinate de méthyle	195,9
Diméthyl sulfate	188
Benzoate de méthyle	199,5

Enfin, l'estérification en milieu acide (H_2SO_4 ou BF_3) conduit à une modification partielle des produits de départ.

Pour toutes ces raisons, et compte-tenu des résultats que nous avons trouvés, nous préconisons une méthode d'estérification au diazométhane qui a les avantages suivants :

- la réaction a lieu à 0°C sans danger de dégradation des acides.
- on ne voit aucune réaction parasite possible ce qui n'est pas le cas en milieu acide.
- tous les produits peuvent être récupérés y compris les esters les plus volatils.

Nous n'avons malheureusement pas eu le temps d'identifier les acides aliphatiques ni d'entreprendre une étude quantitative des différents produits. Mais ce travail est actuellement en cours dans les laboratoires de Monsieur le Professeur GERMAIN et nous pensons que la méthode que nous avons indiquée, va enfin fournir la composition exacte et complète de tous les acides du mélange sauf, bien entendu, les acides à poids moléculaires supérieur à celui de l'acide mellique.

Nous pensons également avoir réalisé un exemple de montage pour estérification au diazométhane ne présentant aucun danger opératoire.

CONCLUSION GENERALE

La première partie de notre travail a montré que l'oxydation du charbon par l'air en présence de carbonate de potassium dans un réacteur à circulation de gaz était intéressante à différents points de vue :

- quantité d'alcali à utiliser plus faible
- rendements légèrement supérieurs à ceux obtenus dans un autoclave
- pourcentage d'acide oxalique faible
- pourcentage d'acides B.P.C. élevé
- nombre moyen de carboxyles acceptable

De plus, et surtout, le prix de revient des acides solubles se trouve considérablement réduit par l'emploi de réactants peu coûteux.

La seconde partie que nous n'avons fait qu'ébaucher, nous a montré que l'emploi du carbonate de sodium, moins intéressant industriellement, conduit à une diminution des rendements en acides solubles par rapport à ceux obtenus avec le carbonate de potassium.

Enfin, dans la dernière partie, nous avons mis au point une méthode d'estérification totale des acides qui devrait permettre d'obtenir très bientôt une analyse complète de ce mélange complexe de produits, par chromatographie en phase vapeur de leurs esters méthyliques. Nous avons commencé cette étude et, en particulier, nous avons identifié tous les acides benzènepolycarboxyliques et mis en évidence une vingtaine d'esters à bas point d'ébullition qui ne sauraient être autre chose que des acides aliphatiques à bas poids moléculaire. Nous n'avons malheureusement pas pu terminer cette étude qui donnera enfin, pensons-nous, une analyse qualitative et quantitative complète des acides solubles, analyse qui n'a pu être réalisée jusqu'ici, malgré la diversité des méthodes employées.

Nous espérons ainsi avoir fourni une contribution intéressante à l'étude de l'oxydation du charbon en milieu alcalin.

BIBLIOGRAPHIE

I - F. VALADON - Thèse d'ingénieur - docteur Lille I959

2 - J. GUILLON - Thèse d'ingénieur - docteur Lille I96I

3 - P. DELATTRE - Thèse d'ingénieur - docteur Lille I962

4 - B. L. VAN DUUREN - The South African Industrial Chemist I95I,I2,222-6

5 - Brevet Français d'invention N° I323782, I962

6 - Y. KAMIYA - Bull. Chem. Soc. Japan I960,33,I2,I656-60

7 - Y. KAMIYA - Fuel I96I,40,I49-53

8 - J. E. GERMAIN, P. DELATTRE, J. GUILLON - Bull. Soc. Chim. I962,779-84

9 - P. FERRERO, A. GILLET, E. GRAND'RY - Compte-rendu du XXXIème congrès international de chimie industrielle. Liège Septembre I958. Imprimerie MERCURIUS Anvers.

I0 - J. E. GERMAIN, J. MONTREUIL, P. KOUKOS - Bull. Soc. Chim. I959,II5-20

II - J. E. GERMAIN, F. VALADON - Bull. Soc. Chimi. I958,I4I5-7 I960,II-6

I2 - T. KATO, T. TSUITSUI, Y. SAKURAGI - Bull. Soc. Chim. Japan I958,423-30

I3 - R. S. MONTGOMERY, E. D. HOLLY, R. S. GOHLKE Fuel I956,35,60-5

I4 - R. S. MONTGOMERY, E. D. HOLLY, R. S. GOHLKE Fuel I956,35,56-9

I5 - N. BERMAN, H. C. HOWARD - Fuel I950,29,I09-II

I6 - I. VOLKOV Khimia i Tekhnologia Topliv i Masel I960,37-40

.../...

I7 - R. O. CLINTON, S.C. LASKOWSKI J. Am. Chem. Soc. 70 I948,70,3I35

I8 - L. D. METCALFE, A. A. SCHMITZ Anal. Chem. I96I,33,363

I9 - C. GEORGIADIS - Communication personnelle

20 - F. GONZALEZ - SANCHEZ - Combustibles Saragosse I956,33

2I - B. JUTTNER Brennstoff - Chemie I963,44 ; I8-20

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE
Section de SCIENCES
LILLE