

50 376
1965
17

50376
1965
17

THÈSE présentée
A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

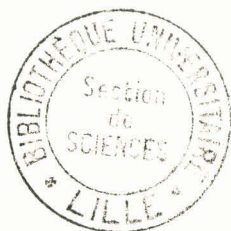
pour obtenir le Titre de
DOCTEUR TROISIÈME CYCLE
(Mention : Chimie de la Houille)

par

Jean-Pierre REBOUCHE

Licencié ès Sciences

**OXYDATION DU CHARBON DE BRUAY
PRÉOXYDÉ PAR L'AIR ET LE CARBONATE DE POTASSIUM**



soutenu à Lille le 10 Juillet 1965

MM. J. E. GERMAIN. Président

R. MAUREL
M. BLANCHARD } Examineurs

A MON MAITRE

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

A MES PARENTS

Témoignage de gratitude

A MA FEMME

Ce travail a été réalisé au Centre de Carbochimie de la Faculté des Sciences de Lille sous la direction de Monsieur le Professeur GERMAIN, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille.

Qu'il trouve ici l'expression de mes remerciements les plus sincères pour l'aide et les conseils qu'il m'a accordés tout au long de mon travail.

Je remercie également Messieurs les Professeurs MAUREL et BLANCHARD, qui ont accepté de faire partie du Jury.

C'est un plaisir pour moi de remercier Messieurs BEAUFILS, SANCHEZ et REROLLE qui m'ont aidé dans la partie électronique, Monsieur MOREAUX et tous mes camarades de laboratoire qui ont toujours facilité ma tâche.

J'associe à ces remerciements le Service des Bourses des Mines des Houillères du Bassin du Nord et du Pas-de-Calais, qui pendant toute la durée de ces travaux m'a accordé une aide matérielle.

FACULTÉ DES SCIENCES DE LILLE

Doyens honoraires :

MM. LEFEBVRE, PRUVOST

Professeurs honoraires :

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

Doyen :

M. TILLIEU

Professeur de Physique

Assesseurs :

M. DURCHON

Professeur de Zoologie

M. HEUBEL

Professeur de Chimie Minérale

Professeurs :

MM. BACCHUS

Astronomie Calcul Numérique

BECART

Physique

BERKER

Mécanique des Fluides

BONNEMAN-BEMIA

Chimie et Physico-Chimie Industrielles

BONTE

Géologie appliquée

BOUISSET

Physiologie animale

BOURIQUET

Botanique

CELET

Géologie

CORSIN

Paléobotanique

DECUYPER

Mathématiques

DEDEKER

Professeur associé Mathématiques

Professeurs :

MM. DEFRETIN	Biologie marine
DEHORS	Physique Industrielle
DELATTRE	Géologie
DELEAU	Géologie
DESCOMBES	Calcul différentiel et intégral
GABILLARD	Radioélectricité et Electronique
GERMAIN	Chimie Générale et Chimie Organique
GLACET	Chimie
GONTIER	Mécanique des fluides
HEIM DE BALZAC	Zoologie
HOCQUETTE	Botanique Générale et Appliquée
LEBEGUE	Botanique
LEBRUN	Radioélectricité et Electronique
Mlle LENOBLE	Physique
MM. LIEBART	Radioélectricité
LINDER	Botanique
LUCQUIN	Chimie Minérale
MARION	Chimie
Mlle MARQUET	Mathématiques
MM. MARTINOT-LAGARDE	Mécanique des Fluides
MAUREL	Chimie
MENESSIER	Géologie
MONTREUIL	Chimie Biologie
PARREAU	Mathématiques
PEREZ	Physique Expérimentale
PHAM MAU QUAN	Mécanique rationnelle et expérimentale
POITOU	Algèbre supérieure Calcul numérique
PROUVOST	Géologie
ROUELLE	Physique et Electricité Industrielle
SAVARD	Chimie Générale
SCHALLER	Zoologie
SCHLLTZ	Physique
Mme SCHWARTZ	Analyse Supérieure
MM. TRIDOT	Chimie
VIVIER	Biologie animale
WATERLOT	Géologie et Minéralogie
WERTHEIMER	Physique

Maîtres de conférences :

MM. ANDRE	Zoologie
BEAUFILS	Chimie Appliquée
BLANCHARD	Chimie Générale
BLOCH	Psychophysologie
BOILLET	Physique
BUI TRONG LIEU	Mathématiques

Maitres de conférences :

MM. COMBET	Mathématiques
CONSTANT	Physique
DANZE	Géologie
DELHAYE	Chimie
FOUATA	Mathématiques
FOURET	Physique
GAVORET	Physique
HERZ	Mathématiques
HUARD DE LA MARRE	Calcul Numérique
LACOMBE	Mathématiques
Mmes LEBEGUE	Physique
MAES	Physique
MM. MONTARIOL	Chimie
MORIAMEZ	Physique
MOUVIER	Chimie
NGUYEN PHONG CHAU	Physique
POUZET	Mathématiques
RAUZY	Mathématiques
VAZARD	Botanique

Conseiller d'Administration Universitaire

M. JARRY

Attaché principal :

M. FACON

Attachés d'administration :

MM. COLLIGNON
LEROY

PLAN DE THESE

INTRODUCTION

CHAPITRE I Préoxydation du charbon

- a) appareillage
- b) conditions de la préoxydation
- c) résultats

CHAPITRE II Le réacteur d'oxydation - Techniques opératoires et analyses

- a) le réacteur
- b) techniques opératoires
- c) analyses
- d) calculs

CHAPITRE III Oxydation par l'air en milieu alcalin du Bruay préoxydé

- a) influence du rapport $\frac{\text{alcali}}{\text{charbon}}$ à concentration d'alcali constante
 - 1 . conditions opératoires
 - 2 . résultats
 - 3 . analyses
- b) influence de la concentration de l'alcali
 - 1 . conditions opératoires
 - 2 . résultats
 - 3 . analyses
- c) influence de la durée de réaction
 - 1 . conditions opératoires
 - 2 . résultats
 - 3 . analyses

d) influence de la température de réaction

1 . conditions opératoires

2 . résultats

3 . conditions opératoires

4 . résultats

5 . analyses

CONCLUSION

CHAPITRE IV I . Estérification des acides solubles

1 . Méthodes d'estérification

a) réactions

b) appareillage

c) extraction

2 . Résultats

II . Le chromatographe à température programmée

1 . Modifications de l'appareil

2 . Le nouveau chromatographe

a) le four

b) le détecteur

3 . Résultats

III . Distillation des esters

1 . Distillation des esters

2 . Etude chromatographique

IV . Conclusion

CONCLUSION GENERALE

BIBLIOGRAPHIE

Les études de l'oxydation contrôlée du charbon sont entreprises depuis plusieurs dizaines d'années dans de nombreux pays. Leur but est de fournir une matière première plus importante donc plus économique que celle obtenue par carbonisation des charbons. Les applications industrielles se créeront dès que l'on sera capable d'analyser et de séparer les composants des mélanges d'acides obtenus.

Les agents d'oxydation sont très différents, citons : l'acide nitrique, le permanganate de potassium, l'ozone, l'oxygène..... L'étude de l'oxydation du charbon de Bruay réalisée au Centre de Carbochimie de Lille successivement par VALADON, GUILLON, DELATTRE et MOREAUX, est celle de l'oxydation par l'oxygène ou l'air sous pression en milieu alcalin.

L'oxydation menée dans de telles conditions conduit à la formation d'acides insolubles dans l'eau ou acides humiques, et d'acides solubles dans l'eau. C'est l'optimisation des conditions d'obtention des acides solubles et leur composition que nous avons étudiées. Plus précisément, il s'agissait de vérifier par oxydation dans le réacteur à circulation de gaz, les résultats et conclusions obtenus par DELATTRE par oxydation en autoclave du charbon de Bruay préoxydé, à savoir:

- . la consommation en alcali par gramme de charbon est plus faible pour du charbon préoxydé que pour du charbon non préoxydé.
- . la consommation en oxygène est moins importante pour l'oxydation du Bruay préoxydé.

C H A P I T R E I

PREOXYDATION DU CHARBON

a) APPAREILLAGE

La technique de préoxydation est celle mise au point par DELATTRE (1).

Le réacteur (fig. I et fig. II) est un tube de pyrex muni à sa base d'une plaque frittée en verre supportant le charbon. Le chauffage du réacteur est assuré sur un tiers de sa hauteur à partir de la base par un fil résistant donnant une puissance de 200 Watts environ. L'air préalablement séché est préchauffé par passage dans un four garni de débris de verre. Il traverse ensuite la plaque frittée qui assure une bonne fluidisation. L'air sortant du réacteur est dépoussiéré par le cyclone puis par un filtre à laine de verre. L'eau d'humidité et l'eau formée pendant la préoxydation sont retenues dans un piège.

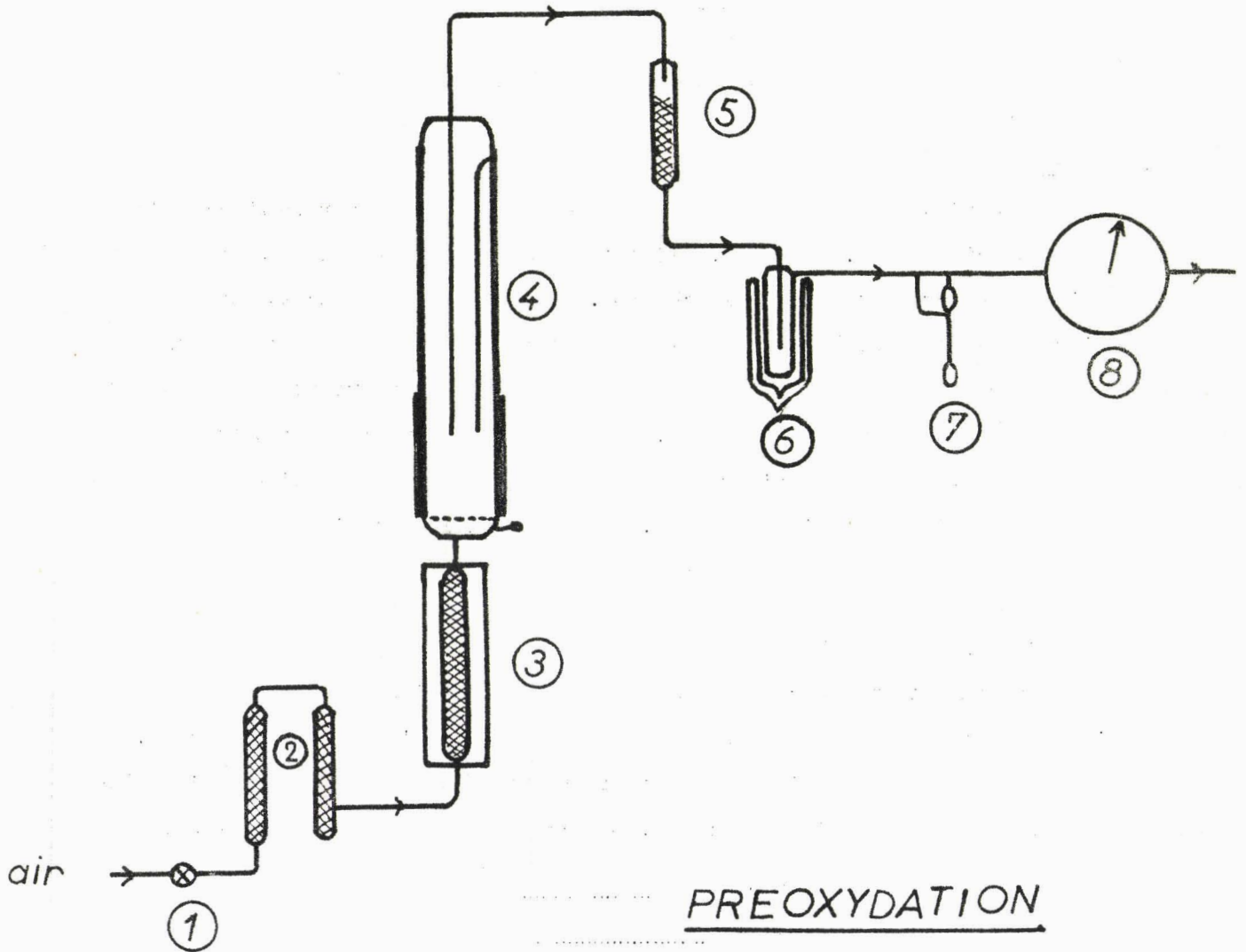
b) CONDITIONS DE LA PREOXYDATION

La préoxydation à sec et à la pression atmosphérique du charbon de Bruay à 8 % d'oxygène, permet d'obtenir un charbon contenant jusqu'à 26/27 % d'oxygène. DELATTRE a optimisé les conditions permettant d'obtenir un charbon à 24 % d'oxygène tel que celui que nous désirions utiliser. Les conditions sont les suivantes :

Poids de charbon	150 gr
Débit d'air	240 l/h
Pression	1 atmosphère
T° du lit fluidisant	230° C
Durée de la préoxydation	50 heures

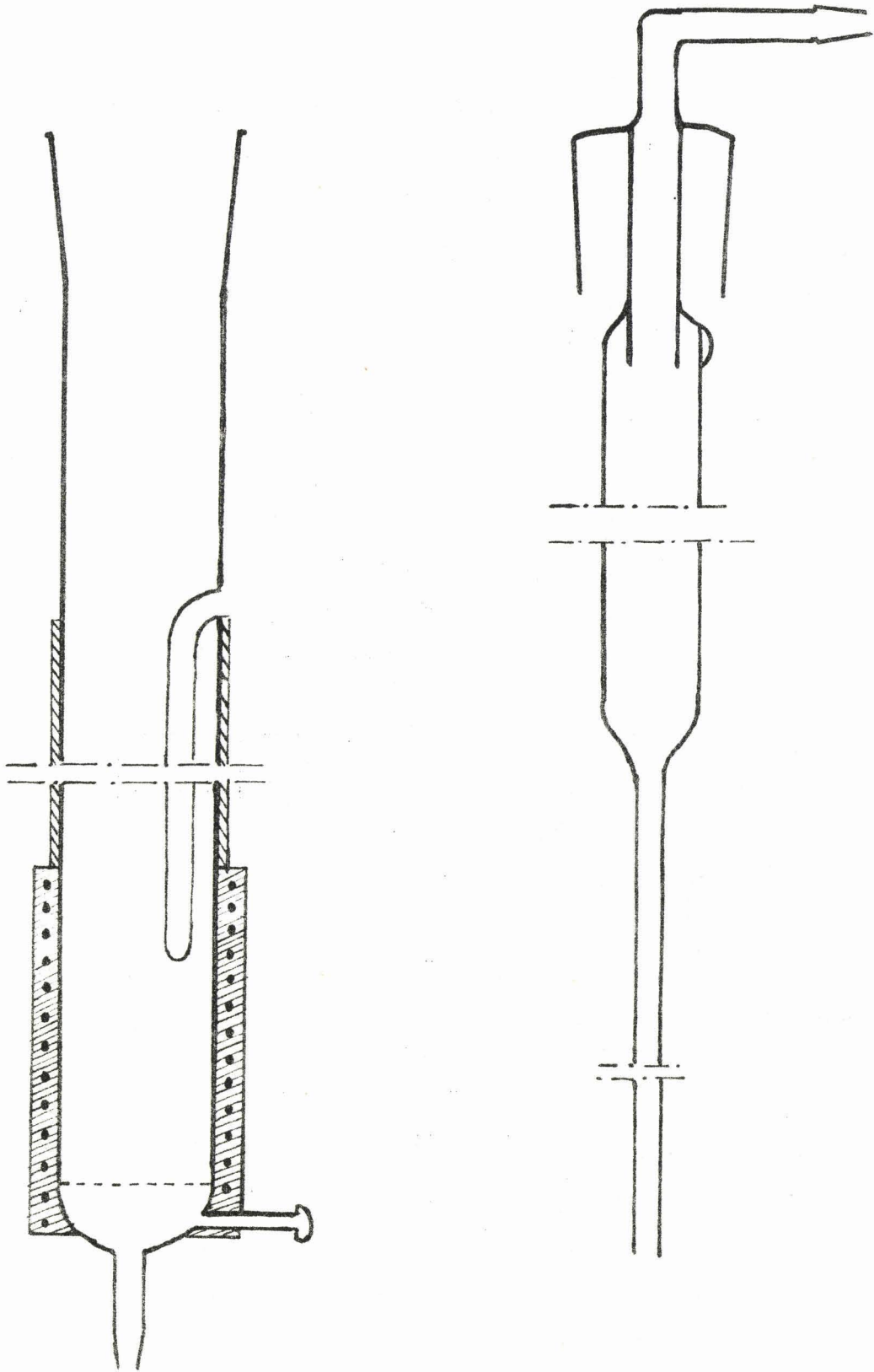
La détermination approximative du % d'oxygène fixé peut être faite par la méthode de solubilisation du charbon préoxydé dans un alcali selon FERRERO et COLL (2). DELATTRE a montré qu'il existait une relation entre le % d'oxygène d'un char-

Figure I



- PREOXYDATION
- | | |
|------------------|--------------------------|
| 1 vanne | 5 piège à laine de verre |
| 2 piège Cl_2Ca | 6 condenseur |
| 3 préchauffage | 7 débitmètre |
| 4 réacteur | 8 compteur |

FIGURE 11



bon et son % de solubilisation dans les alcalis; il a pu ainsi tracer une courbe donnant le % d'oxygène d'un charbon en fonction de son % de solubilisation.

c) RESULTATS

Voici pour les 5 échantillons préoxydés les résultats comparés du % d'oxygène, donnés par l'analyse et par l'extrapolation sur la courbe % d'oxygène = f (% solubilisation).

	1	2	3	4	5
% O Solubilisation	23,4	25,4	25,8	25,2	24,4
Analyse	23,5	24,-	24,6	25,9	23,4

Voici enfin les analyses comparées du charbon de Bruay et du charbon de Bruay préoxydé.

Nous appellerons maintenant pour simplifier l'écriture :

B le charbon de Bruay

BP le charbon de Bruay préoxydé

	B	BP
Matières volatiles ...	37,8 %	39,-- %
Cendres	3,6 %	3,3 %
C	84,3 %	67,4 %
H	5,8 %	2,97 %
O	8,- %	24,-- %
S	0,8 %	0,7 %
N	1,7 %	1,6 %
Humidité		6,7 %

La différence entre ces deux charbons réside surtout dans leur % d'oxygène et dans leur rapport $\frac{O}{C}$.

C'est ce charbon à 24 % d'O que nous avons oxydé ensuite dans le réacteur à circulation de gaz.

C H A P I T R E I I

LE REACTEUR D'OXYDATION - TECHNIQUES - ANALYSES

a) LE REACTEUR

Une description complète du réacteur à circulation de gaz est donnée dans les travaux de GUILLON (3). La figure III montre que c'est un réacteur tubulaire cylindrique A dans lequel l'air pénètre par une extrémité à travers une plaque frittée en Nickel qui assure la bonne diffusion du gaz. Un présaturateur D sature l'air entrant en vapeur d'eau et un barboteur E retient à la sortie le CO₂ formé. Divers manomètres et vannes permettent de régler pression et débit.

b) TECHNIQUES OPERATOIRES

Le charbon et la solution alcaline sont introduits dans le réacteur ainsi que quelques gouttes d'anti-mousse aux silicones. Le réacteur est fermé. Le chauffage est alors branché tandis qu'on opère la montée en pression. Contrairement à GUILLON et MOREAUX (4) qui gonflaient le réacteur par de l'air pendant la période de chauffage, nous gonflons d'abord le réacteur sous azote jusque 10° avant la température désirée puis nous remplaçons l'azote par de l'air.

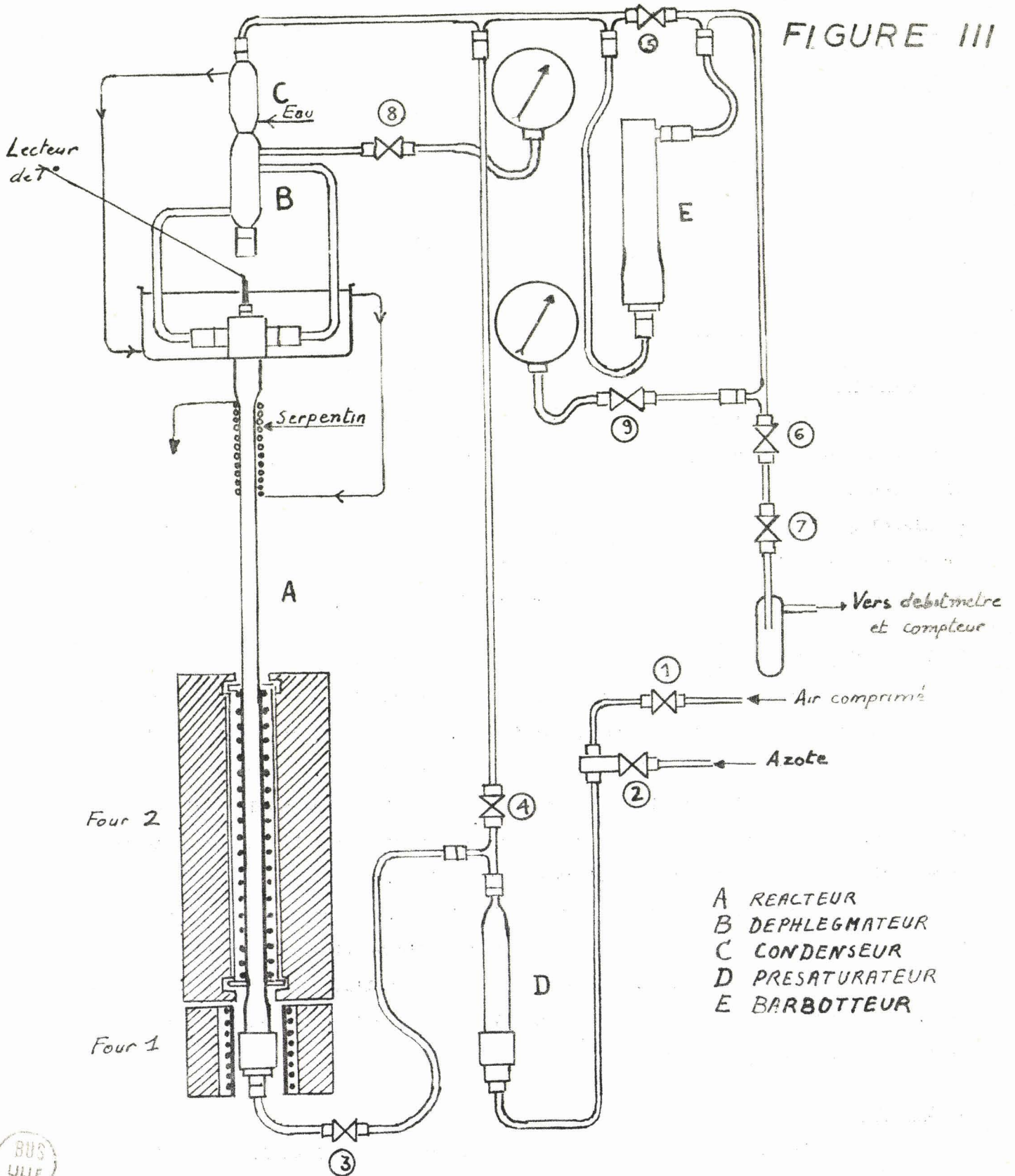
Cette modification légère permettait d'éviter une oxydation du charbon pendant la montée en t° et nous donnait des durées d'oxydation plus exactes.

L'essai terminé, nous coupons le chauffage et l'air est remplacé par l'azote. Après refroidissement la solution alcaline est sortie du réacteur et subit un traitement indiqué dans le tableau I.

c) ANALYSES

Les différentes analyses sont indiquées dans le tableau I. Seule l'analyse chromatographique en phase liquide des acides Benzène polycarboxyliques (B.P.C.) des acides solubles a été, non pas modifiée, mais facilitée par la mise en service d'un

FIGURE III

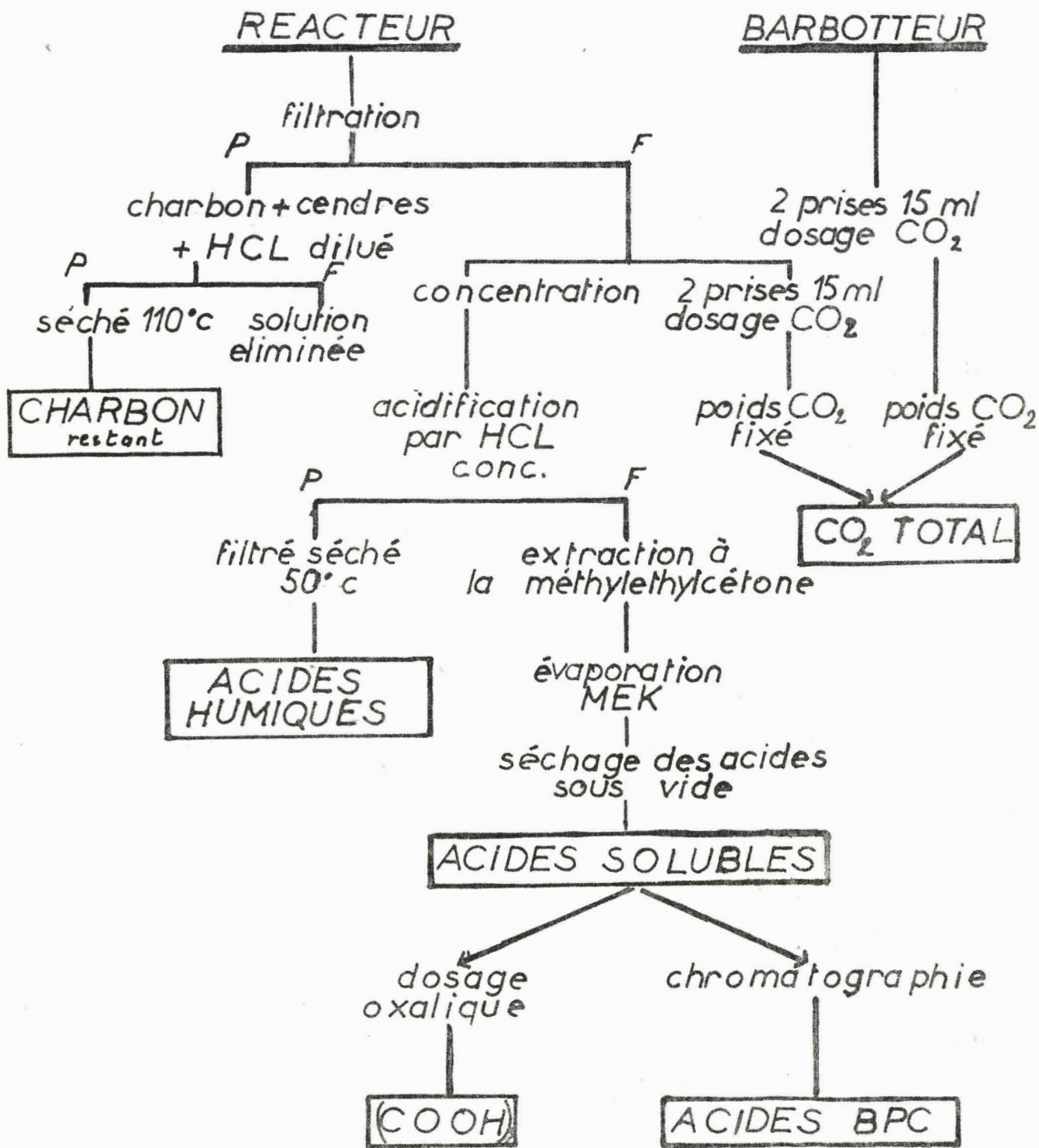


- A REACTEUR
- B DEPHLEGMATEUR
- C CONDENSEUR
- D PRESATURATEUR
- E BARBOTTEUR

REACTEUR A CIRCULATION DE GAZ

BUS LILLE

TABLEAU I



nouvel appareillage.

La méthode d'analyse de VALADON (5) (6) est toujours utilisée. Seule la récupération et la séparation des différentes fractions sont améliorées par l'utilisation d'un spectrophotomètre UVICORD modèle 4301 de L.K.B.

Cet appareil permet l'identification de substance absorbant la lumière ultra violette de longueur d'onde 2 537 Å.

A la sortie de la colonne chromatographique le liquide passe à travers une cellule cylindrique en quartz de 0,1 ml de volume. Le rayonnement de UV de $\lambda = 2\ 537\ \text{Å}$, est absorbé par le liquide de la cellule; la partie non absorbée frappe un tube photo-électrique qui produit un courant amplifié et enregistré. On ne peut mesurer directement que la transmission de la solution et non la quantité de matière absorbante. Cependant le chromatogramme obtenu permet de recueillir avec précision les différentes fractions.

Ces 7 fractions correspondant aux 7 éluants introduits sont passées au spectrophotomètre LERES; on mesure leurs densités optiques à 2 300 Å. La masse de matière absorbée est donnée par la relation

$$Q\ \text{mg} = \frac{D_F \times P}{100\ d\ D_0}$$

D_F - densité optique de chaque fraction à 2300Å

P - poids de chaque fraction

d - densité de l'éluant correspondant

D_0 - densité optique à 2300 Å d'une solution d'acide pur à une concentration de 10 mg/l - 100 $d\ D_0$ est une constante calculée pour chaque éluant.

La figure IV montre la modification apportée tandis que la figure IV bis représente un chromatogramme obtenu.

d) CALCULS

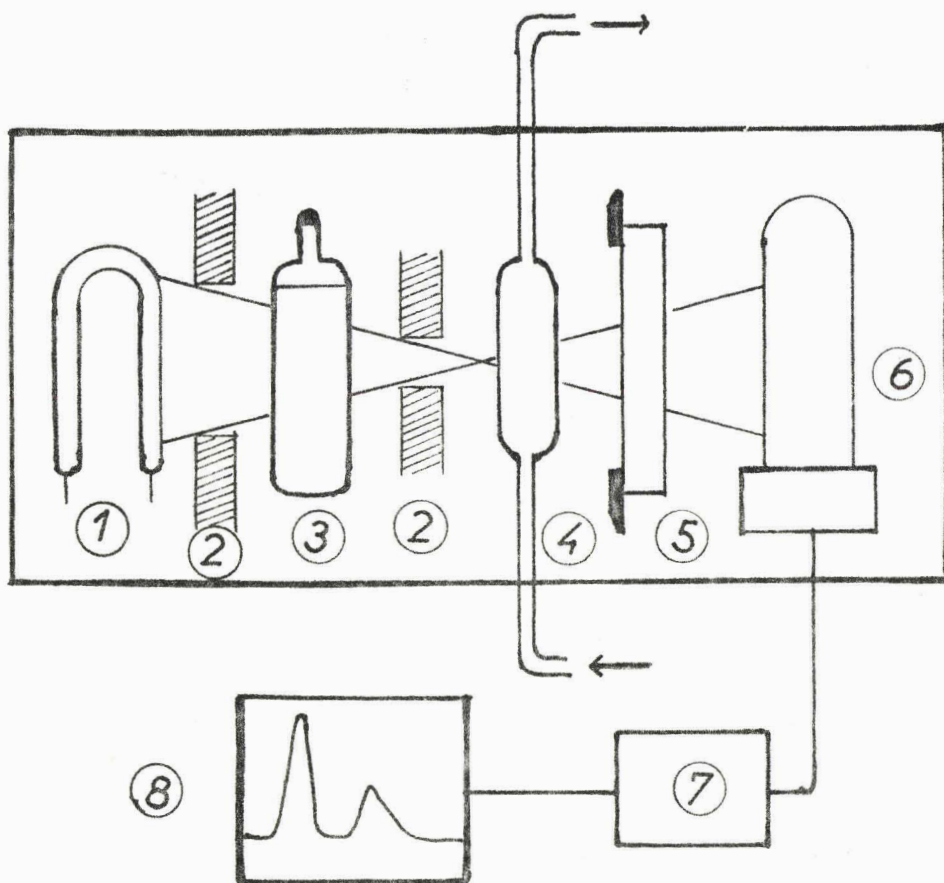
Les rendements sont exprimés en pour cent en poids de C du produit considéré par rapport au C de départ.

p est le poids d'un produit de réaction

Si P le poids de charbon de départ

le rendement en C par rapport à ce produit sera :

FIGURE IV



- 1 lampe à vapeur de mercure
- 2 fentes réglables
- 3 filtre
- 4 cellule
- 5 filtre noir
- 6 tube photoélectrique
- 7 amplificateur
- 8 enregistreur

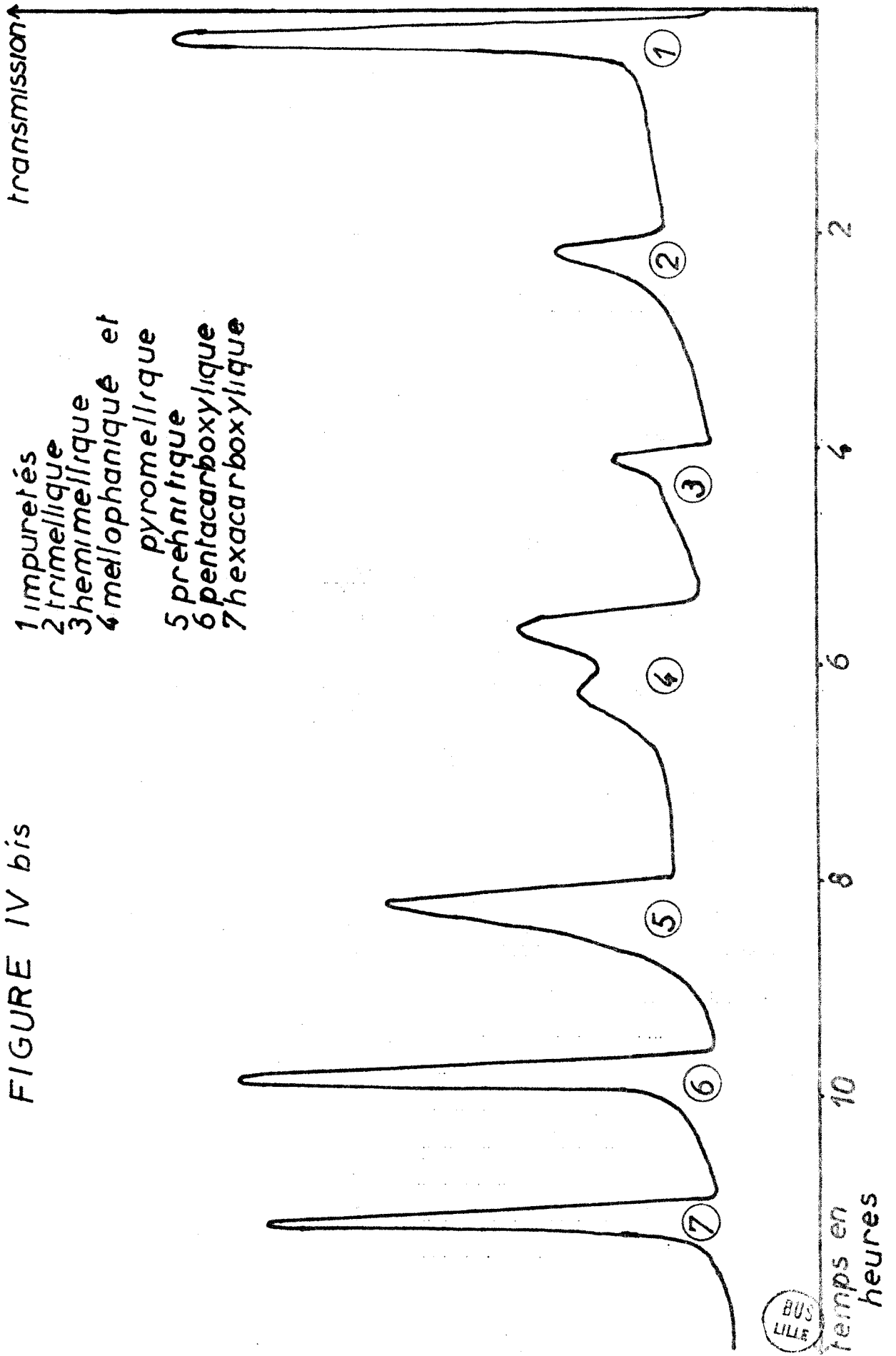
$$R = \frac{p \times \% C}{P \left(100 - (3,3 + 6,7) \right) \times \frac{67,4}{100}} = \frac{p}{P} \times \frac{\% C \times 100}{60,66}$$

avec 3,3 cendres

6,7 d'humidité

FIGURE IV bis

- 1 impuretés
- 2 trimellique
- 3 hemimellirique
- 4 mellophanique et pyromellirique
- 5 prehnitique
- 6 pentacarboxylique
- 7 hexacarboxylique



C H A P I T R E I I I

OXYDATION PAR L'AIR EN MILIEU ALCALIN DU BRUAY PREOXYDE

Rappelons quels étaient les buts de cette étude. Il s'agissait de vérifier les conclusions de DELATRE, c'est-à-dire :

- . que la consommation en alcali par gramme de charbon est plus faible pour du Bruay préoxydé que pour du Bruay.
- . que la consommation en oxygène est également moins importante.

De nombreuses variables régissent le rendement en acides solubles. Ce sont : l'alcalinité de la solution, le rapport $\frac{\text{alcali}}{\text{charbon}}$, la pression partielle d'oxygène, la pression totale d'air, le débit d'air, la t° d'oxydation, la durée d'oxydation...

Tenant compte de l'étude réalisée par MOREAUX (4) pour le charbon de Bruay dans le réacteur à circulation de gaz, nous avons sélectionné et étudié les variables dont l'influence est prépondérante, c'est-à-dire :

- . le rapport pondéral $\frac{\text{alcali}}{\text{charbon}}$
- . l'alcalinité du milieu réactionnel
- . la t° d'oxydation
- . la durée d'oxydation

a) INFLUENCE DU RAPPORT $\frac{\text{alcali}}{\text{charbon}}$ A CONCENTRATION D'ALCALI CONSTANTE

1 . Conditions opératoires

charbon	poids variable
volume de solution alcaline	200cm ³
normalité de K ₂ CO ₃	3N
température	260° C
pression totale d'air	80 kg/cm ²
débit d'air	200 l/h
durée d'oxydation	2 h à 260° C

2 . Résultats

Nous obtenons un maximum de rendement (fig. V) en acides solubles pour un rapport $\frac{\text{alcali}}{\text{charbon}}$ voisin de 4, c'est-à-dire en fait très peu différent du rapport trouvé par MOREAUX pour le charbon de Bruay (tableau II).

Ce rendement diminue fortement quand le rapport $\frac{\text{alcali}}{\text{charbon}}$ diminue, c'est-à-dire quand le poids de charbon augmente. Pour l'essai 31, rapport 2, le poids de charbon est de 20,7 g; l'étape de solubilisation du charbon est longue et une grande partie n'est pas solubilisée après 2 heures de réaction.

Pour des rapports élevés la solubilisation est rapide et complète, les acides humiques disparaissent, les acides solubles se dégradent facilement, le rendement en acides solubles diminue.

3 . Analyses

Dosages oxaliques

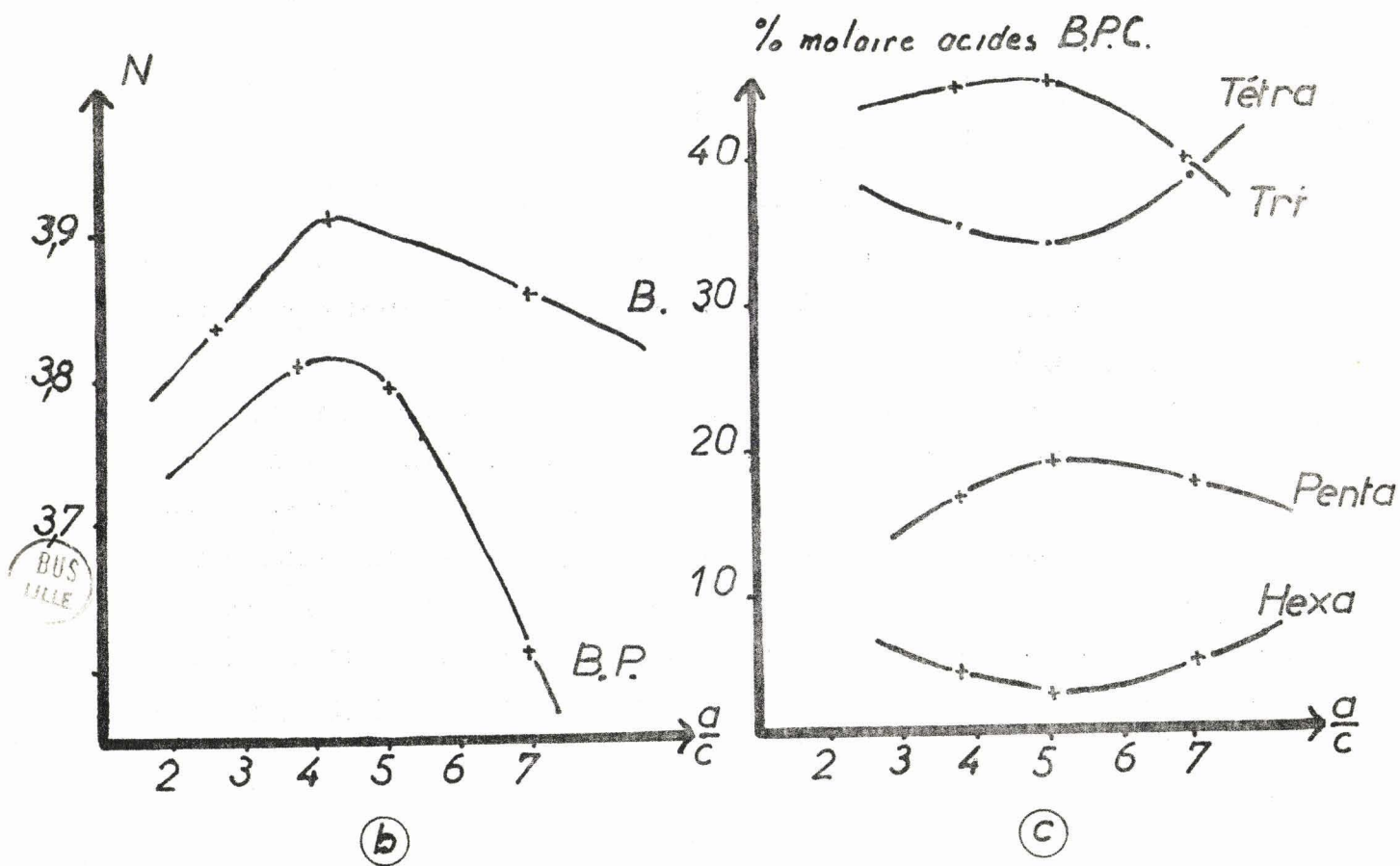
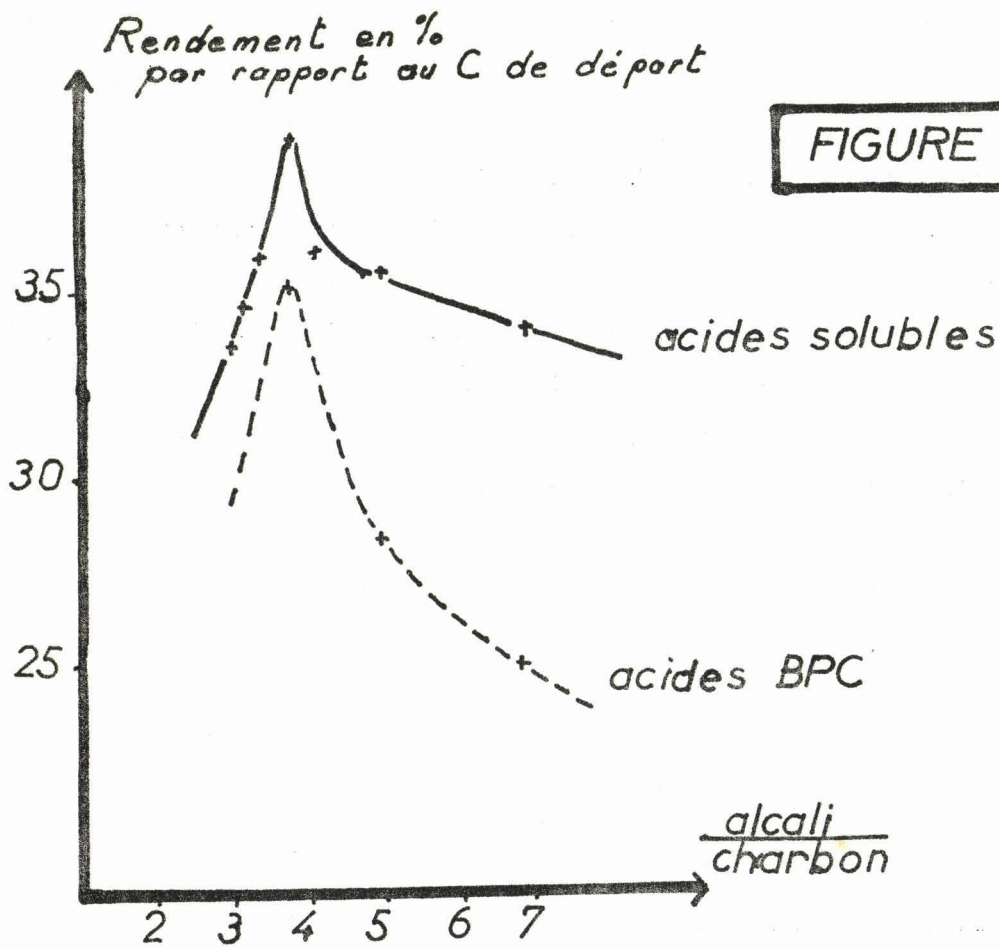
Nous n'avons effectué que 4 dosages dont les résultats sont donnés ci-dessous :

Rapport	$\frac{\text{Alcali}}{\text{Charbon}}$	% (COO H) ₂
5,--		1,5
4,14		1,1
3,76		1,-
3,-		0,4

Il y a donc très peu d'acide oxalique et pour le rapport élevé où l'alcali est en excès par rapport au charbon on favorise la formation d'acide oxalique.

Acides solubles


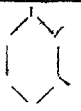
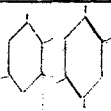
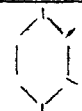
L'analyse détaillée est donnée dans le tableau III. Dans ce tableau nous indiquons le % molaire relatif des différents acides B.P.C. c'est-à-dire le % en moles ramené à 100 %. La colonne "Bilan poids" indique le % en poids d'acides recueillis lors de la chromatographie, en phase liquide. C'est ce bilan poids qui nous permet de calculer le % de C en acides B.P.C. à partir du % de C en acides solubles. On remarquera pour ces 3 essais, mais aussi dans la majorité des essais suivants, que le bilan poids des acides recueillis est toujours très largement in-



T A B L E A U I I

N° de l'essai	Alcali Charbon	% C en acides humiques	% C en charbon restant	% C en CO ₂	Poids en gr. acides solubles	% C en acides solubles	% C en B.P.C.	Coloration	Bilan C
126	6,9	0	0,1	54,-	2,9	34,-	24,8	marron foncé	88,1
29	5,-	0	2,3	53,-	4,15	35,5	28,4	marron clair	90,8
38	4,14	0	1,6	50,5	5,1	36,-			88,1
43	3,76	0	1,8	55,-	6,02	39,-	35,2	jaune foncé	95,8
40	3,44	0	1,6	50,-	6,—	35,4		jaune clair	87,-
42	3,18	0	1,1	58,2	6,36	34,6		jaune foncé	93,9
30	3,-	0	1,5	57,6	6,57	33,6			92,7
31	2,-	0	19,8	55,-	4,45	15,2		marron foncé	90,-

T A B L E A U I I I

N° de l'essai	Alcali Charbon			TRI			Tetra	Penta	Hexa	Bilan poids %	N
125	6,9	23,4	16,2	39,6	26,7	11,7	38,4	17,-	5,-	73	3,609
32	5,-	21,-	24,-	45,-	18,8	14,8	33,6	18,7	2,7	80	3,791
66	3,76	23,1	21,4	44,5	24,4	10,5	34,9	16,3	4,3	90	3,804



férieur à 100 %. C'est pourquoi nous ne pouvons plus considérer que les acides solubles sont composés presque en totalité d'acides B.P.C.

La figure Vb montre la variation du nombre moyen de carboxyles N défini par la formule $C_6 H(6 - N) COO H_N$.

La courbe supérieure montre la variation de N pour l'étude du Bruay et la courbe inférieure celle de N dans le cas du Bruay préoxydé. Dans les 2 cas, la valeur maximum de N est pour un rapport voisin de 4. Seule la valeur du maximum change. On peut dire d'ailleurs en général que nous trouvons des valeurs de N toujours plus faibles que celles trouvées par DELATTRE en autoclave ou celles de MOREAUX dans le réacteur à circulation de gaz.

La figure Vc montre les variations relatives des divers acides dosés. Les variations pour un même acide sont en général assez faibles et à la limite de la précision des mesures. Nous voyons que la chromatographie en phase liquide donne une analyse des acides B.P.C. suivante :

70 à 80 % Tri et Tetra

15 à 20 % Penta

5 % Hexa

b) INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE L'ALCALI

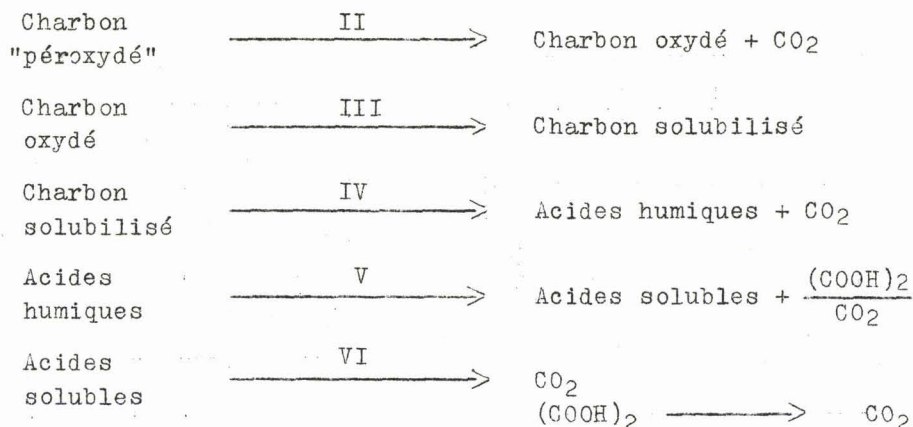
1. Conditions opératoires

charbon 11 g
 volume solution alcaline 200 cc
 normalité $K_2 CO_3$ variable
 température 260° C
 pression totale d'air 80 kg/cm²
 débit d'air 200 l/h
 durée 2 h à 260° C

2. Résultats

Nous voudrions rappeler ici le mécanisme de la dégradation du charbon tel que MOREAUX l'a donné.





On peut considérer que dans notre cas les deux premières étapes sont supprimées car :

- . d'une part ces 2 étapes très exothermiques qui se traduisaient par un échauffement considérable du réacteur obligeant parfois à couper tout chauffage ne se manifestent plus dans le cas du B.P. par ce même échauffement.
- . d'autre part le B.P. a subi lors de la préoxydation la fixation d'oxygène, c'est-à-dire en fait ce que traduisent les étapes I et II. On sait aussi que contrairement au Bruay, le Bruay préoxydé est très soluble dans les alcalis.

Nous pouvons donc admettre comme première étape de la réaction, la solubilisation du charbon, les étapes suivantes restant les mêmes.

Le tableau IV montre que le maximum du rendement en acides solubles est atteint pour K₂ CO₃ 3N .

C'est une valeur identique à celle trouvée dans le cas de l'oxydation du Bruay, mais assez différente de celle trouvée par DELATTRE pour l'oxydation du Bruay préoxydé en autoclave qui était de 7 N. Nous savons que cela provient dans le réacteur de l'élimination continuelle du CO₂ formé alors que dans l'autoclave la quantité d'alcali nécessaire pour fixer le CO₂ doit être plus grande.

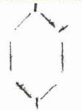



Dans tous les cas la vitesse de solubilisation paraît grande car nous ne trouvons pratiquement pas d'acides humiques. Seule la vitesse de l'étape VI - décomposition des acides solubles en CO₂ - semble augmenter avec la normalité de la solution.

1953
LITE

T A B L E A U IV

N° de l'essai	Alcali	% C en acides humiques	% C en charbon restant	% C en CO ₂	Poids en gr. acides solubles	% C en acides solubles	% C en B.P.C.	Coloration	Bilan C
47	N	0,1	2,4	56,-	5,04	32,3	27,8	marron foncé	91,-
44	2 N	0	1,-	56,-	5,6	35,9	31,6	↓	93,-
43	3 N	0	1,8	59,5	6,02	38,6	34,7	↓	95,4
51	4 N	0	1,4	53,-	5,22	33,3	28,8	ocre jaune	87,7
79	5 N	0	1,6	50,-	5,07	32,5		↓	84,1
74	6 N	0	1,3	57,-	4,97	31,8	28,-	jaune clair	90,1

T A B L E A U V

N° de l'essai	Alcali			TRI			Tetra	Penta	Hexa	Bilan poids %	N
61	N	24,6	14,2	38,8	27,-	9,-	36,5	18,8	5,9	86,-	3,918
64	2 N	24,6	17,5	42,1	28,3	9,5	37,8	16,4	3,7	88,-	3,817
66	3 N	23,1	21,4	44,5	21,4	10,5	34,9	16,3	4,3	89,9	3,804
70	4 N	14,8	25,4	40,2	25,4	12,-	37,4	18,8	3,6	86,4	3,858
119	6 N	15,8	16,3	32,1	26,3	12,5	38,8	22,4	6,7	88,1	4,037

3 . AnalysesDosages oxaliques

Ils sont portés dans le tableau suivant :

Normalité de la solution	% (COOH) ₂
N	1,6
2 N	1,1
3 N	1,-
4 N	0,3
5 N	0,2

Le % d'acide oxalique est toujours très faible et diminue avec la normalité de la solution. Ceci est tout à fait contraire aux résultats obtenus par MOREAUX et DELATTRE pour qui, le % d'acide oxalique augmentait avec l'alcalinité du milieu; DELATTRE ayant même montré (7) que la dégradation oxydante des acides B.P.C. en présence d'alcali en excès favorise la formation d'acide oxalique.

Acides solubles

Les résultats de l'analyse chromatographique sont donnés par le tableau V. La figure VIb représente la variation de N avec la concentration de l'alcali tandis que la figure VIa donne les variations relatives des divers acides B.P.C. dosés.

Nous voyons que les acides B.P.C. sont à peu près toujours dans les mêmes rapports. Le bilan poids de récupération des acides B.P.C. est voisin de 88 % tandis que N passe par un minimum pour K₂ CO₃ 3N. L'étude de N pour le charbon de Bruay montre un maximum.

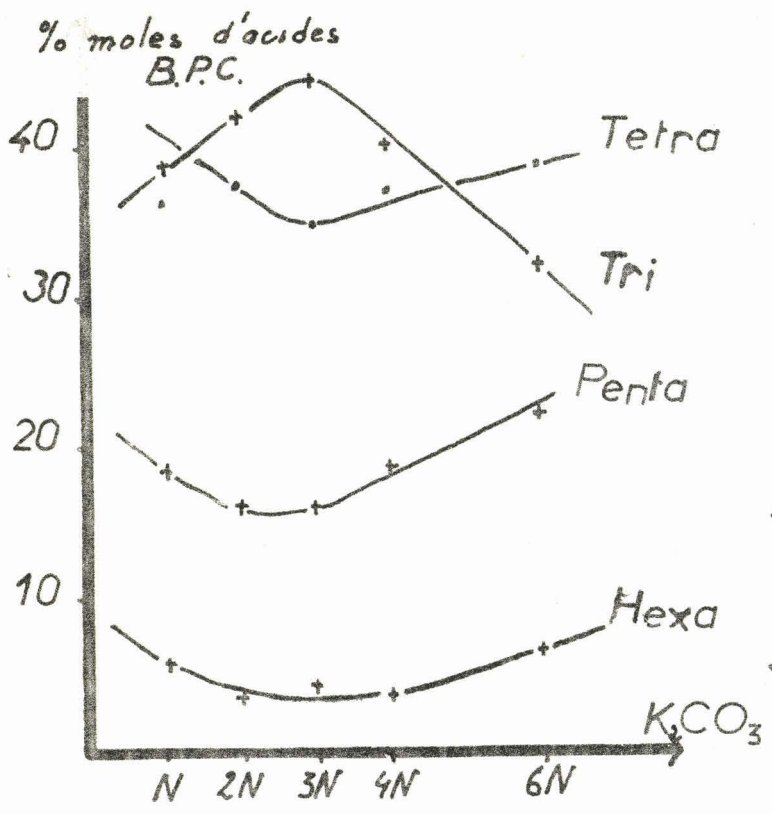
Il est assez remarquable de constater que beaucoup de résultats de cette étude différent de l'étude faite sur le Bruay. Il ne nous est pourtant pas possible d'expliquer ces différences.

c) INFLUENCE DE LA DUREE DE REACTION1 . Conditions opératoires

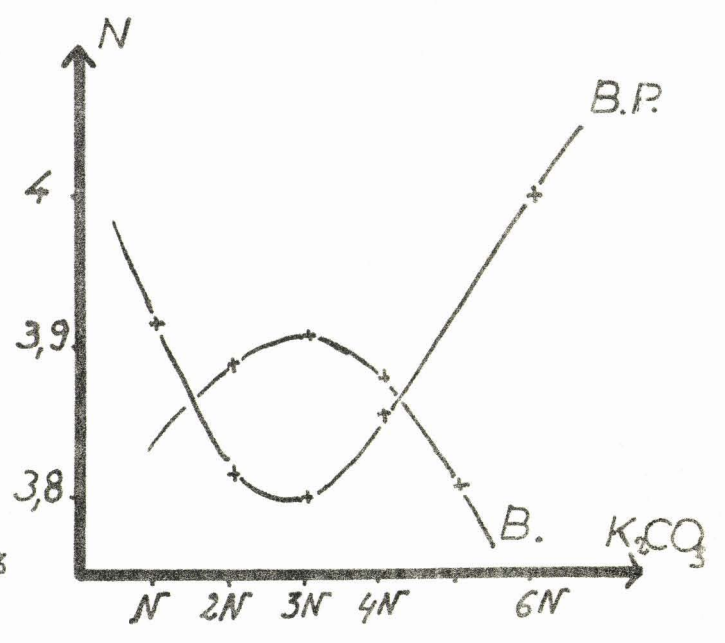
Charbon 11 g

Volume de solution alcaline 200 cc

FIGURE VI



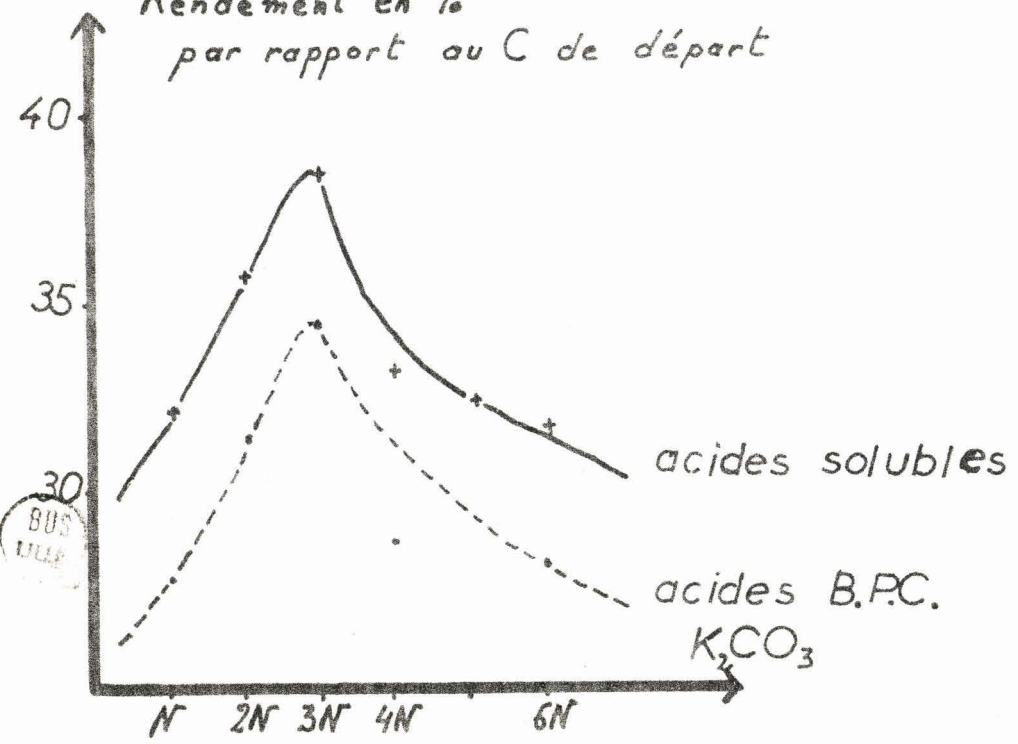
(a)



(b)

(c)

Rendement en %
par rapport au C de départ



BUS
VILLE

Normalité $K_2 CO_3$	3 N
Température d'oxydation	260° C
Pression totale d'air	30 kg/cm ²
Débit d'air	200 l/h
Durée d'oxydation	<u>variable</u>

2 . Résultats

Le tableau VI donne les résultats pour des durées d'oxydation de 15 minutes à 6 heures. Nous voyons que le maximum de rendement en acides solubles correspond à une durée d'oxydation de 45 minutes (Fig. VIIb). Nous pouvons voir que pour cette valeur du maximum il reste assez peu de charbon non solubilisé et assez peu d'acides humiques. Encore faut-il remarquer que le % de charbon non solubilisé ne correspond pas toujours à celui qu'il devrait être; en effet, nous avons remarqué que pour tous les essais, le charbon non solubilisé se retrouvait sur la partie supérieure de la canne à couple du réacteur, c'est-à-dire hors de la solution alcaline. Il est bien évident que le charbon qui se fixe à cet endroit dès le début de la réaction n'est pas oxydé ensuite. Ceci étant posé, si nous considérons les faibles valeurs en charbon "restant" et en acides humiques des essais 53 et 72 nous pouvons conclure que l'étape de solubilisation III du charbon est rapide. Ce sont les étapes suivantes IV, V et VI, qui ont des vitesses variant avec les conditions de réaction.

Nous voyons également que la quantité de CO_2 croît rapidement de 15 minutes à 45 minutes (fig. VIIa) puis plus lentement ensuite. Cette sorte de cassure dans la courbe % C en $CO_2 = f(\text{temps})$ a déjà été observée par DELATTRE (6) lors de l'étude de l'oxydation du Bruay préoxydé en autoclave. Cependant, il ne s'y rattache pas les mêmes phénomènes, c'est-à-dire disparition de l'acide oxalique et maximum de N.

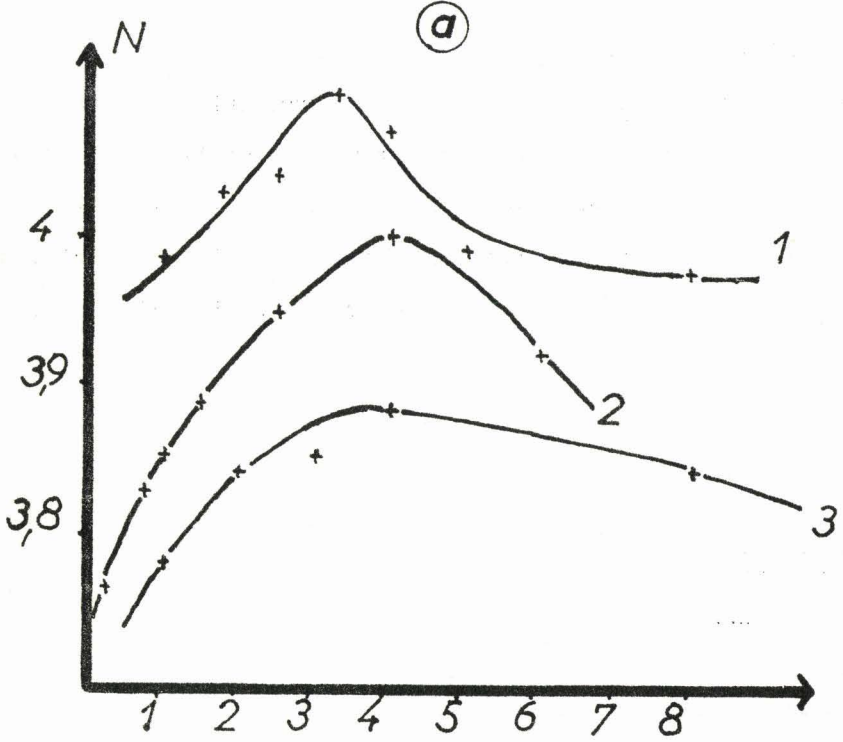
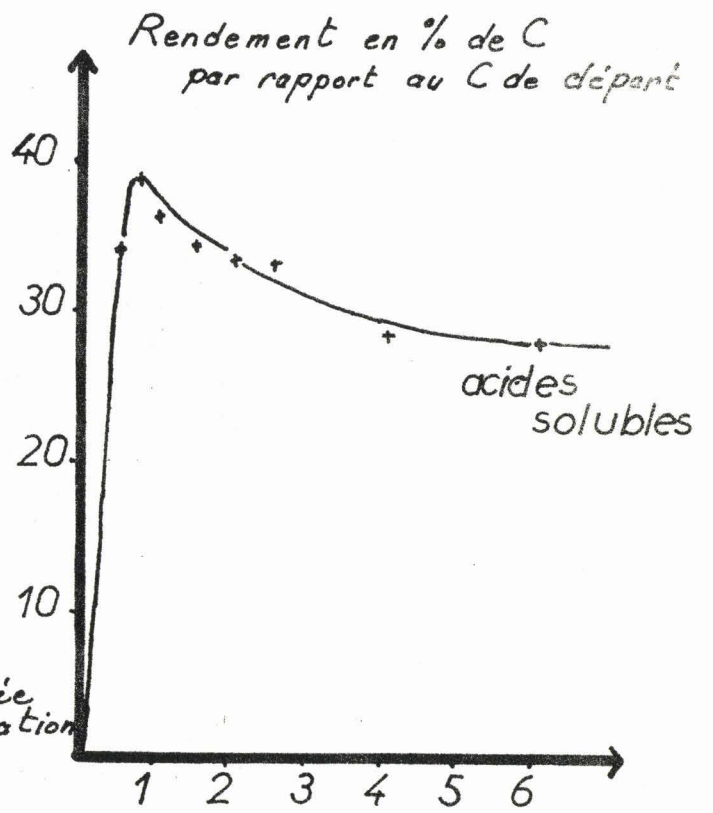
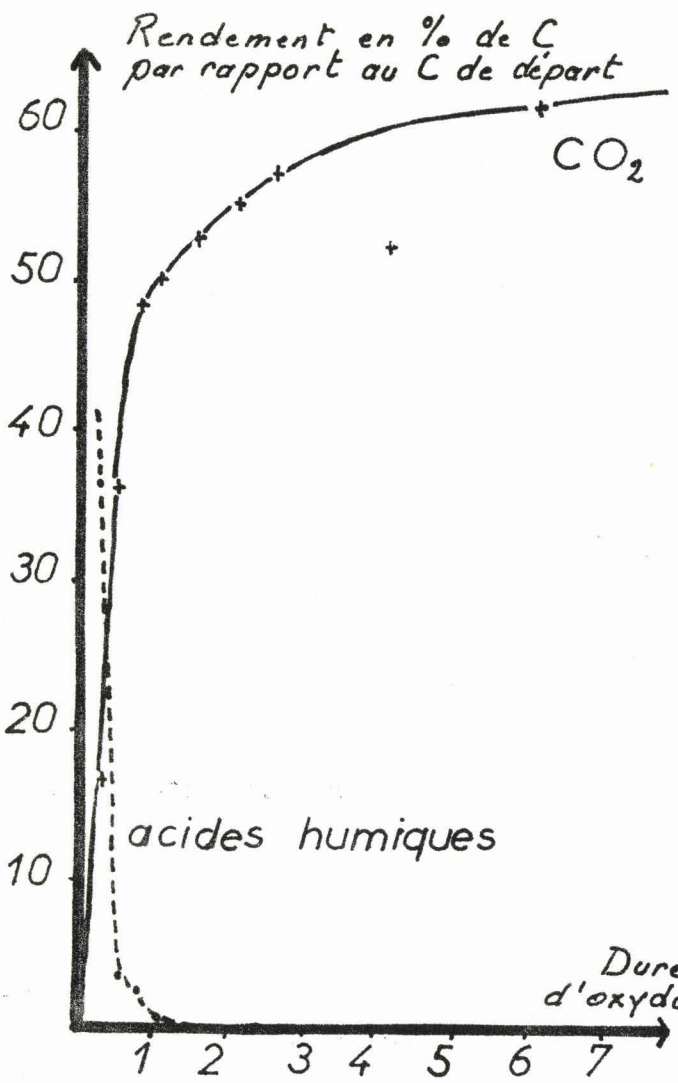
Le maximum de rendement en acides solubles était situé par DELATTRE pour une durée d'oxydation inférieure à une heure. Pour le charbon de Bruay non préoxydé, MOREAUX obtenait un rendement maximum au bout de deux heures. C'est surtout sur la durée d'oxydation et par conséquent sur la quantité d'oxygène nécessaire qu'existe la plus grande différence entre l'oxydation du Bruay et celle du Bruay préoxydé. Cependant, la valeur du rendement maximum reste à peu près la même dans les deux cas 38 à 39 % par rapport au carbone de départ, c'est-à-dire 52 % en poids par rapport au poids de charbon oxydé.



T A B L E A U VI

N° de l'essai	Durée oxydation en h.	% C en acides humiques	% C en charbon restant	% C en CO ₂	Poids en gr. acides solubles	% C en acides solubles	% C en acides B.P.C.	Coloration	Bilan C
52	1/4 h	36,6	34,6	16,6				Noir	
53	1/2 h	3,5	1,7	37,2	5,32	34,2		Marron foncé	86,6
72	3/4 h	2,7	2,6	48,2	6,--	38,6	32,8	Rouge foncé	92,1
68	1 h	0,7	0,6	50,-	5,7	36,-	31,6	Marron clair	87,3
59	1 h 30	0	1,2	52,7	5,3	34,-	31,7	Jaune foncé	87,9
71	2 h	0	0,9	55,-	5,26	33,6		↓	90,-
62	2 h 30	0	0,9	57,-	5,17	33,2	28,7		91,-
63	4 h	0	0,8	52,-	4,4	28,3	22,8	Jaune clair	81,-
120	6 h	0	0,4	61,5	4,3	28,-	23,3	Jaune pâle	90,-

FIGURE VII



3 . AnalysesDosages oxaliques

Ils sont donnés dans le tableau suivant :

Durée de l'oxydation	% (COOH) ₂
15'	0,2
45'	1,9
1 h	0,6
1 h 30	0,5
2 h	0,6
2 h 30	1,3
4 h	1,4

Le pourcentage en acide oxalique passe par un minimum puis croît avec le temps, c'est-à-dire avec la dégradation des acides solubles.

Acides solubles

Le tableau VII donne les résultats.

Le nombre moyen de carboxyles N passe par un maximum égal à 4 pour une durée d'oxydation de 4 heures. La figure VIIc montre les variations de N avec le temps d'oxydation.

- 1) pour le Bruay préoxydé, oxydé en autoclave
- 2) pour le Bruay préoxydé, oxydé dans le réacteur à circulation de gaz
- 3) pour le Bruay non préoxydé, oxydé dans le réacteur à circulation de gaz.



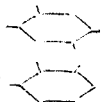

Les acides les moins dégradés sont ceux au nombre de carboxyles le moins élevé. La dégradation se ferait donc surtout au début aux dépens des acides inférieurs d'où augmentation de N puis ensuite aux dépens des acides supérieurs, d'où diminution de N.

d) INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE REACTION1 . Conditions opératoires

Charbon 11 g

Volume de solution alcaline 200cc

T A B L E A U VII

N° de l'essai	Durée oxydation en h.			TRI			Tetra	Penta	Hexa	Bilan poids %	N
73	1/4 h	30,2	21,2	51,4	14,8	9,5	24,3	20,5	3,8	75,5	3,767
76	3/4 h	22,1	22,9	45,-	23,1	8,4	31,5	18,7	4,8	85,1	3,833
95	1 h	19,3	19,7	39,-	24,6	16,-	40,6	16,3	4,1	87,8	3,855
90	1 h 30	21,8	18,1	39,9	22,8	13,4	36,2	19,5	4,5	93,4	3,890
94	2 h 30	18,9	17,-	35,9	27,9	10,6	38,5	20,4	5,2	86,4	3,949
109	4 H	21,-	11,9	32,9	26,4	13,7	40,1	21,1	5,9	80,6	4,-----
122	6 h	20,3	15,4	35,7	29,1	11,8	40,9	18,8	4,6	83,4	3,923



Normalité du $K_2 CO_3$	3 N
Pression totale d'air	80 kg/cm ²
Débit d'air	200 l/h
Durée de l'oxydation	1 h
<u>Température variable</u>	

2 . Résultats

Ils sont consignés dans le tableau VIII.

Nous pouvons voir que les pourcentages d'acides solubles et d'acides humiques diminuent avec la température tout au moins dans la limite des t° étudiées.

Les figures VIIIa et VIIIb montrent ces différentes variations. Si les acides humiques disparaissent rapidement quand la t° augmente par contre les vitesses de formation et de décomposition des acides solubles sont assez lentes.

Les acides solubles obtenus à 240° C sont noirs, visqueux, difficiles à sécher. Leur couleur varie du noir à 240° C au jaune clair à 290° C.

L'étude chromatographique de ces acides n'a pas été entreprise car nous nous sommes aperçus que l'oxydation réalisée à des t° différentes était aussi réalisée à des pressions partielles d'oxygène différentes. En effet, la tension de vapeur de la solution de $CO_2 K_3$ varie fortement avec la température. La variation de cette tension de vapeur entraîne une variation de la pression partielle d'oxygène de l'air car nous avons :

$$PO_2 = (P-p') \frac{21}{100}$$

où PO_2 est la pression partielle d'oxygène à une t° donnée

P la pression totale d'air

p' la tension de vapeur de la solution de $CO_2 K_3$ à la même t°.

MOREAUX ayant montré que l'influence de la pression partielle d'oxygène est grande, nous avons repris nos essais en fonction de la t° en faisant varier la pression totale d'air de façon à conserver une pression partielle d'oxygène constante.

3 . Conditions opératoires

Charbon	11 g
Volume de solution alcaline	200cc
Normalité de $K_2 CO_3$	3 N

T A B L E A U VIII

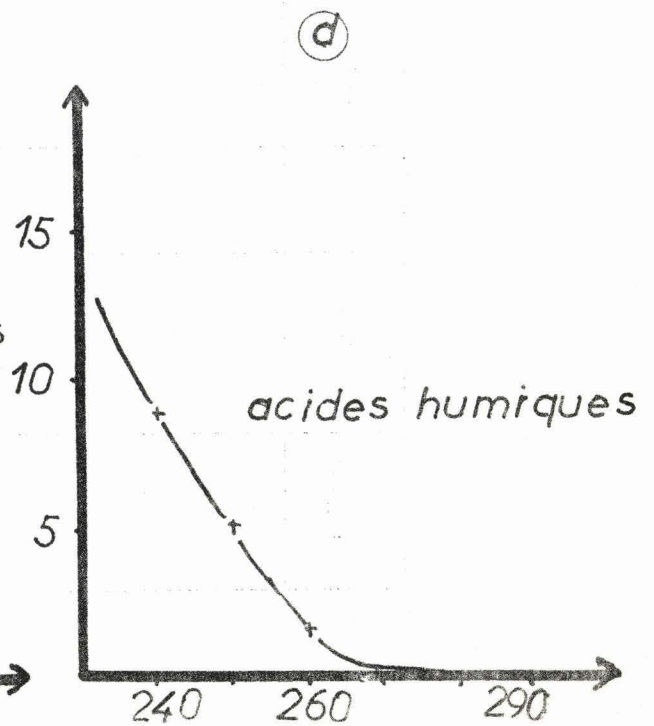
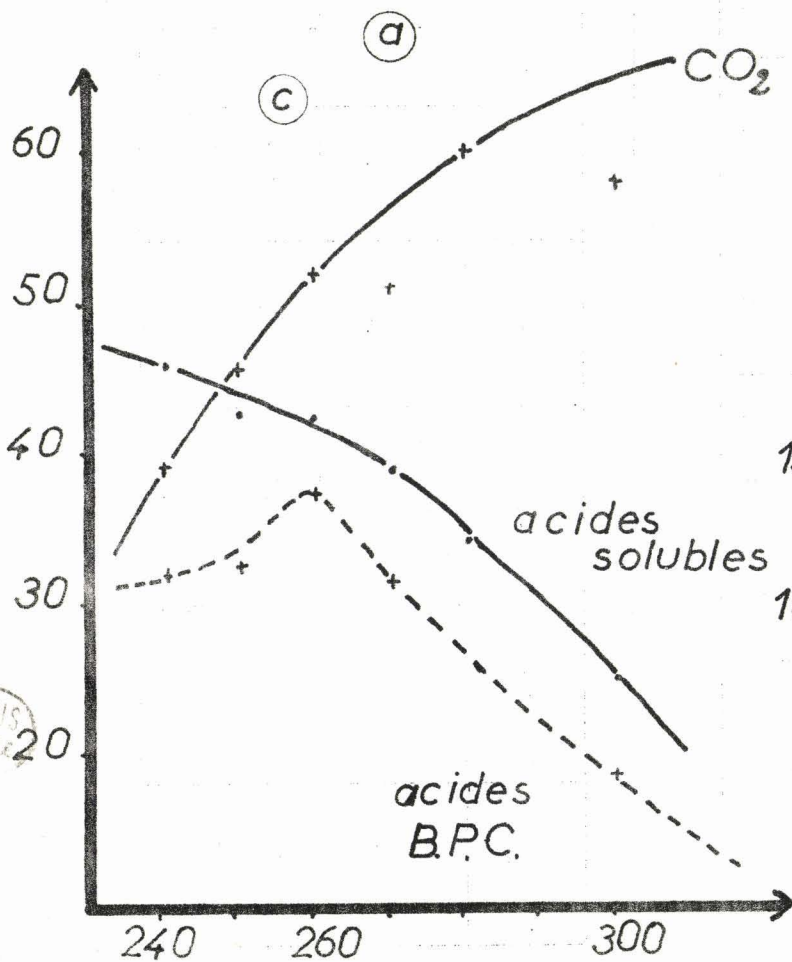
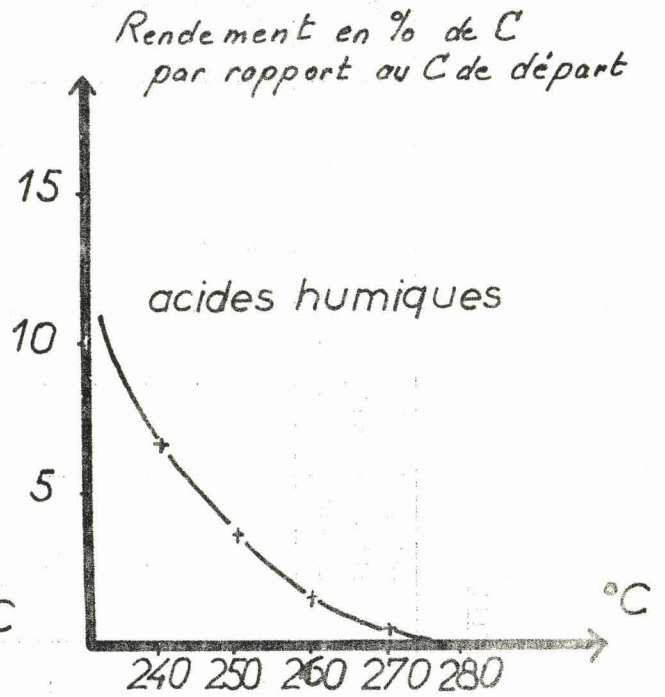
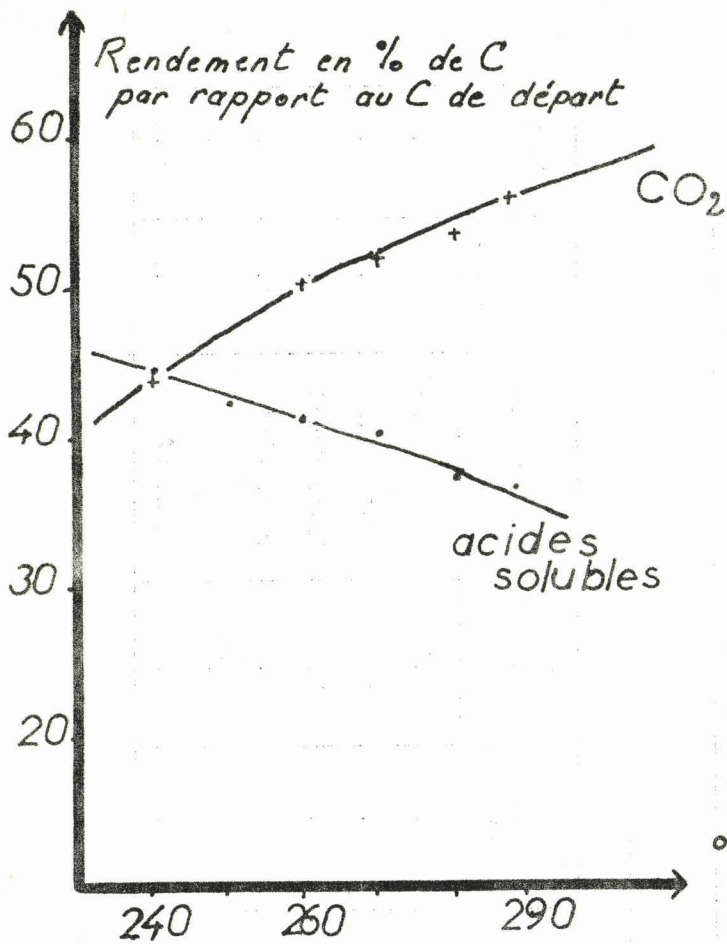
N° de l'essai	T° oxydation °C	PO ₂	% C en acides humiques	% C en charbon restant	% C en CO ₂	Poids acides solubles	% C en acides solubles	Coloration	Bilan C
80	240	10,-	6,7	0,3	43,5	6,05	43,7	marron noir	94,2
81	250	9,15	3,7	1,-	44,5	5,8	42,-	marron foncé	91,2
86	260	8,-	1,5	1,-	50,-	5,7	41,-	↓	93,5
83	270	5,7	0,5	0,6	51,5	5,5	40,-		92,6
84	280	3,2	0	0,9	53,-	5,15	37,-		90,9
85	290	2,4	0	0,3	55,5	5,-	36,5	jaune clair	92,3

T A B L E A U IX

N° de l'essai	T° oxydation °C	Pression tot. d'air Kg/cm ²	% C en acides humiques	% C en CO ₂	% C en charbon restant	% C en acides solubles	Poids acides solubles	Coloration	% C acides B.P.C.	Bilan C
93	240	67,1	8,75	39,-	3,6	46,-	6,15	marron foncé	32,5	97,4
88	250	72,5	5,-	45,3	1,8	42,6	5,7	brun clair	32,7	94,7
96	260	80,-	1,5	50,-	1,-	42,6	5,7	jaune foncé	37,3	95,1
92	270	88,4	0	51,-	2,2	39,3	5,25	jaune clair	31,6	92,5
91	280	100,9	0	60,-	0,5	34,3	4,57	↓		94,8
89	300	112,-	0	58,-	1,5	25,-	3,34		jaune pâle	18,8



FIGURE VIII



BUS
LILLE

Pression totale d'air Variable
 Pression partielle d'oxygène Constante
 Débit d'air 200 l/h
 Durée de l'oxydation 1 h
T° d'oxydation variable

4 . Résultats

Ils sont donnés dans le tableau IX.

Le rendement en acides solubles et en acides humiques diminue rapidement avec la t° fig VIIIc et VIIIId.

Cependant, le rendement en acides B.P.C. calculé à partir du Bilan pondéral de récupération des acides solubles à la chromatographie passe par un maximum pour une t° de 260°C. La coloration des acides passe du marron foncé au jaune très pâle à 300°C.

5 . Analyses

Acide oxalique

T°	% (COOH) ₂
240	3,2
250	0,9
260	0,4
270	0,15
280	0,1
300	0,8

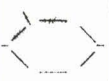
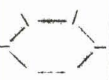
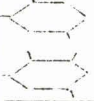

L'acide oxalique disparaît quand la t° augmente par décomposition en CO₂.

Acides solubles

Le tableau X donne les variations du % molaire des acides B.P.C. Nous voyons que la variation des acides penta et hexa est assez faible, on peut en déduire que la décarboxylation des sels de Potassium des acides n'est pas importante en dessous de 300°C.

Le nombre moyen de carboxyle augmente jusque 260°C, puis tend vers une relative stabilité. La coloration des acides solubles est liée au nombre de carbo-

T A B L E A U X

N° de l'essai	T° oxydation °C			TRI			Tetra	Penta	Héxa	Bilan poids %	N
102	240	20,2	24,-	44,2	26,4	14,6	41,-	10,9	3,9	70,5	3,745
106	250	19,3	21,5	40,8	25,5	13,8	39,3	13,8	5,-	76,5	3,841
95	260	19,3	19,7	39,-	24,6	16,-	40,6	16,3	4,1	87,8	3,855
99	270	21,1	17,-	38,1	25,1	16,-	42,6	16,4	4,4	80,7	3,871
97	300	20,1	14,1	34,8	32,1	12,9	45,4	16,4	4,-	75,1	3,902

xyles. Nous avons remarqué en effet qu'à des acides de couleurs claires, correspondent toujours des nombres de carboxyles élevés. De même nous avons également remarqué que pour des essais identiques, la coloration des acides obtenus à partir du charbon de Bruay préoxydé est moindre que celle des acides obtenus à partir du Bruay.

Une méthode analytique plus précise que la chromatographie en phase liquide permettrait de vérifier si la coloration est liée à la présence de produits plus lourds que les B.P.C., du type acides polynucléaires.

CONCLUSION

Cette brève étude de l'oxydation du charbon de Bruay préoxydé à 24 % d'oxygène nous a permis :

: d'optimiser les conditions d'obtention des acides solubles. Ce sont :

- rapport $\frac{\text{alcali}}{\text{charbon}}$ = 4
- normalité de $K_2 CO_3$ = 3 N
- durée de l'oxydation 1 h
- t° de l'oxydation 260°C
- pression d'air 80 kg/cm²

. de vérifier que l'oxydation du Bruay préoxydé demande moins d'oxygène que le Bruay non préoxydé, puisque la durée d'oxydation du premier cité est inférieure. Par contre le rapport $\frac{\text{alcali}}{\text{charbon}}$ optimum est identique à celui trouvé dans le cas du Bruay non préoxydé.

C H A P I T R E I V

METHODE ANALYTIQUE DES ACIDES SOLUBLES

Parmi toutes les méthodes analytiques possibles, nos prédécesseurs avaient utilisé la chromatographie sur papier des acides, puis ensuite la chromatographie en phase liquide sur colonne de célite et de verre pilé. Cette dernière méthode que nous avons utilisée pour faire toutes nos analyses d'acides solubles, s'avère longue et peu précise mais les résultats sont comparables entre eux. C'est pourquoi DELATTRE d'abord et MOREAUX par la suite essayèrent de mettre au point une méthode chromatographique en phase gaz des esters méthyliques des acides qui sont stables à haute température.

Il se posait donc deux problèmes :

- . d'une part l'estérification totale et non sélective des acides solubles.
- . d'autre part la mise au point d'un chromatographe haute température.

I . ESTERIFICATION DES ACIDES SOLUBLES

Les esters dont nous parlerons par la suite sont ceux d'acides obtenus par oxydation en autoclave par l'oxygène en milieu Na OH 5 N de charbon de Bruay non préoxydé (Essai 127).

L'analyse des acides est la suivante :

34,5 % en mole	T.R.I.	
39,8 % en mole	TETRA	N = 3,968
20,1 % en mole	PENTA	
5,6 % en mole	HEXA	

Cependant cette analyse réalisée par chromatographie en phase liquide ne permet de récupérer en acides B.P.C. que 80 % des acides solubles analysés.

1 . Méthode d'estérification

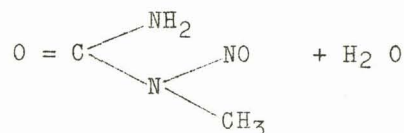
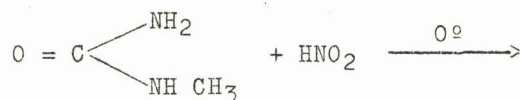
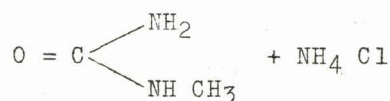
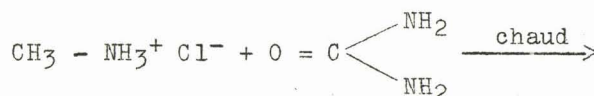
Il existe plusieurs méthodes principales pour l'estérification méthylique des acides. Ce sont :

- . la réaction avec le sel d'argent et iodure de méthyle
- . la réaction au BF_3 dans le méthanol
- . la réaction au $\text{CH}_2 \text{N}_2$ dans l'éther (8)
- . la réaction au méthanol et $\text{SO}_4 \text{H}_2$

Les essais réalisés par DELATTRE et MOREAUX les avaient conduits à choisir l'estérification au diazométhane. Leur technique d'estérification n'a pas été modifiée, nous nous sommes contenté d'augmenter les quantités d'acides estérifiés en une seule fois, passant ainsi de 2 ou 3 g à quelques dizaines de grammes d'esters. Malgré l'augmentation nécessaire des quantités de $\text{CH}_2 \text{N}_2$ utilisées nous n'avons jamais eu d'emballements de la réaction ou d'explosions.

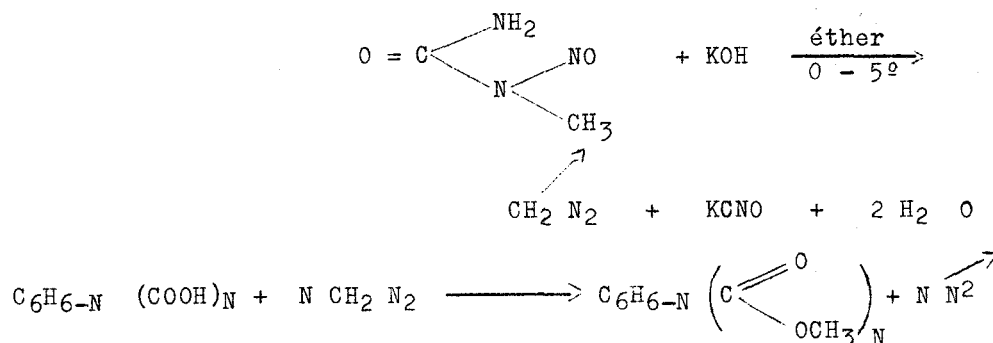
Nous avons lu dernièrement que KAMIYA (9) (10), préfère au $\text{CH}_2 \text{N}_2$ l'estérification par le méthanol, sous pression à $100 - 120^\circ \text{C}$ avec comme catalyseur de l'acide sulfurique. Cependant 4 estérifications successives de 8 heures chacune ne lui permettent d'estérifier que les di - tri - tetra et penta carboxyliques.

a) Réactions



Nitrosométhylurée (NMU)

La NMU est le stade intermédiaire de la préparation du $\text{CH}_2 \text{N}_2$. Séchée sous vide la NMU était conservée à une t° voisine de 0° et utilisée au moment voulu.



b) Appareillage-réactants

Il est décrit sur la fig IX - 4 parties principales

- . la source de $\text{CH}_2 \text{ N}_2$ - NMU + KOH + éther
- . la fiole à réaction-acides + méthanol + éther + CH Cl_3
- . un piège à $\text{CH}_2 \text{ N}_2$: éther
- . une fiole détruisant le $\text{CH}_2 \text{ N}_2$ - HCl dilué

c) Extractions

L'extraction des esters est faite comme indiqué au tableau XI. Elle se fait en plusieurs temps qui sont :

- . un lavage au $\text{CO}_3 \text{ Na}_2$ 15 %
- . un lavage à l'eau
- . séchage des esters dissous dans le CH Cl_3 sur chlorure de calcium
- . élimination du CH Cl_3

L'extraction nous a paru plus complète en utilisant comme solvant le chloroforme au lieu du dichloréthane. Cependant la formation d'émulsions entre le chloroforme et la couche aqueuse nécessite des décantations de plusieurs heures. Cette méthode d'extraction permet de différencier:

- . les acides non estérifiés
- . les esters acides
- . les esters neutres.

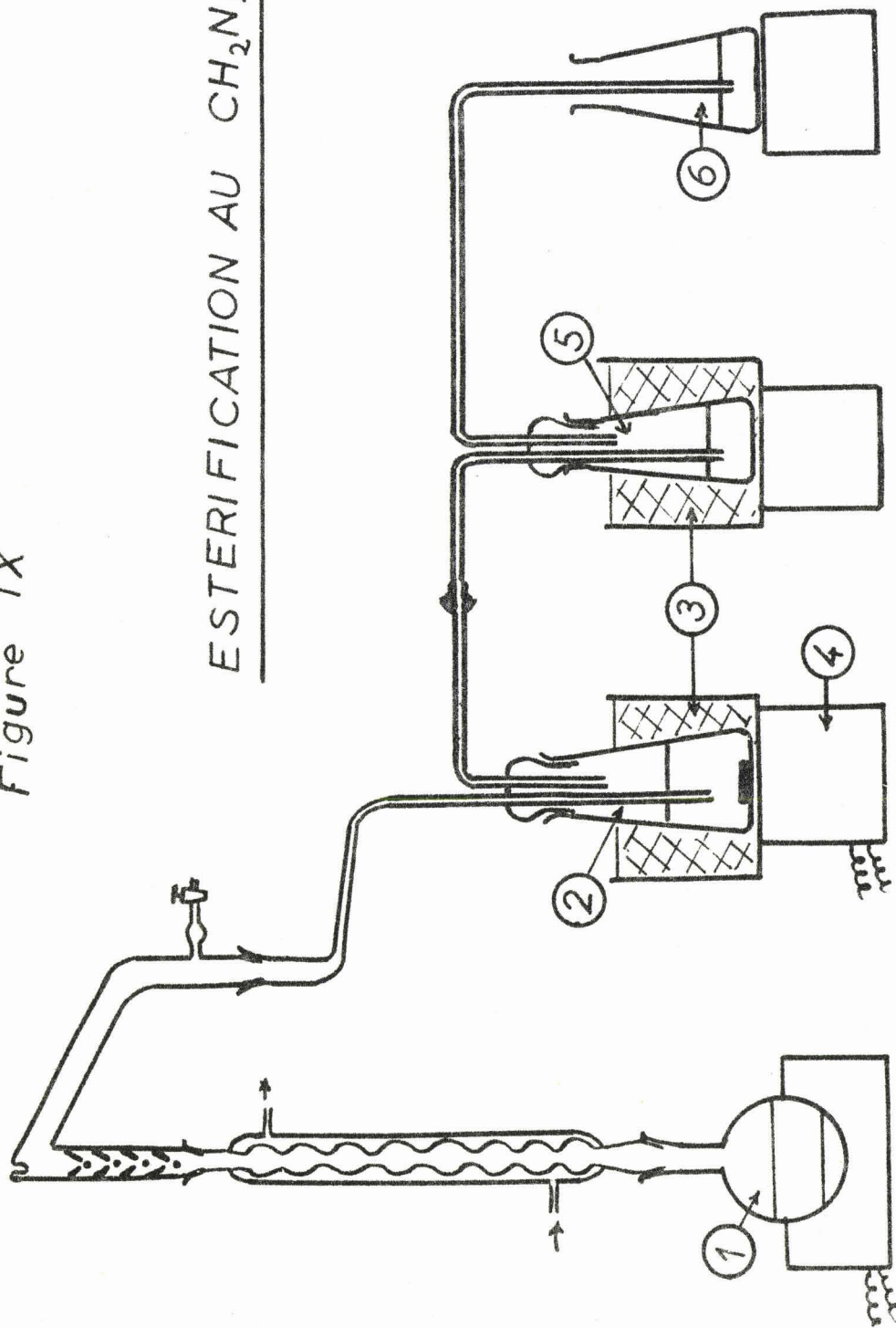
2. Résultats

29,74 gr d'acides solubles de nombre moyen de carboxyles très peu différents de 4 sont séchés sous vide avant estérification.

Le premier jour 107 gde NMU sont utilisés. Le système d'agitation est laissé en fonctionnement toute la nuit suivante. Le deuxième jour 76 gr de NMU sont

Figure IX

ESTERIFICATION AU CH_2N_2

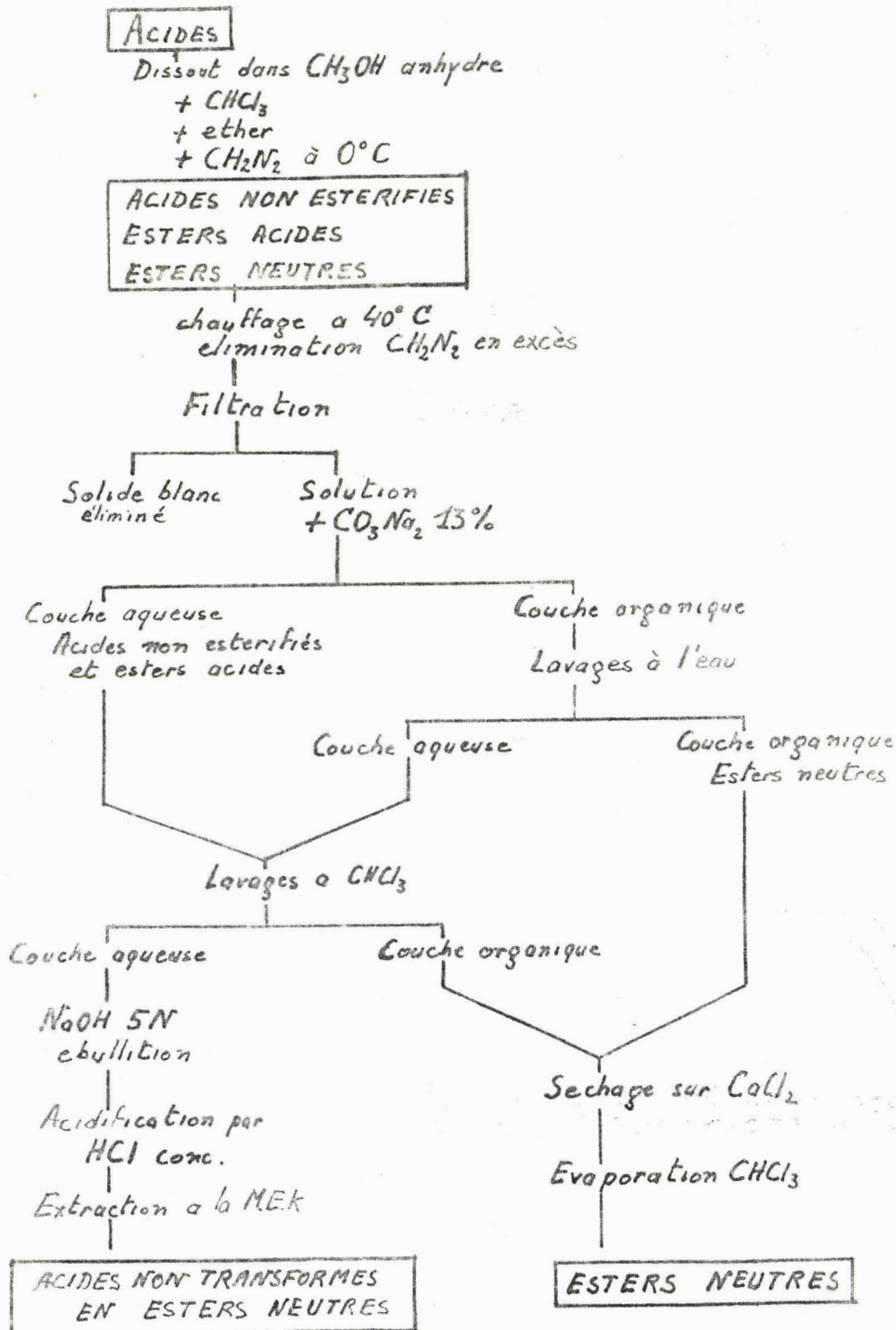


- 1 production CH_2N_2
- 2 vase à réaction
- 3 mélange réfrigérant
- 4 agitateur magnétique
- 5 piège à ether
- 6 piège à HCl

ESTERIFICATION

AU CH_2N_2

TABLEAU XI



BUS
LILLE

encore ajoutés en quelques fractions et on peut observer que l'éther du piège à $\text{CH}_2 \text{N}_2$ se colore en jaune, preuve qu'un excès de $\text{CH}_2 \text{N}_2$ est réalisé. On agite encore toute la nuit, 196 gr de NMU sont entrés en réaction c'est-à-dire 3,8 fois la quantité théorique de $\text{CH}_2 \text{N}_2$ nécessaire pour estérifier des acides solubles de nombre moyen de carboxyle égal à 4.

Après extraction on récupère :

0,21 gr d'acides solubles non estérifiés

1,02 gr d'acides solubles provenant des esters, acides saponifiés par
Na OH 5N

34,9 gr d'esters neutres

Comme $29,74 \text{ gr} - 1,23 \text{ gr} = 28,51 \text{ gr}$ d'acides ont été estérifiés, on devrait obtenir 34,7 gr d'esters. On en obtient 34,9; en tenant compte de la petite quantité de CHCl_3 non éliminée de ces esters visqueux, nous pouvons considérer l'estérification totale.

L'étude de l'estérification a été entreprise en commun avec MOREAUX. C'est aussi sur l'appareil de chromatographie qu'il avait construit que nous avons mené nos premiers essais d'analyse.

II . LE CHROMATOGRAPHE A TEMPERATURE PROGRAMMEE

L'appareil est décrit dans la thèse de MOREAUX. C'est un four parallélépipédique dans lequel se trouvent la colonne et le détecteur à ionisation de flamme. La partie électronique est entièrement indépendante du four. Après de nombreux essais de mise au point MOREAUX avait pu obtenir quelques chromatogrammes non reproductibles du mélange d'esters. Les nombreux essais réalisés nous montrèrent qu'il existait de multiples causes d'erreurs.

- . à partir d'une certaine t° 240 - 250° C, il se produisait une dérive de la ligne de base qui augmentait rapidement avec la montée de la t° ,
- . après chaque montée en t° on observait sur l'anode et la cathode un dépôt blanc de silice provenant d'une perte de phase stationnaire de la colonne. Ce dépôt augmentait avec le vieillissement de la colonne,
- . la sensibilité de l'appareil variait beaucoup avec l'isolement du conducteur reliant cathode et système d'amplification,
- . la variation des débits de gaz avec la t° due à la variation de la viscosité des

- produits de la colonne influe sur le temps de rétention des produits injectés,
- la rigidité de la cathode et la propreté des différents passages isolants influent également sur la sensibilité,
- la variation de t^2 du détecteur suivant la variation de t^2 du four pouvait être aussi une cause d'erreur.

1. Modifications de l'appareil

Les premiers essais effectués présentaient une dérive de la ligne de base et chaque essai était suivi de la formation d'un dépôt de silice dans le détecteur. La plus grande propreté du détecteur étant nécessaire pour éviter le plus possible les bruits de fond électroniques, nous devions quotidiennement nettoyer le détecteur et assez souvent changer les pastilles de stéatite assurant les divers isollements (fig. Xa).

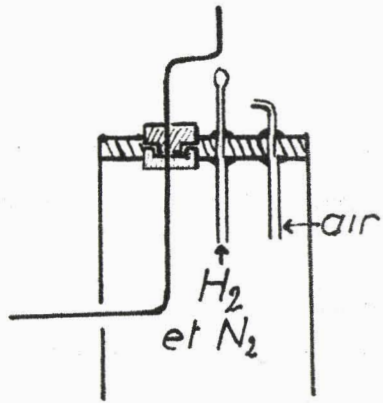
Le fil de Pt constituant la cathode n'étant pas fixé solidement, chaque nettoyage changeait sa forme et sa position et par la même occasion, la sensibilité du détecteur. C'est pourquoi nous le remplaçâmes par une cathode circulaire qui permettait un démontage facile, un positionnement reproductible et aussi de capter des ions en plus grand nombre (fig. Xb).

La colonne usagée remplie de silicones SE 30, 25 % en poids, déposée sur "Firebrick" fut remplacée par une neuve. Malgré tous ces changements, les chromatogrammes montrèrent toujours une dérive de ligne de base. Nous avons alors essayé d'améliorer l'isolement électrique du conducteur reliant cathode et appareil amplificateur. Ce fil conducteur, de par la position du détecteur traversait obligatoirement la paroi du four et il pouvait se produire des pertes électriques ou des influences électriques à cet endroit. Les figures X c et d montrent quelques essais d'amélioration qui ne résolurent pas entièrement ce problème de dérive.

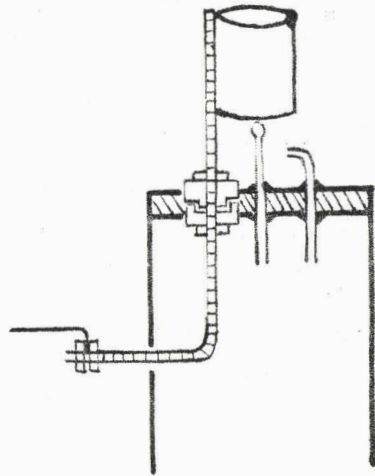
Si nous avons tant insisté sur le problème de la linéarité de la ligne de base du signal électrique, c'est que l'étude que nous désirions entreprendre était quantitative et nécessitait des chromatogrammes non déformés.

Après ces différentes modifications il nous apparut qu'une dernière tentative pouvait être faite en sortant le détecteur du four de façon à lui éviter des variations de température.

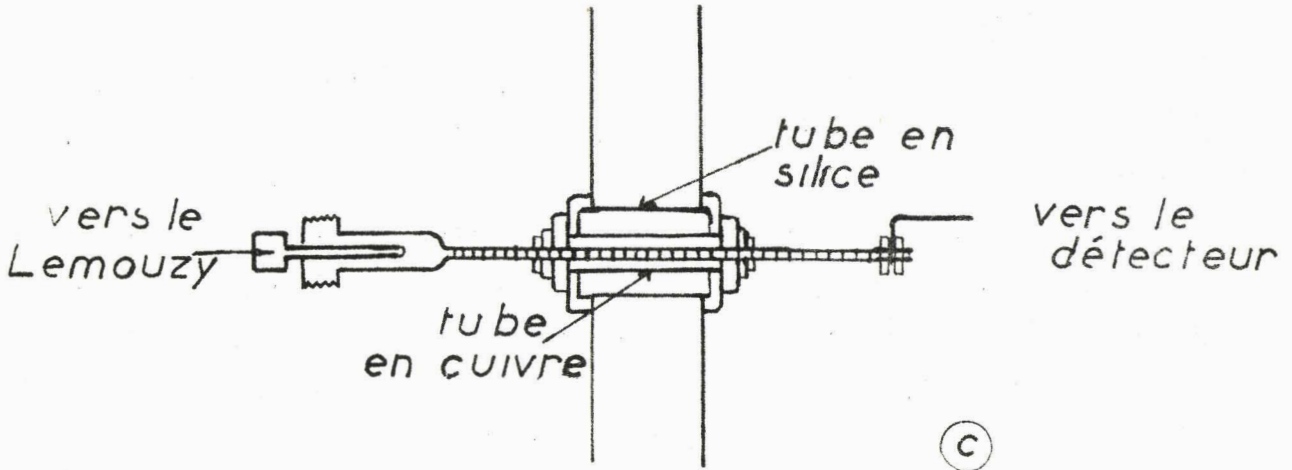
FIGURE X



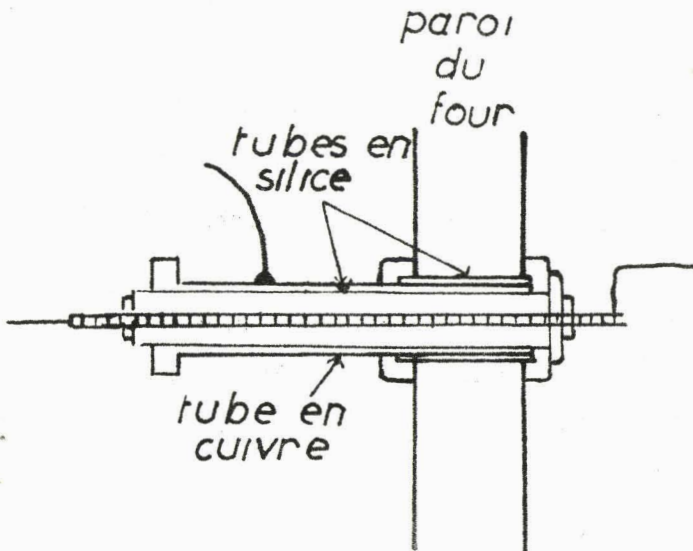
(a)



(b)



(c)



(d)

BUS
LILLE

Le four utilisé ne se prêtant pas à cette transformation, nous avons entrepris la construction d'un autre chromatographe dont le détecteur, lui aussi modifié, serait extérieur au four.

2 . Le nouveau chromatographe

La principale modification que nous désirions apporter étant de sortir le détecteur du four, nous avons utilisé un four de forme allongée disposé verticalement (fig XI).

L'appareil de chromatographie est donc composé :

- . du four proprement dit contenant la colonne de silicones SE 30 avec à la partie supérieure le détecteur.
- . de la partie électronique indépendante, alimentation stabilisée, régulateur programmateur de t° , amplificateur et enregistreur provenant de l'ancien appareil.

a) Le four

Il se compose de 2 tubes concentriques, le tube intérieur est en tôle, le tube extérieur en éternit. L'ensemble est calorifugé par de la laine de verre. Le chauffage est assuré par 6 résistances spiralées, montées en parallèle entre les 2 tubes, et alimentées par l'intermédiaire d'un auto-transformateur Ferrix permettant une puissance de chauffe variable. La colonne de chromatographie se place à l'intérieur du tuyau de poêle, et l'homogénéisation de la t° se fait grâce à un ventilateur (fig. XI).

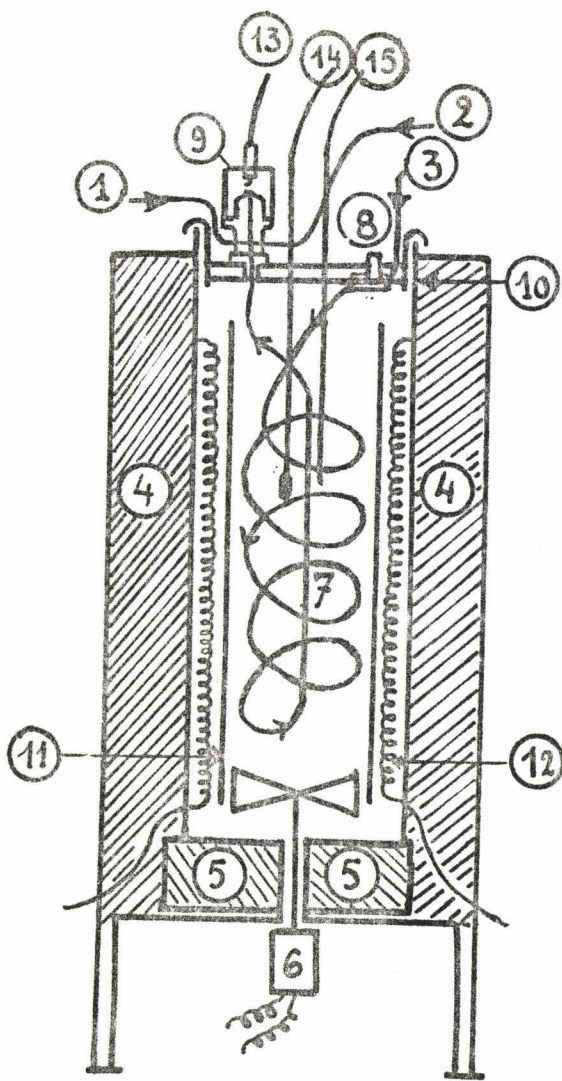
L'injecteur disposé sur la plaque supérieure est en acier inoxydable, il est chauffé par une résistance en thermocoax brasée à la partie inférieure.

b) Le détecteur

Le détecteur a été construit sur le modèle donné par KAISER (11). Il est représenté (Fig. XII).

Les différentes parties sont en acier inoxydable, les joints étant en téflon.

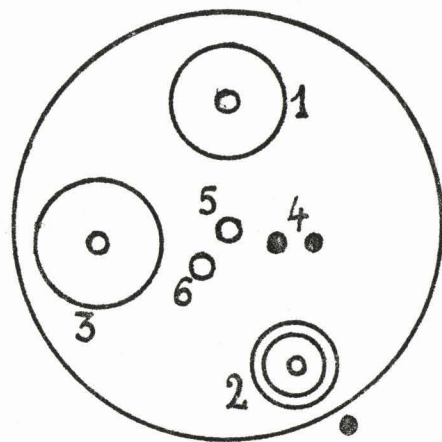
La partie supérieure du détecteur contient la chambre de mélange, hydrogène - azote et produits. Elle se termine par un brûleur massif percé d'une ouverture de 8/10 de mm de diamètre et de 4 mm de profondeur. Sur les côtés se font les arrivées d'air et d'hydrogène par des tuyaux d'inox de 1/8 pouce de diamètre extérieur. L'air s'échappe à l'intérieur du chapeau d'inox couvrant le détecteur, par



- 1 arrivée H₂
- 2 arrivée d'air
- 3 arrivée d'N₂
- 4 laine de verre
- 5 brique réfractaire
- 6 ventilation
- 7 colonne chromato
- 8 injecteur
- 9 détecteur F.I.D.
- 10 tube en éternit
- 11 tuyau en tôle
- 12 résistances chauffantes
- 13 vers la détection
- 14 thermosonde régulation t°
- 15 thermocouple

vue en coupe

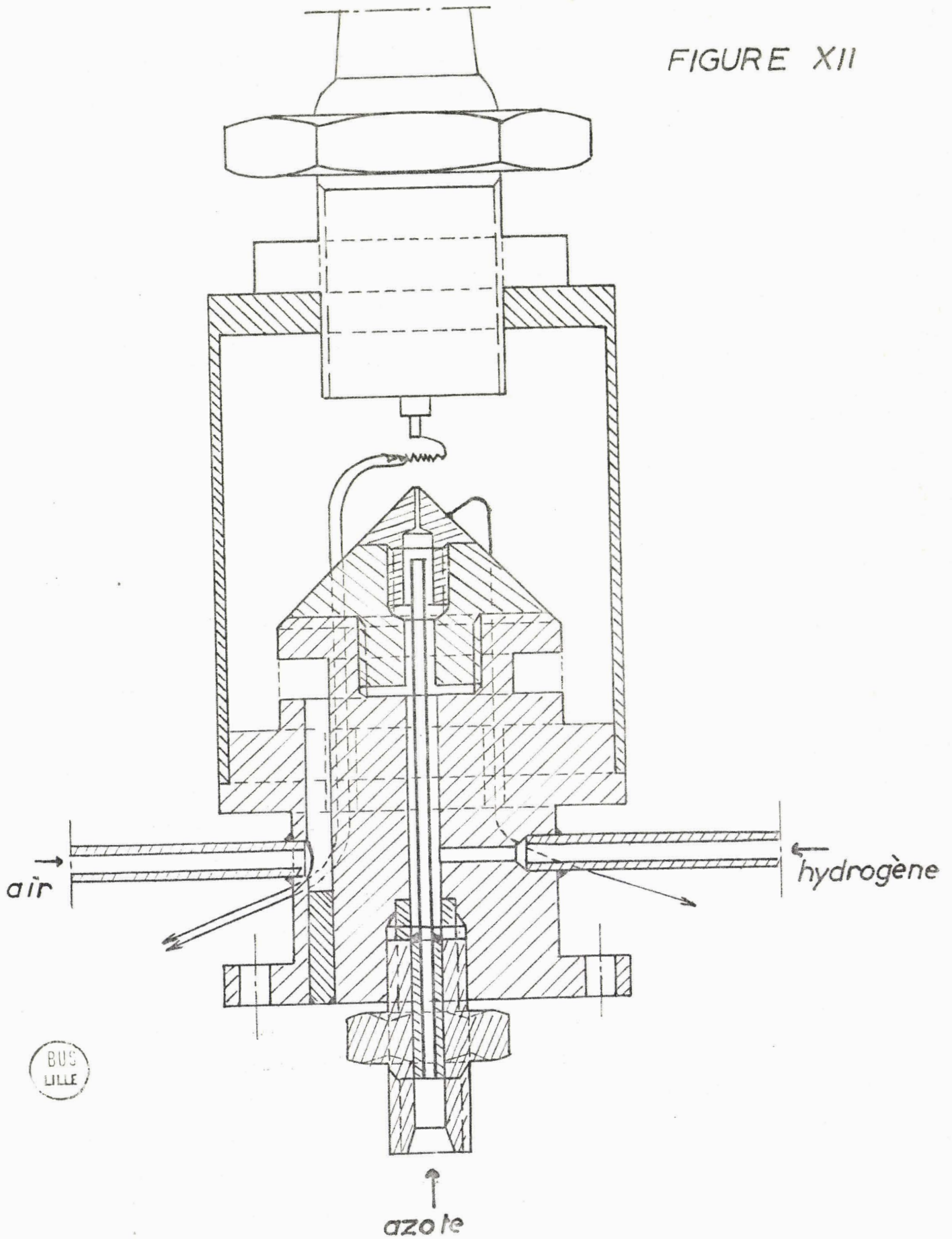
- 1 détecteur
- 2 injecteur
- 3 orifice de refroidissement
- 4 borne chauffage injecteur
- 5 passage thermosonde
- 6 passage thermocouple



vue de dessus

Figure XI

FIGURE XII



un treillis circulaire à mailles fines. La colonne de chromatographie vient se brancher à la partie inférieure par un raccord "Swagelock". Le chapeau d'inox est percé de 12 ouvertures permettant l'évacuation des gaz.

La cathode est constituée par l'électrode centrale d'une bougie "Champion" sur laquelle est brasé un fil de platine. L'isolement est assuré par la porcelaine de la bougie. Quelques transformations ont permis d'allonger le filetage de la bougie. L'ouverture supérieure du chapeau d'inox est également filetée; avec le contre écrou mis en place, on peut donc régler la distance flamme - cathode.

La flamme s'allume par l'intermédiaire d'une petite résistance en Pt brasée aux deux extrémités de 2 fils de Cu. Un fil de masse est brasé sur le détecteur, l'isolement étant assuré par une gaine de téflon.

Tel qu'il était conçu le détecteur possédait sur l'ancien plusieurs avantages :

- . un brûleur massif permettant d'éviter des effets d'incandescence origine de bruits de fond,
- . une chambre de mélange de gaz située juste avant la flamme,
- . une sortie isolée de la cathode vers le Lemouzy,
- . une distance flamme - cathode réglable se situant de 6 à 10 mm.

Il a en plus la possibilité de se placer hors du four. Nous avons essayé aussi de régler les débits gazeux de façon plus précise en utilisant des vis micrométriques. Les débits ont été mesurés lors d'une montée en t° . Si les débits d'air et d'hydrogène restaient constants, le débit d'azote variait beaucoup avec la t° . Nous avons essayé de pallier ceci en ayant une pression d'azote d'entrée aussi forte que possible, compte tenu de la résistance mécanique de la pastille de néoprène à travers laquelle se font les injections. Ceci n'a pas résolu le problème, il aurait fallu utiliser un dispositif réglant un débit constant quand la t° augmente (12).

3 . Résultats

Les résultats des essais effectués ne sont pas satisfaisants. La dérive de la ligne de base du signal électronique n'a pas été supprimée; cependant, elle a un peu diminué. Un résultat cependant a été acquis. C'est l'augmentation de sensibilité de l'appareil. MOREAUX effectuait des injections de 30 à 40 μ sur la sensibilité 25 mV de l'enregistreur. Nous pouvions maintenant injecter des quantités de 2 à 5 μ

sur la sensibilité 5 mV, ce qui nous donnait des chromatogrammes nets tout au moins jusque 250°C. Malheureusement, ce que nous avons gagné en sensibilité était perdu dans la séparation des produits. Nous constatons en effet, que les esters tétra-carboxyliques "sortaient" difficilement, les esters penta et hexa-carboxyliques pas du tout.

L'impossibilité d'obtenir un chromatogramme complet du mélange d'esters nous a obligé à nous orienter dans une voie plus restreinte, l'analyse des produits passant en tête à la chromatographie. Une étude bibliographique nous a permis de noter les acides aliphatiques dont la présence avait été vérifiée ou supposée dans les acides solubles. L'étape suivante a été double :

- . estérification de chacun des acides
- . isolement de la fraction de tête par distillation sous vide des esters.

III . DISTILLATION DES ESTERS

L'estérification des esters a été réalisée soit par le méthanol et l'acide sulfurique, soit par le diazométhane. Nous avons préparé :

		<u>PF</u>	<u>PE</u>
Oxalate de méthyle	$\begin{array}{c} \text{C} \begin{array}{l} \text{//} \text{O} \\ \text{O} \text{CH}_3 \end{array} \\ \\ \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \text{CH}_3 \\ \text{//} \text{O} \end{array} \end{array}$	54°	163,8
Formiate de méthyle	$\text{H} - \text{C} \begin{array}{l} \text{//} \text{O} \\ \text{O} \text{CH}_3 \end{array}$	- 99	31°5
Succinate de méthyle	$\left(\text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \text{//} \text{O} \\ \text{O} \text{CH}_3 \end{array} \right)_2$	19,5	192,8
Acétate de méthyle	$\text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \text{//} \text{O} \\ \text{O} \text{CH}_3 \end{array}$	98°	57°
Propionate de méthyle	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \text{//} \text{O} \\ \text{O} \text{CH}_3 \end{array}$	- 87°5	80°

1 . Distillation des esters

Elle est réalisée dans le montage indiqué par la fig. XIII.

Nous distillons une solution d'esters séchée sur Ca Cl_2 pendant quelques jours. L'opération est faite sous vide avec entrée d'azote sec à la fois pour éviter oxydation et hydrolyse des produits.

Prenons un exemple. Nous partons de 34,5 gr d'esters. Des essais précédents ont montré que sous vide les esters des acides B.P.C. ne distillent qu'à partir de 110-115°. Nous procédons donc ainsi :

- . distillation sous vide au bain-marie jusque 100°, dans le piège (7) on recueille la Fraction I, liquide clair qui jaunit avec le temps, forte odeur.
- . distillation au bain métallique, La distillation se fait en plusieurs étapes :

$t_3 = 110-115^\circ \text{ C}$	0,8 mm Hg	Liquide jaune clair
= 170°	1 mm Hg	Liquide pâle visqueux
= 210°	"	Liquide jaune
= 220 °	"	Liquide brun avec début de décomposition. Formation de gaz.

Nous récupérons :

- . dans le ballon (6) les esters distillés F II
- . dans le ballon (4) un résidu charbonneux F III

Nous avons donc :

F I	7 g
F II	19 g
F III	<u>6 g</u>
	32 g

c'est-à-dire 2,5 g perdus par décomposition.

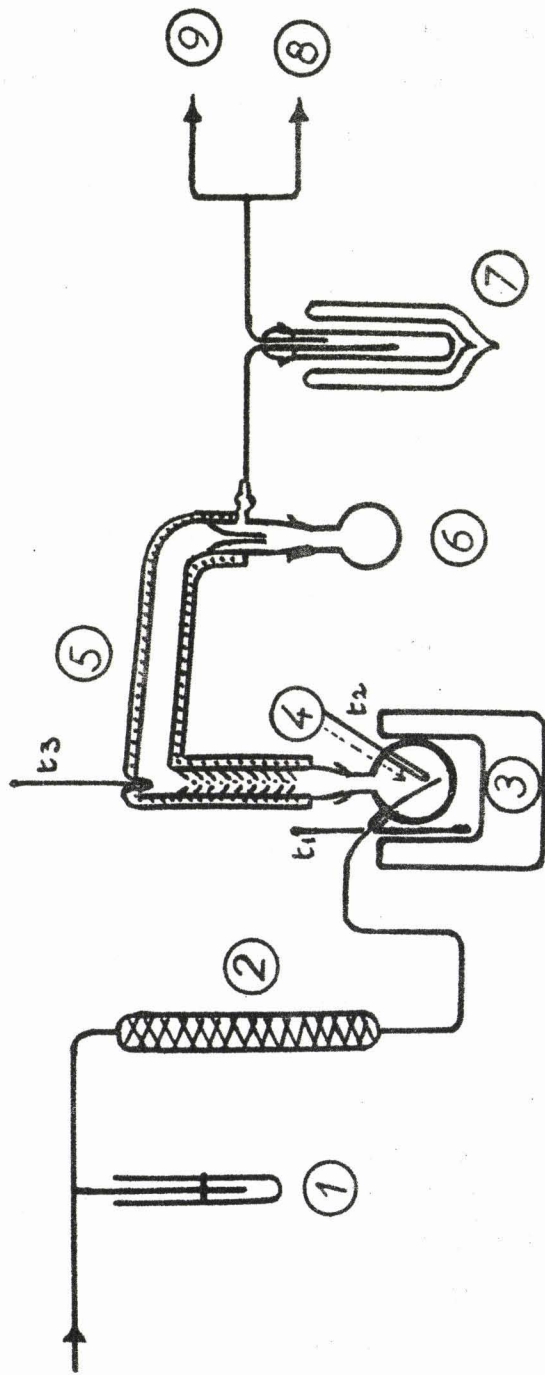
Bilan

75,3 % d'esters distillables
 (20,3 % esters acides aliphatiques
 55,- % esters acides B.P.C.)
 17,4 % de résidus
 7,3 % de pertes

Voici les résultats de 2 autres essais :

Figure XIII

DISTILLATION DES ESTERS



- | | | | |
|---|--------------------|---|---------------------------------|
| 1 | soupape à mercure | 5 | colonne chauffée et calorifugée |
| 2 | silicagel | 6 | ballon de récupération |
| 3 | bain métallique | 7 | piège à carboglace |
| 4 | esters à distiller | 8 | vers la pompe à vide |
| | | 9 | vers la jauge à vide |

51 gr esters

76,5 % distillables dont 58 % B.P.C.

13,7 % résidus

9,8 % pertes

34,9 gr esters

74,5 % distillables dont 54,5 % B.P.C.

17,2 % résidu

7,3 % pertes

Si nous comparons nos résultats à ceux de KAMIYA (9) qui travaillait sur de plus importantes quantités dans des colonnes plus efficaces, les résultats sont assez voisins :

120 gr esters

61,- % distillables

27,5 % résidu

11,5 % pertes

Nous avons voulu savoir si les esters méthyliques des acides se décomposaient facilement lors de la distillation. Pour cela nous avons effectué deux essais :

. le premier est une distillation de méllate de méthyle sous vide à 220°. Nous ne constatons pas de décomposition.

. le deuxième est une distillation d'esters distillés une première fois :

28,9 gr d'esters sont distillés jusque 240° C - 1,7 mm Hg,

on obtient : un résidu 1,4 gr

des esters 27,5 gr

95 % des esters sont redistillables. Il y a assez peu de pertes. Nous constatons également que la coloration de ces esters est beaucoup moins forte que ceux obtenus après une seule distillation.

Nous pensons qu'avec une colonne plus efficace et un vide plus poussé nous pourrions recueillir plus d'esters et même les séparer.

2 . Etude chromatographique des esters

Pour réaliser cette étude nous avons distillé un mélange d'esters en recueillant le distillat à de nombreux stades de l'opération.

a) distillation à la trompe à eau, entrée d'azote, pression minimum 2,5 cm de Hg.

b) distillation à la pompe à vide 1,5 mm Hg. Les fractions recueillies à ces deux stades sont analysées par chromatographie. Elles présentent trois pics dont le plus important, le second, est le CH Cl₃. Le 1er et le 3e pics ne correspondent ni au formiate de méthyle, ni à l'acétate de méthyle, ni à aucun des produits de départ de l'estérification.

c) distillation à la pompe à vide de 20 à 100° C - 0,05 à 0,1 mm Hg. On piège une fraction qui se colore en vieillissant. La chromatographie de ces esters effectuée en programmant la t° de 50 à 140° C, montre une grande abondance de pics, une quinzaine en tout parmi lesquels nous avons recherché la présence des esters aliphatiques préparés précédemment. Formiate et acétat de méthyle n'ont pas été détectés, mais l'oxalate et un peu de succinate de méthyle ont été trouvés.

d) distillation au bain métallique, 0,2 mm Hg jusque 220° C

t° du bain 280° C

t° du ballon 260° C

les chromatographies n'ont pu être réalisées, le chromatographe n'étant pas au point.

IV . CONCLUSION

L'étude chromatographique des esters qui permettait d'espérer des résultats analogues à ceux de JUETTNER (13) s'est révélée délicate surtout du point de vue appareillage. Les nombreux problèmes soulevés par la mise au point de l'appareil n'ont pas tous été résolus et des améliorations telles que double colonne et régulation des débits n'ont pas été essayées. Quelques conclusions peuvent être tirées de cette étude :

- . les acides solubles ne sont pas composés que des seuls acides B.P.C. et d'un peu d'acide oxalique
- . parmi les acides autres que les B.P.C. il existe :
 - . des acides aliphatiques
 - . des acides aromatiques de poids moléculaire supérieur à celui des B.P.C.
 - . les acides aliphatiques sont présents au nombre d'une quinzaine.

CONCLUSION GENERALE

La première partie de notre travail a montré que l'oxydation par l'air en présence de CO_2 K_2 du charbon de Bruay préoxydé ne permet pas d'aboutir à des conclusions identiques sur les 2 points à celles de DELATTRE dans ses essais en autoclave.

D'une part nous avons vérifié que la consommation d'oxygène par gramme de charbon préoxydé est moins importante que pour le charbon non préoxydé, deux fois moins dans le meilleur cas, mais d'autre part le rapport $\frac{\text{alcali}}{\text{charbon}}$, c'est-à-dire la quantité d'alcali nécessaire pour l'oxydation par gramme de charbon, est resté identique à celui trouvé pour l'oxydation du Bruay.

Les rendements pondéraux en acides solubles sont les mêmes 55 % au maximum. Les acides solubles obtenus sont de coloration plus claire et contiennent peu d'acide oxalique.

L'analyse des esters méthyliques, des acides solubles, montre qu'ils sont formés de :

60 % d'acides B.P.C.

20 % d'acides aliphatiques

17 % de résidu (acides aromatiques lourds).

L'analyse quantitative n'a pas été résolue puisque le chromatographe haute t° utilisé ne séparait pas convenablement les différents esters. Nous pouvons espérer que l'utilisation d'un appareil du commerce permettra de résoudre définitivement le problème de l'analyse des acides solubles.

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

- 1 . P. DELATTRE - Thèse d'ingénieur-docteur - Lille 1962
- 2 . P. FERRERO - A. GILLET - E. GRAND'RY - Compte rendu du
XXXIe Congrès international de Chimie indus-
trielle - Liège - septembre 1958
- 3 . J. GUILLON - Thèse d'ingénieur-docteur - Lille 1961
- 4 . Y. MOREAUX - Thèse de 3e cycle - Lille 1964
- 5 . F. VALADON - Thèse d'ingénieur-docteur - Lille 1959
- 6 . JE. GERMAIN - F. VALADON - Bull. Soc. Chim. 1960 11
- 7 . JE. GERMAIN - P. DELATTRE - J. GUILLON - Bull. Soc. Chim.
1962 p. 779-94
- 8 . Organic Synthèses - Tome II - p. 461
- 9 . Y. KAMIYA - Jour. Chem. Soc. Japan - Septembre 1958
p. 1169-72
- 10 . S. HANDO - Y. KAMIYA - Jour Fuel Soc. Japan - Octobre 1959
p. 638-646
- 11 . KAISER - "Gas Phase Chromatography" Tome I et II Butter-
worths Londres
- 12 . P. CHOVIN - Ann. Chim. t. 7 1962 - p. 727-743
- 13 . B. JUETTNER - Brennstoff Chemie 1963,44 p. 206-209

SECONDE THESE

Propositions données par la Faculté

OXYDATION DU CHARBON DE BRUAY PEROXYDE
PAR L'AIR ET LE CARBONATE DE POTASSIUM

Vu et approuvé

Lille le 4 juin 1965
Le Doyen de la Faculté des Sciences
Pour le Doyen empêché
l'Assesseur

J. HEUBEL

Vu et permis d'imprimer

Lille le 10 juin 1965
Le Recteur de l'Académie de Lille :

G. DEBEYRE

