50376
1965
47

50376
1965
47

UNIVERSITE de LILLE

FACULTE des SCIENCES

MEMOIRE

pour l'obtention du

DIPLOME D'ETUDES SUPERIEURES

de SCIENCES PHYSIQUES

EFFETS CATALYTIQUES DANS L'OXYDATION DU CHARBON EN MILIEU ALCALIN

par

MANUEL BLANCO

JURY :

J.E. GERMAIN	Président
R. MAUREL)	Examinateurs
M. BLANCHARD)	

LILLE, le 18 DECEMBRE 1965

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur J.E. GERMAIN

Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure
de Chimie de Lille

A MIS PADRES

Nous exprimons nos remerciements à Messieurs les Professeurs M. BLANCHARD & R. MAUREL qui ont bien voulu faire partie du Jury d'Examen.

A MES CAMARADES DE LABORATOIRES

En Souvenir de l'Amitié qu'ils m'ont témoignée en toute occasion.

FACULTE DES SCIENCES DE LILLE

Doyens Honoraires : MM. PRUVOST, LEFEBVRE, PARREAU.

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, WIEMANN, ZAMANSKY.

Doyen : TILLIEU, Professeur de Physique.

Assesseurs : M. DURCHON, Professeur de Zoologie.
M. HEUBEL, Professeur de Chimie Minérale.

Professeurs :

MM. BACCHUS, Astronomie Calcul Numérique.
BECART, Physique
BLOCH, Psychophysiologie
BERKER, Mécanique des Fluides
BONNEMAN-BEMIA, Chimie et Physico-Chimie Industrielle
BONTE, Géologie Appliquée
BOUISSET, Physiologie Animale
BOURIQUET , Botanique
CELET, Géologie
CORSIN, Paléobotanique
DECUYPER, Mathématiques
DEDEKER, Professeur associé Mathématiques
DEFRETIN, Biologie Marine
DEHORS, Physique Industrielle
DELATTRE, Géologie
DELEAU, Géologie
DELHAYE, Chimie
DESCOMBES, Calcul Différentiel et Intégral
GABILLARD, Radioélectricité et Electronique
GERMAIN, Chimie Générale et Organique
GLACET, Chimie
GONTIER, Mécanique des Fluides
HEIM DE BALZAC, Zoologie
HOCQUETTE, Botanique Générale et Appliquée
LEBEGUE, Botanique
Mme LEBEGUE, Physique
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
SCHILTZ, 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 Générale & Organique
BLANCHARD, Chimie de la Houille
BOILLET, Physique Générale
BOUGHON, Mathématiques
PUI TRONG LIEU, Mathématiques
CHASTRETTE, Chimie
COMBET, Mathématiques
CONSTANT, Physique
DANZE, Géologie
DEVRAINE, Chimie Minérale
Mme DRAN, Chimie de la Houille
MM. FOURET, Physique
GAVORET, Physique Théorique
HERZ, Mathématiques
HUARD DE LA MARRE, Calcul Numérique
LACOMBE, Mathématiques
MAES, Physique
MONTARIOL, Chimie
MORIAMEZ, Physique
MOUVIER, Chimie
NGUYEN PHONG CHAU, Physique
PANET, Physique et Electricité Industrielles
RAUZY, Mathématiques
SAASA, Physique
SEGARD, Chimie Biologique
TUDO, Chimie Minérale Appliquée
VAILLANT, Calcul des probabilités
VAZARD, Botanique
VIDAL, Physique Industrielle

Conseiller d'Administration Universitaires : M. JARRY

Attaché Principal : M. FACON

Attachés d'Administration : M.COLLIGNON
M. LEROY
M. JANS

P L A N

INTRODUCTION

CHAPITRE I : OXYDATION DIRECTE DU CHARBON EN ACIDES BENZENEPOLYCARBOXYLIQUES.

A - TECHNIQUES.

1°) Le charbon.
2°) L'oxydation.
3°) Analyse des acides solubles.

B - RESULTATS.

C - ANALYSE DES ACIDES B.P.C.

CHAPITRE II : OXYDATIONS SUR CATALYSEUR.

I - GENERALITES

II - OXYDATIONS AVEC LE CATALYSEUR $Ni(NO_3)_2$.

A - Conditions.

a) Les techniques opératoires.
b) Résultats.

B - Analyse des acides B.P.C.

III- OXYDATIONS AVEC $NiCl_2$.

IV - OXYDATIONS AVEC $Co(NO_3)_2$.

A - Conditions.

B - Oxydation du charbon imprégné de $Co(NO_3)_2$.

C - Analyse des acides B.P.C.

V - OXYDATIONS AVEC LE CATALYSEUR $(NO_3)_3Fe$.

A - Conditions.

B - Résultats.

VI - OXYDATIONS AVEC $Cu(NO_3)_2$.

A - Conditions.

B - Résultats.

CHAPITRE III : METHODES ANALYTIQUES DES ACIDES SOLUBLES PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE.

I - GENERALITES.

II - ESTERIFICATION DES ACIDES SOLUBLES.

III- ESTERIFICATION AU DIAZOMETHANE.

A - Réactions.

B - Les techniques.

IV - CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE.

A - Appareillage.

B - Conditions opératoires.

C - Remarque.

D - Résultats et discussion.

Conclusion.

CONCLUSION GENERALE.

INTRODUCTION

L'oxydation du charbon en milieu alcalin est étudié depuis longtemps au Centre de Carbochimie à Lille sous la direction de Monsieur le Professeur GERMAIN. Notre travail fait suite aux travaux de VALADON, GUILLON, DELATTRE, MOREAU et REBOUCHE.

Le problème fait aussi l'objet de nombreuses publications étrangères relatives aux travaux effectués par SMITH et HOWARD aux E.U., FISCHER et JUTTNER en Allemagne, KAMIYA au Japon, VOLKOV en Russie.

En général, les oxydations sont conduites en autoclave fermé, les oxydants employés ; l'oxygène, l'ozone, le permanganate ou l'air ; les alcalis utilisés étant la soude, la potasse ou les carbonates alcalins.

Dans ces conditions on peut obtenir deux types d'acides intéressants : "les acides humiques" insolubles dans l'eau, comme produits intermédiaires de l'oxydation, et les "acides solubles" solubles dans l'eau, comme produits finaux.

Notre but a été d'étudier l'influence de certains sels métalliques comme catalyseurs d'oxydation sur la composition finale des produits ainsi que sur le rendement pondéral en acides solubles.

CHAPITRE I

OXYDATION DIRECTE DU CHARBON EN ACIDES BENZENEPOLYCARBOXYLIQUES

-:-:-:-

A - LES TECHNIQUES.

1°) LE CHARBON.

Nous avons oxydé du flambant gras Bruay dont voici l'analyse :

Analyse immédiate sur charbon sec :

cendres = 4,20 %

matières volatiles = 34,20 %

Analyse élémentaire :

Carbone .... 82,90 %

Hydrogène... 5,00 %

Oxygène .... 7,10 %

2°) L'OXYDATION.

L'oxydation a été effectuée en utilisant comme FISCHER-HOWARD ( ), VALADON (2) et DELATTRE (1), l'oxygène gazeux sous pression ; le charbon broyé et tamisé (17-26 AFNOR) étant mis en suspension dans une solution alcaline.

Tous les essais ont été fait dans un autoclave en acier inoxydable, vertical, muni d'un agitateur animé électromagnétiquement d'un mouvement de va et vient, et en

utilisant toujours 25 g de charbon en suspension dans 400 cm^3 de soude 5 N.

La pression initiale d'oxygène est de 85 Kg/cm^2 mesurée entre 21°-23°C. La montée en température se fait en 1 heure et demie environ ; et la température est maintenue pour tous les essais à 260° pendant 2 heures 30. L'opération terminée, l'oxydation est arrêtée.

L'autoclave contient une solution à peu près limpide, de couleur jaune-verdâtre. Dans le fond de l'autoclave une quantité importante de carbonate est déposée, mélangé aux cendres. On filtre ce dépôt.

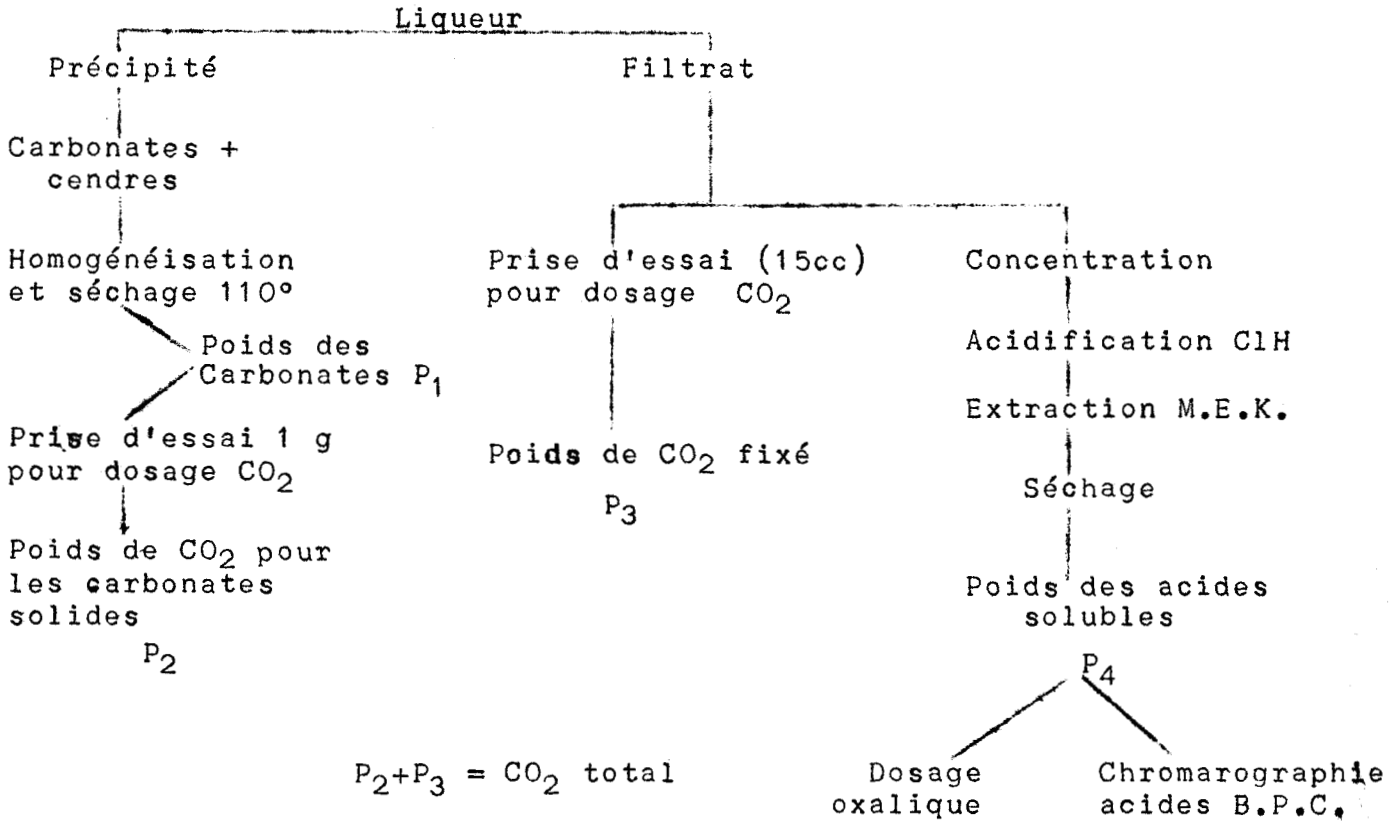
Le précipité est lavé à l'eau et séché dans l'étuve à 110°. L'eau de lavage est jointe à la liqueur. Une prise de 15 cm^3 sert au dosage du carbone sous forme de carbonate, par pesée avant et après acidification par l'acide sulfurique (2).

La solution est concentrée à ébullition jusqu'à la moitié du volume. Elle est ensuite acidifiée par de l'acide chlorhydrique 22° B, jusqu'à pHO. On porte à ébullition et on laisse refroidir. Les acides solubles sont extraits du filtrat par la méthyléthylcétone dans un extracteur en continu (2) pendant 8 heures ; le solvant est éliminé, les acides sont séchés sous vide au bain-marie.

Les carbonates solides une fois séchés, sont pesés et broyés en poudre dans un mortier. On en prélève un échantillon de 1 g et on détermine ensuite la quantité de CO_2 par l'acide de la même façon que pour les carbonates solubles.

Le tableau suivant résume les opérations effectués.

TABLEAU I



3°) ANALYSE DES ACIDES SOLUBLES.

L'analyse des acides obtenus nous montre la présence dans ceux-ci d'acide oxalique. Le dosage a été fait par méthode potentiométrique beaucoup plus précise que le dosage par le permanganate, le virage au violet de la solution étant difficile à déterminer du fait de la coloration prononcée des acides.

L'analyse des acides B.P.C. a été faite par chromatographie en phase liquide et en phase gazeuse. Dans le dernier cas il faut transformer les acides en leurs esters

méthyliques.

Pour la chromatographie en phase liquide (sels de potassium sur célite), nous avons employé la méthode VALADON (2), amélioré la séparation des différentes fractions par l'utilisation d'un spectrophotomètre UVICORD modèle 4301 de L.K.B. Cet appareil permet l'identification de substances absorbant la lumière ultra-violette de longueur d'onde 2537 Å (4).

A la sortie de la colonne chromatographique, qui est faite d'un mélange à 50 % de célite et verre pilé, le liquide passa à travers une cellule cylindrique en quartz de 0,1 ml de volume. Le rayonnement UV de λ= 2537 Å, est absorbé par le liquide de la cellule ; la partie non absorbée frappe une cellule photoélectrique 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. Le chromatogramme obtenu permet de recueillir avec précision les différentes fractions.

Pour la séparation des acides nous avons employé 7 éluants. Chaque éluant est un mélange d'éthanol de densité 0,812, d'eau, et de KOH en proportions différentes. Ils ont tous le même titre en potasse : N/33.

Les volumes et les concentrations en eau (y compris l'eau de la potasse) sont les suivants :

Eluant	N°1	200 cm^3	0 %
"	2	200	6 %
"	3	150	12 %
"	4	200	17 %
"	5	150	25 %
"	6	150	40 %
"	7	150	55 %

Le premier pic correspond à des impuretés phtaliques. Puis sortent les pics de l'acide trimellique et de l'acide hémimellique, qui correspondent aux éluants n°2 et 3. Les acides mellophanique et pyromellique passent groupé dans le quatrième éluant. Ensuite dans les 5, 6 et 7 sortent les acides prehnitique, pentacarboxylique et mellique respectivement.

Les 7 éluants introduits sont passés sur spectrophotomètre UV LERES ; on mesure leurs densités optiques à 2300 Å, par rapport à l'éluant pur. La masse de matière absorbée est donnée par la relation :

$$Q(mg) = \frac{Df \times P}{100d\ D_o}$$

Df : Densité optique de chaque fraction à 2300 Å

P : Poids de chaque fraction.

D_o : Densité optique à 2300 Å d'une solution d'acide pur à une concentration de 10 mg/litre ;

$100d\ D_o$: est une constante calculée pour chaque éluant.

d : Densité de l'éluant correspondant.

Nous avons constaté que la densité de chaque éluant enregistrée par le photomètre varie avec le temps, c'est pour celà que la mesure doit se faire immédiatement après leur sortie de la colonne.

Résultats.

L'élévation de la température interne de l'autoclave est lente au début de la réaction. Mais il arrive un moment où celle-ci démarre brusquement et la pression de l'oxygène accuse une forte baisse. La température de démarrage varie considérablement. Pour les oxydations de charbon sans catalyseur et dans les mêmes conditions les températures varient entre 137° et 150° (consulter le tableau II).

La cause principale de ces différences est à notre avis due à l'agitateur magnétique de l'autoclave, celui-ci ne tournant pas toujours à la même vitesse. Ces fluctuations n'ont pas d'influence systématique sur le rendement en acides B.P.C. (voir Tableau III).

Aux alentours de 230° l'élévation de la température devient lente et le reste juqu'à 260°.

La courbe en pointillé de la Fig.1 donne la variation de la pression d'oxygène en fonction de la température quand on a introduit dans l'autoclave 400 cm^3 de soude 5 N. Celle en trait continu étant obtenue quand on a introduit en plus 25 g de charbon. La comparaison de ces deux courbes nous permet d'observer le début de l'oxydation, c'est-à-dire de l'absorption d'oxygène. Au dessous de 135° l'oxydation est faible, et c'est entre cette température et 230° que l'oxydation du charbon est la plus importante.

Tout au long de nos expériences nous n'avons jamais trouvé d'acides humiques, ni de charbon non oxydé.

La pression résiduelle, une fois l'autoclave refroidi est comprise entre 28 et 30 Kg/cm^2.

BIBLIOTHEQUE INTERUNIVERSITAIRE SECTION DE SCIENCES LILLE

B - RESULTATS.

Bilan du Carbone pour des oxydations.

Prise de charbon 25 g ; T = 260°C ; Soude : 400cm^{3}5N Pression O_2 = 85 Kg/cm^2 ; durée : 2 heures 30 mn.

TABLEAU II

MANIP	% de C en CO_2	% de C $C_2O_4H_2$	% de C en ac.B.P.C.	Poids ac.B.P.C.	Température de démarrage
15	73	1,3	22,8	10,08 g	150°
16	68	1,08	24,5	10,8 g	141°
56	70	1,02	23,6	10,4 g	137°
57	70,5	0,97	23,4	10,3 g	142°

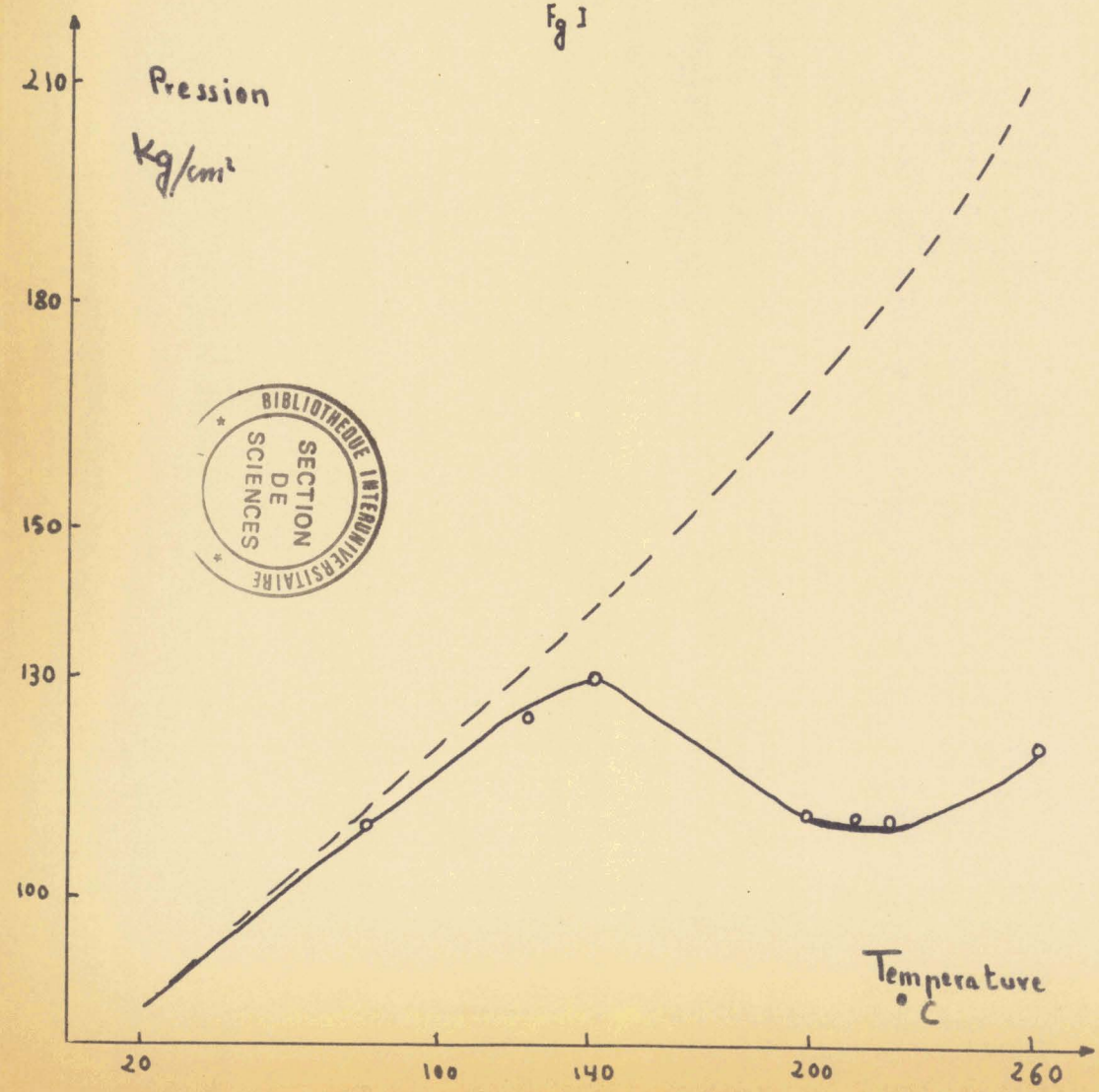
La couleur des acides est jaune pâle.

Le poids moyen que nous avons trouvé est 10,38 g. DELATRE (2) avait trouvé dans les mêmes conditions 10,13 g.

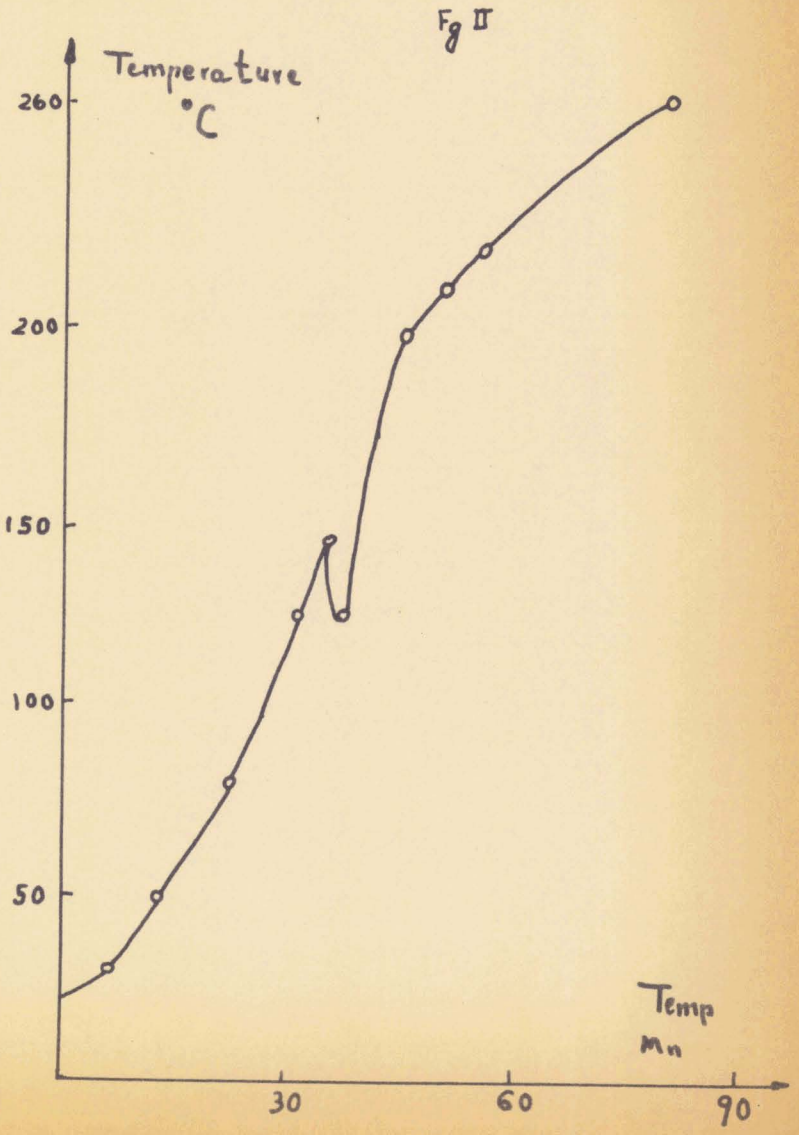
Remarque.

Nous avons observé dans toutes les oxydations que nous avons faites, qu'à l'instant précédant le démarrage il y avait une brusque diminution de température et de ce fait une diminution de pression. Cette diminution de température est en général de l'ordre de 15° environ. L'intervalle séparant cette chute de température et le démarrage de l'oxydation est d'environ 3 minutes.(Fig.2).

Ceci paraît nous indiquer qu'au cours de l'oxydation il existe une phase pendant laquelle la réaction est



BIBLIOTHEQUE INTERUNIVERSITAIRE
SECTION DE SCIENCES



endothermique.

Les ouvrages traitant de l'oxydation du charbon en milieu alcalin que nous avons consultés ne mentionnent pas cette phase.

Nous avons cru pouvoir formuler l'hypothèse suivante la première phase de la réaction consiste en la fixation de O_2 sur la macromolécule du charbon pour former un complexe peroxygène (12), (13).

Sur la courbe (Fig.1) ceci correspond à la partie où l'absorption de l'oxygène est faible.

Pendant la deuxième phase, la macromolécule de charbon arrive à un certain stade de saturation (8) que nous pourrions qualifier de critique, où elle se craque en absorbant de la chaleur pour donner des molécules plus simples. C'est sur ces structures que l'oxydation démarre avec une grande vitesse (voir (3)).

C - ANALYSE DES ACIDES B.P.C.

Résultats.

La quantité de C transformé en $C_2O_4H_2$ et trouvé dans les acides est 1,09 %.

La composition des acides B.P.C. selon la chromatographie en phase liquide est la suivante :

	% en poids	
Trimellique	12,6	
Hemimellique	8,49	
Mellophanique } Pyromellique }	23,48	N ≠ 4,109
Prenhitique	7,25	
Pentacarboxylique	24,23	
Mellique	7,25	
TOTAL	83,30 %	

BIBLIOTHEQUE INTERUNIVERSITAIRE SECTION DE SCIENCES LILLE

N : nombre de groupes carboxyles par noyau.

Ces résultats sont obtenus par l'analyse des acides solubles de la manip. 16. Nous avons fait deux chromatographies. Les résultats du tableau sont les valeurs moyennes.

Le total des acides B.P.C., dans les acides solubles est 83,30 %. DELATTRE opérant dans les mêmes conditions avait trouvé 94,5 %.

CHAPITRE II

OXYDATIONS SUR CATALYSEUR.

-:-:-

I - GENERALITES.

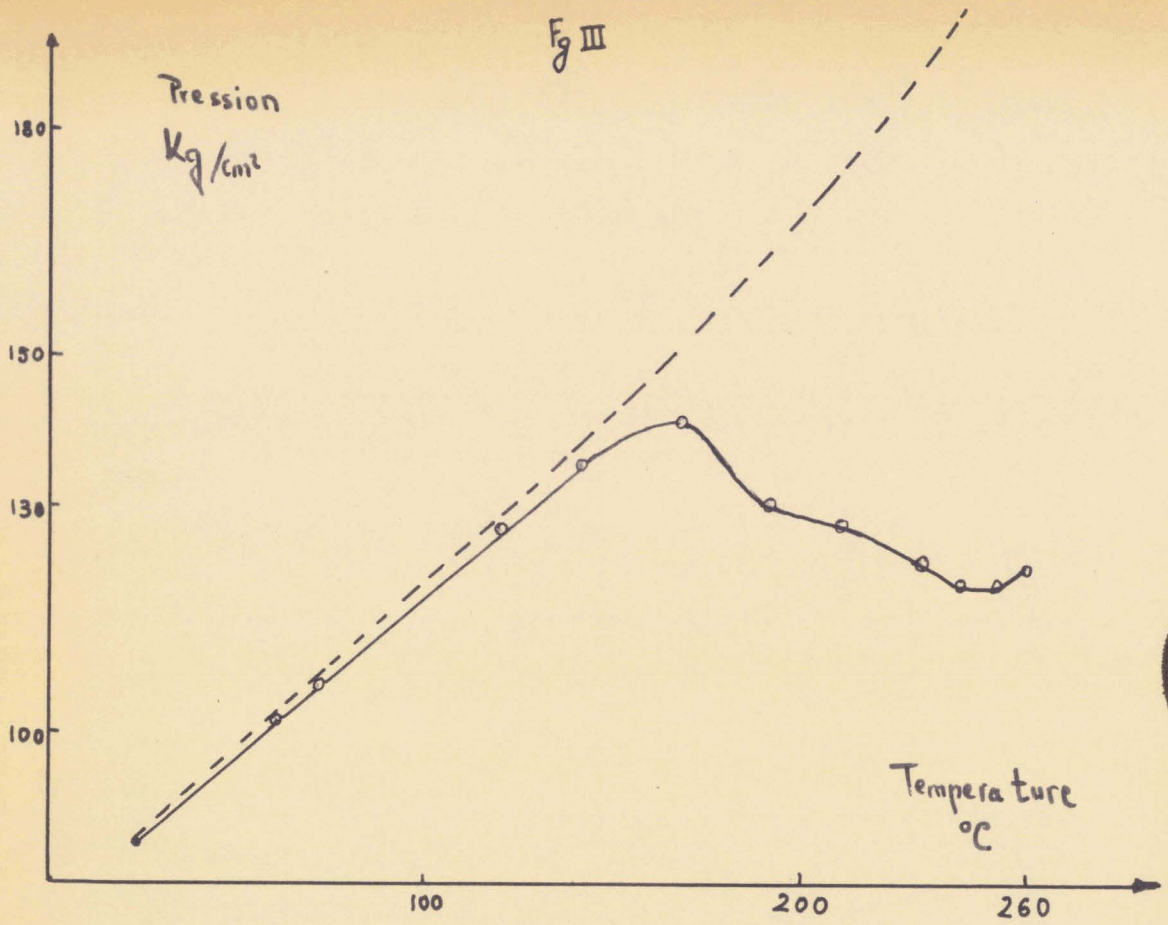
Selon KAMIYA (6) lorsqu'on additionne une quantité d'oxyde de cuivre à peu près égale à celle du charbon anhydre exempt de cendre, la vitesse de réaction est environ dix fois plus grande qu'en absence de catalyseur pour une température de réaction identique et, pour un temps de réaction identique. L'application de ce catalyseur équivaut à l'élévation d'environ 40°C sans catalyseur, mais l'oxyde de cuivre accélère simplement la réaction, presque sans influencer la quantité de produit obtenu.

HOWARD (9) ayant effectué des expériences avec addition de sels de divers métaux, a conclu que seuls les sels de cuivre et de cobalt produisent un effet accélérant uniquement la réaction de décomposition des acides formés en gaz carbonique.

Dans nos oxydations nous utiliserons principalement les sels de Ni^{++}, Co^{++}, Fe^{+++}, Cu^{++}, sous la forme de nitrates. La quantité de chaque ion sera 1/100 du charbon oxydé.

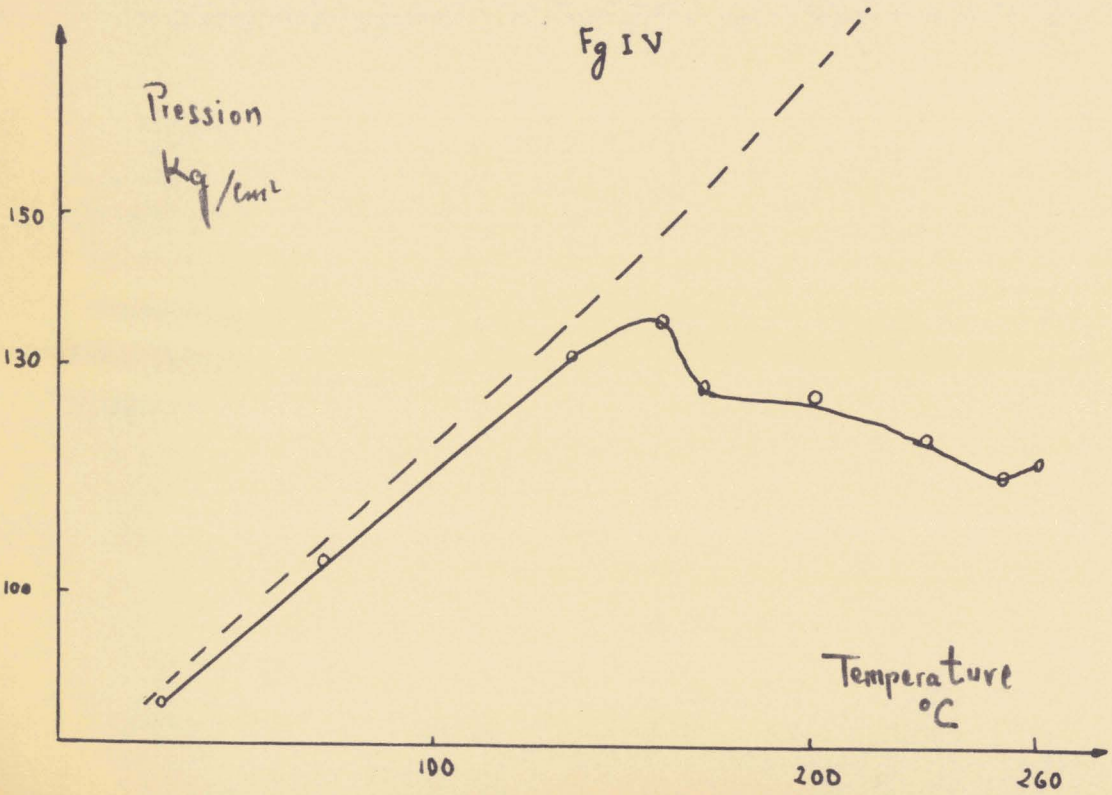
Dans la littérature nous n'avons trouvé aucun travail parlant de l'influence de ces catalyseurs sur la composition des acides.

Fg III



BIBLIOTHÈQUE INTERUNIVERSITAIRE
SECTION DE SCIENCES
LILLE

Fg IV



II - OXYDATIONS AVEC LE CATALYSEUR $Ni(NO_3)_2$.

A - CONDITIONS.

Charbon : 25 gr.
Pression : 85 Kg/cm^2 de O_2
Température : 260°C
Soude : 400 cm^3 5 N
Durée : 2 h. 30 mn
1,238 gr de $Ni(NO_3)_2$ 6 H_2O (0,25 g Ni^{++})

a) Les Techniques Opératoires.

Pour ces oxydations nous dissolvons 80 g de NaOH dans 300 cm^3 de H_2O et nous les mélangeons au charbon dans l'autoclave. Dans les 100 cm^3 de H_2O qui restent pour compléter jusqu'à 400 cm^3 on dissout le catalyseur et on l'introduit dans l'autoclave.

Une fois l'oxydation achevée et l'autoclave refroidi une partie du Ni reste en précipité sous forme de CO_3Ni et une autre partie passe dans la solution. Le procédé de dosage de CO_2 et de récupération des acides solubles est le même que celui employé dans les oxydations sans catalyseur.

Le Ni qui est dans la solution reste dans la phase inorganique quand on fait l'extraction à la M.E.K. A fin de vérification nous avons dissout 2 g des acides solubles dans NH_4OH et procédé à la réaction de la diméthylglyoxime, réactif spécifique du Ni. Dans tous les cas le résultat a été négatif.

La couleur de la liqueur à la sortie de l'autoclave est vert-jaunâtre. La couleur des acides est jaune pâle.

b) Résultats.

Au cours de ces oxydations, la température de démarrage varie entre 155° et 175°C. (consulter Tableau III). Si nous comparons ces températures à celles obtenues sans catalyseur, nous voyons qu'elles sont plus élevées. On dirait que l'oxydation est retardée.

TABLEAU III

MANIP	% de C en CO_2	% de C $C_2O_4H_2$	% de C en ac.B.P.C.	Poids ac.B.P.C	Température de démarrage
17	70,5	0,9	26,2	11,54	155°
18	71,7		25,9	11,42	175°
19	71	1,02	27	11,9	170°
20	70		25,2	11,3	170°
21	72	0,94	23,8	10,5	160°
22	68	0,92	23,8	10,5	140°

Le poids moyen des acides obtenus est de 11,19 g, ce qui suppose une augmentation de 1,6 % de charbon transformé en acides B.P.C.

La quantité de C transformé en CO_2 se maintient presque constante.

L'acide $C_2O_4H_2$ trouvé dans les acides solubles est à peu près le même.

B - ANALYSE DES ACIDES B.P.C.

Résultats.

La quantité de C transformé en $C_2O_4H_2$, et trouvé dans les acides solubles est 0,95 %. C'est-à-dire un peu inférieure à celle obtenue dans les oxydations sans catalyseur.

La chromatographie en phase liquide a donné les résultats suivants pour la manip. n°17.

	% en poids	% molaire
Trimellique	13	18,1
Hemimellique	11,1	15,2
Mellophanique) Pyromellique)	26,7	30,1
Prenhitique	8,9	10
Pentacarboxylique	20,4	20,1
Mellique	6,3	5,5
TOTAL	86,4 %	89,0

N ≠ 3,94

BIBLIOTHEQUE INTERUNIVERSITAIRE SECTION DE SCIENCES LILLE

Le nombre moyen de carboxyles est inférieur à celui des oxydations sans catalyseur.

La quantité d'acides B.P.C. dans les acides solubles est de 3 % supérieure quand nous employons comme catalyseur $(NO_3)_2Ni$.

La composition des acides varie aussi. Les plus importantes de ces variations sont celles des acides pentacarboxyliques et tétracarboxyliques, mellophanique et pyromellique en particulier. La quantité d'acide penta diminue de 3,8 %, alors que celle des acides tétra augmente de 3,4 %. Cette variation sera confirmée plus tard par chromatographie en phase gazeuse.

III - OXYDATIONS AVEC $NiCl_2$.

Afin de voir si l'action catalytique était due à l'anion NO_3^- ou au cation Ni^{++}, nous avons essayé le catalyseur Cl_2Ni 0,25 Ni^{++}. Nous avons opéré sous les mêmes conditions que lors de l'emploi de $Ni(NO_3)_2$.

Résultats.

TABLEAU IV

MANIP	Poids des acides	% de C dans les carbonates	Température de démarrage	% de C dans les acides
31	10,6	74,1	160°	24,1
32	10,4	73	150°	23,5
34	10,26	74,8	140°	23,3

Le poids d'acides solubles est inférieur à celui trouvé quand on a utilisé $Ni(NO_3)_2$, mais légèrement supérieur à celui obtenu sans catalyseur.

La quantité du C transformé à CO_2 est plus grande que dans les cas antérieurs.

De ces résultats nous pouvons tirer cette conséquence : aussi bien l'ion NO_3^- que l'ion Ni^{++} ont une action catalytique.

BIBLIOTHEQUE INTERUNIVERSITAIRE SECTION DE SCIENCES LILLE

Fig V

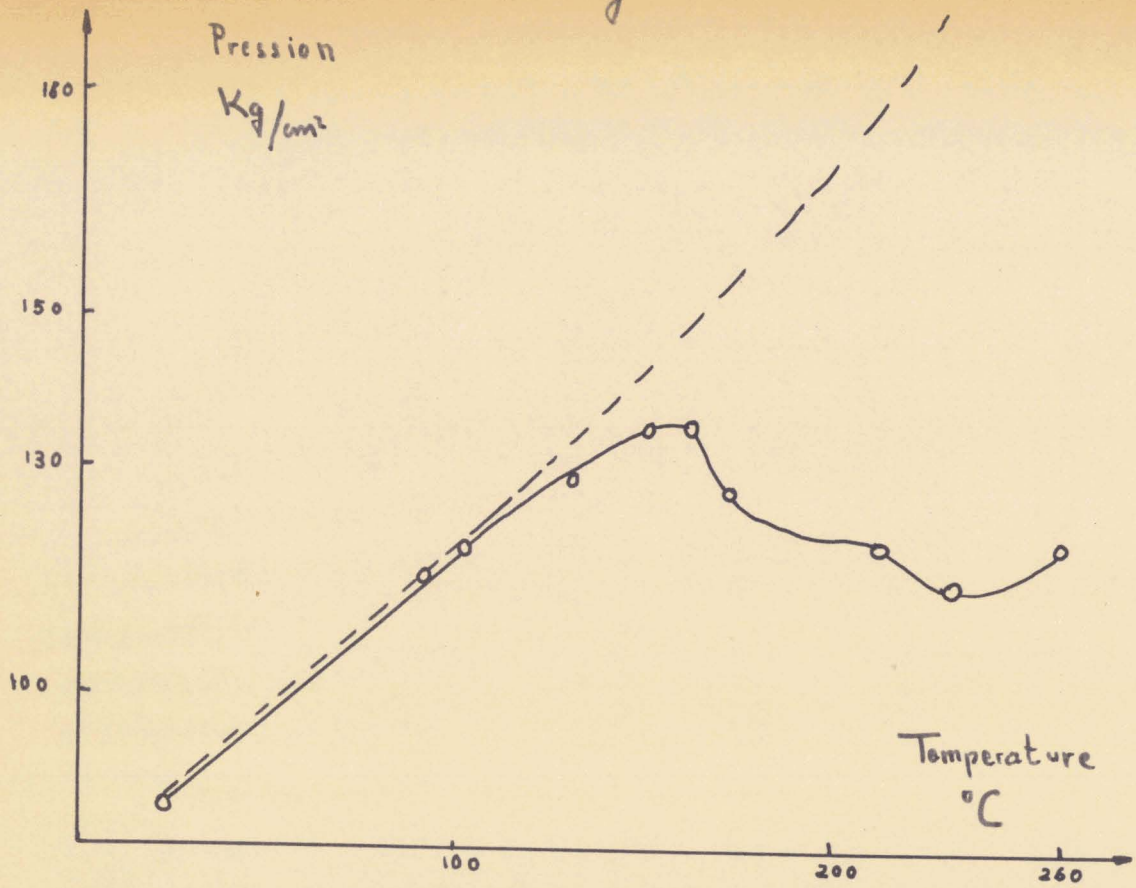
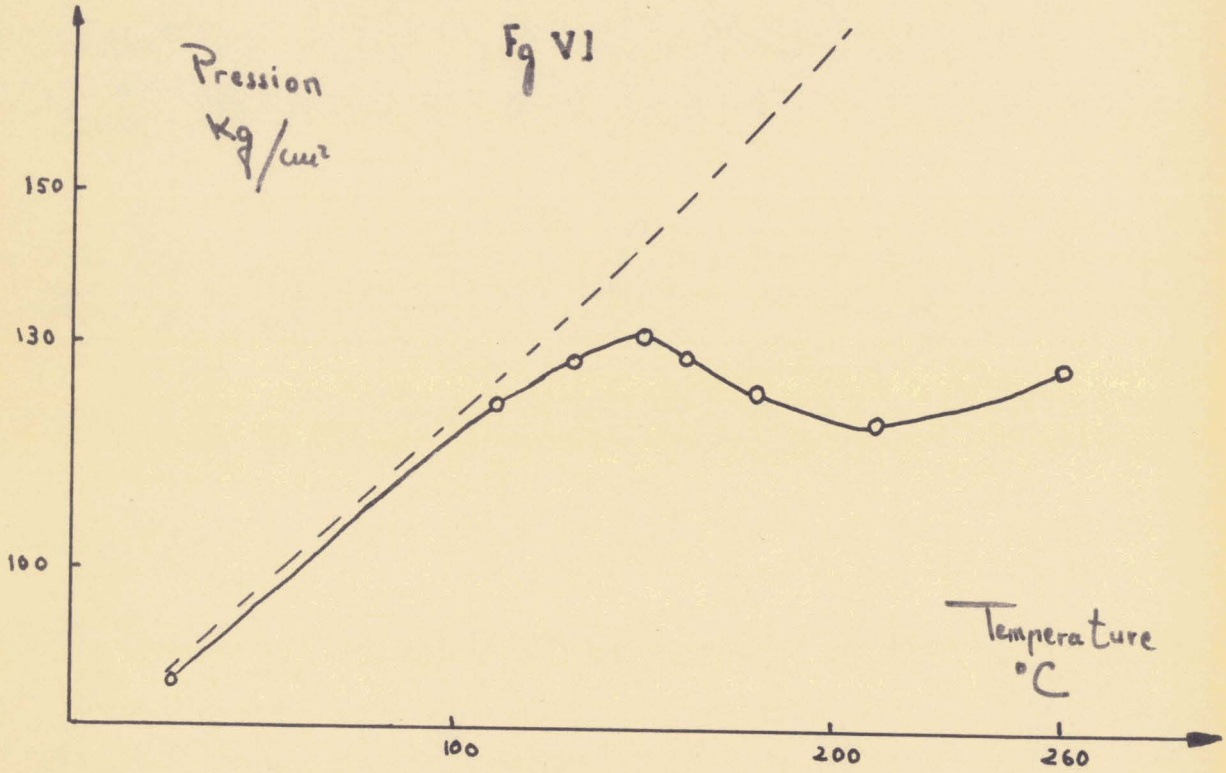

Pression
Kg/cm²
160
150
130
100
Temperature
°C
100
200
260

Fig VI


Pression
Kg/cm²
150
130
100
Temperature
°C
100
200
260

IV - OXYDATIONS AVEC $Co(NO_3)_2$.

A - CONDITIONS.

Charbon : 25 g
Pression : 85 Kg/cm^2 de O_2
Température : 260°
Durée : 2 h. 30 mn
Soude : 400 cm^3 5 N
Catalyseur : 1,234 g $(NO_3)_2Co.\ 6\ H_2O$ (0,25 g Co^{++})

Nous avons employé les mêmes techniques que pour les oxydations avec le Ni.

Résultats.

La température de démarrage varie entre 150° et 170°C.

Après oxydation nous avons trouvé dans l'autoclave en plus du précipité des carbonates un précipité de couleur noire. Celui-ci s'est montré soluble dans l'acide ClH concentré, à chaud. La réaction positive sur le sulfocyanure de potassium nous indique la présence de Co (14). Le précipité noir serait donc du Co_2O_3 (Co_3O_4).

La couleur de la liqueur à la sortie de l'autoclave est vert-jaune.

La couleur des acides est toujours jaune-pâle.

TABLEAU V

MANIP	% de C dans CO_2	% C dans les acides B.P.C.	% C dans $C_2O_4H_2$	Température de démarrage	Poids ac. B.P.C
23	67,7	23,8		150°	10,5
24	70,1	21,4	1,03	157°	9,4
25	70,3	25,4	0,99	170°	11,2 ?
26	73	24,7	1,1	160°	10,9
28	67,7	22		160°	9,7

La quantité d'acides obtenus n'est pas très reproductible. La moyenne des poids obtenus est 10,3 g. C'est sensiblement la même que lors des oxydations sous catalyseur.

B - OXYDATION DU CHARBON IMPREGNE DE $Co(NO_3)_2$.

Dans le but d'avoir un contact intime entre charbon et catalyseur, nous avons imprégné le charbon en poudre par une solution de $Co(NO_3)_2$ de la façon suivante :

Nous avons pris 1,234 g de $(NO_3)_2Co.6\ H_2O$ et nous l'avons dissout dans l'eau. La solution a été mélangée au charbon en poudre puis évaporée sous vide. Une fois sec le charbon s'introduit dans l'autoclave comme d'habitude.

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE SECTION DE SCIENCES LILLE

Résultats.

MANIP	% de C dans CO_2	% de C dans $C_2O_4H_2$	Poids des acides B.P.C.	Température de démarrage
49	77,2	1,2	9,5	150°C
50	73,9	1,1	10,03	135°C

Le poids des acides obtenus est inférieur à celui obtenu lorsque nous introduisions la solution du catalyseur directement dans l'autoclave.

Par ailleurs la quantité de C transformé en CO_2 est assez supérieure

C - ANALYSE DES ACIDES B.P.C.

Résultats.

Nous avons fait la chromatographie en phase liquide des acides des manip 28 (2 fois) et 23. C'est-à-dire quand nous employons comme catalyseur $Co(NO_3)_2$.

	Manip 28	Manip 23	Moyen	
Trimellique	11	10,2	10,6	
Hemimellique	9,22	9,34	9,28	N ≠ 4,091 (manip 28)
Mellophanique / Pyromellique	26,75	26,5	26,62	N ≠ 3,967 (manip 23)
Prenhitique	9,5	6,4 ?	7,95	
Pentacarboxylique	18,75	17	17,88	
Mellique	4,7	4,6	4,65	Moyen N ≠ 4,029
TOTAL	79,92%	74,04%	76,77%	

Dans ces acides solubles nous avons un pourcentage de 77 % en acides B.P.C. ; c'est -à-dire 6 % en moins que lorsque nous n'utilisons pas de catalyseur et 9 % de moins que losque nous employons $(NO_3)_2Ni$.

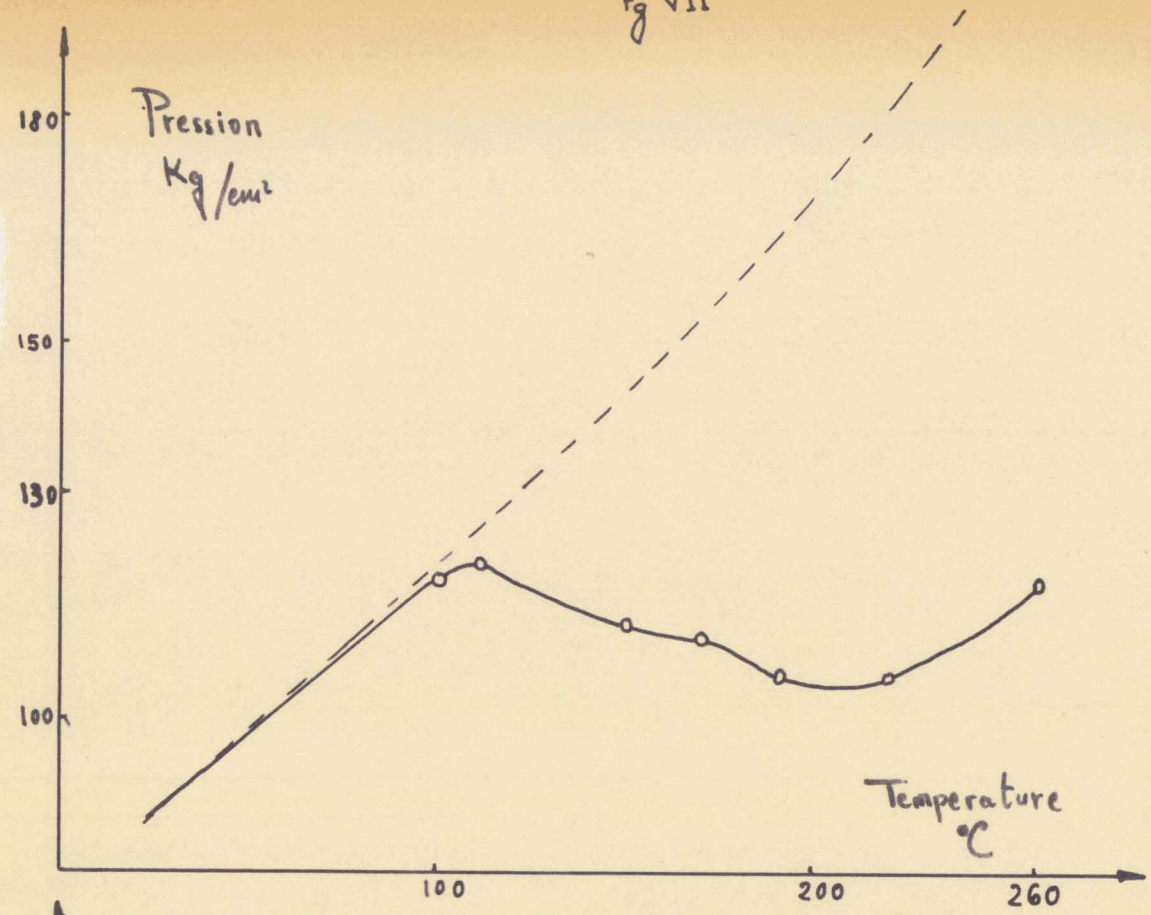
Dans ces oxydations nous voyons aussi que le pourcentage en acides pentacarboxyliques est inférieur à celui obtenu dans les oxydations avec catalyseur ; tandis que le pourcentage en mellophanique augmente, comme quand nous utilisons le catalyseur $Ni(NO_3)_2$.

Le pourcentage en acide mellique diminue de 3 %. Le nombre moyen de carboxyles est supérieur à celui des oxydations sans catalyseur et supérieur à celui des oxydations catalysées par Ni^{++}.

Dans ces oxydations nous voyons aussi que le pourcentage en acides pentacarboxyliques est inférieur à celui obtenu dans les oxydations avec catalyseur ; tandis que le pourcentage en mellophanique augmente, comme quand nous utilisons le catalyseur $Ni(NO_3)_2$.

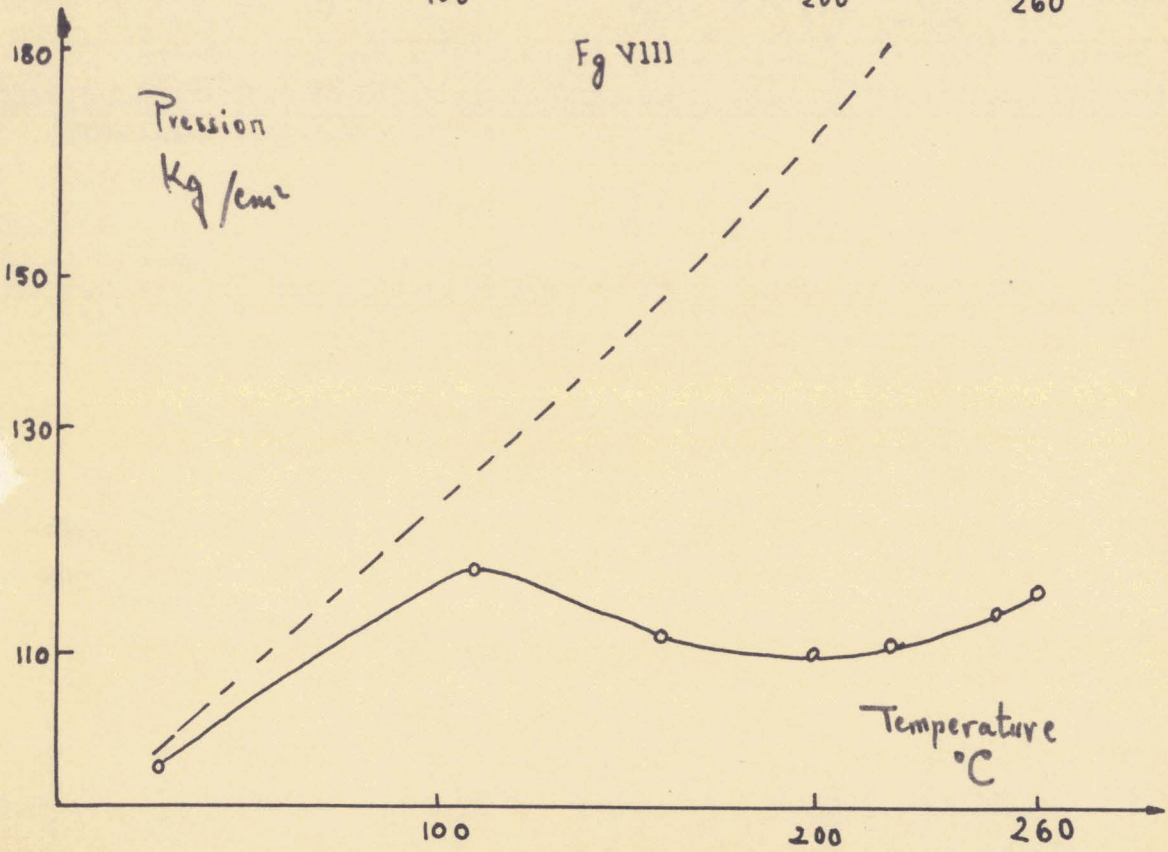
Le pourcentage en acide mellique diminue de 3 %. Le nombre moyen de carboxyles est supérieur à celui des oxydations sans catalyseur et supérieur à celui des oxydations catalysées par Ni^{++}.

Fg VII



BIBLIOTHEQUE INTERUNIVERSITAIRE
SECTION DE SCIENCES
LILLE

Fg VIII



V - OXYDATIONS AVEC LE CATALYSEUR $(NO_3)_3Fe$.

A - CONDITIONS.

25 g de charbon
400 cm^3 de NaOH 5 N
Temps : 2 h 30 mn
Température : 260°C
Pression : 85 Kg/cm^2 de O_2
1,8 g de $Fe(NO_3)_3.9\ H_2O$ (0,25 g Fe^{+++})

B - RESULTATS.

TABLEAU VI

MANIP	Poids des acides	% de C dans les acides	% de C dans CO_2	Température de démarrage	% de C dans $C_2O_4H_2$
44	9,7	22	73,4	125	
45	9,6	21	74	110	1,18
46	10,2	23,6	70,5	120	1,12

L'oxydation démarre entre 110 et 125° donc à température plus basse que lors des oxydations en présence de Co^{++} ou de Ni^{++}.

La courbe P/T est presque la même que dans les autres cas.

Le poids des acides est inférieur à celui obtenu sans catalyseur.

La quantité de C transformé en CO_2 est supérieure.

Nous pouvons dire que l'influence catalytique est négative pour ce qui est les rendements pondéraux des acides B.P.C.

VI - OXYDATIONS AVEC $Cu(NO_3)_2$.

A - CONDITIONS DES OXYDATIONS.

Charbon Bruay : 25 g
Pression initiale : 85 Kg/cm^2 de O_2
Température : 260°C
Temps : 2 h 30 mn
Soude : 400 cm^3 5 N
1,16 g $Cu(NO_3)_2$ (0,25 g Cu^{+2})

BIBLIOTHEQUE INTERUNIVERSITAIRE SECTION DE SCIENCES LILLE

B - RESULTATS.

TABLEAU VII

MANIP	Poids des acides	% de C dans les acides	% de C dans CO_2	Température de démarrage	% de C dans $C_2O_4H_2$
47	6,6	15 %	74,4	120°	
48	6,2	14 %	77,2	118°	0,85

Nous voyons cette fois une très grosse diminution du poids d'acides obtenus.

La quantité de CO_2 obtenu est assez supérieure à celle des autres oxydations.

Quand KAMIYA (6) utilise (CuO) comme catalyseur il obtient aussi un rendement inférieur aux oxydations sans catalyseur. Ceci semble confirmer l'accélération de l'étape de transformation des acides B.P.C. en CO_2.

TABLEAU VIII

CATALYSEUR	Poids des acides solubles	% de C dans les acides	% de C dans CO_2	% de C dans $C_2O_4H_2$	Température de démarrage	Pourcentage en Poids					
						Trimellique	Hemimellique	Mellophanique Pyromellique	Prenhitique	Pentacarboxylique	Hexacarboxylique
sans	10,37 g	23,58	70,38	1,09	137°-150°	12,6	8,49	23,48	7,25	24,23	7,25
$Ni(NO_3)_2$	11,19 g	25,3	70,53	0,95	140°-175°	13	11,1	26,7	8,9	20,4	6,3
$Co(NO_3)_2$	10,3 g	23,5	69,76	1,04	150°-170°	10,6	9,28	26,62	7,95	18,88	4,65
$Fe(NO_3)_3$	9,8 g	22,2	72,63	1,15	110°-125°						
$Cu(NO_3)_2$	6,4 g	14,5	76,8	0,85	118°-120°						
Cl_2Ni	10,42 g	23,63	73,9		140°-160°						

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE LILLE SECTION DE SCIENCES

C H A P I T R E III

METHODES ANALYTIQUES DES ACIDES SOLUBLES PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

-:-:-

I - GENERALITES

De toutes les méthodes d'analyse des acides solubles qui ont été proposées :

- Chromatographie sur papier (2)
- Chromatographie en phase liquide (2)
- Extraction fractionnée
  Décarboxylation des acides et étude des produits résultants au spectrographe de masse.
- Estérification puis séparation et identification des esters par distillation fractionnée.

aucune n'a donné la composition de l'ensemble du mélange.

DELATTRE, MOREAUX et REBOUCHE, successivement essayèrent de mettre au point une méthode chromatographique en phase gaz des esters méthyliques des acides.

II - ESTERIFICATION DES ACIDES SOLUBLES.

DELATTRE (1) avait étudié deux méthodes d'estérification :

a) Estérification directe des acides à la pression atmosphérique par le méthanol en gos excès en présence d'ClH gaz.

Le rendement est seulement 21,5 % d'acides transformés en esters neutres, après 7 heures d'estérification.

b) La seconde méthode a été l'estérification selon CLINTON et SASKOWSKI (15).

L'opération est longue et le rendement faible 75,8 % des acides estérifiés. De plus, l'estérification est sélective : les acides penta et hexacarboxyliques réagissent plus lentement.

MOREAUX (3) utilisait deux méthodes :

a) Estérification par le méthanol CH_3OH en présence de trifluorure de bore BF_3.

b) Estérification par le diazométhane CH_2N_2.

C'est avec le diazométhane (CH_2H_2) que les résultats obtenus sont les meilleurs.

Une autre méthode d'estérification est employée par KAMIYA (11) ; utilisant le méthanol, sous pression à 100°-120°C, avec comme catalyseur de l'acide sulfurique. Mais cette méthode ne lui permet d'estérifier que les di tri tétra et pentacarboxyliques.

III - ESTERIFICATION AU DIAZOMETHANE.

Pour nos estérifications nous avons utilisé le diazométhane.

A - REACTIONS.

$$CH_3NH_2 + HCl \longrightarrow CH_3-NH_3^+Cl^-$$

$$CH_3-NH_3^+Cl^- + O=C(NH_2)_2 \xrightarrow{\text{chaud}} O=C(NH_2)(NHCH_3) + ClNH_4$$

$$O=C(NH_2)(NHCH_3) + HNO_2 \xrightarrow{0°} O=C(NH_2)(NO)(N(CH_3)) + H_2O$$

Nitrométhylurée

La N.M.U. est conservée à une température de 0°C.

$$O=C(NH_2)(NO)(N(CH_3)) + KOH \xrightarrow[-5°]{\text{éther}} CH_2N_2 + KCNO + 2\,H_2O$$

$$C_6H_6-N'(COOH)_{N'} + NCH_2N_2 \longrightarrow C_6H_6-N'(C(=O)OCH_3)_{N'} + N'N_2$$

B - LES TECHNIQUES.

La technique employée est celle mise au point par MOREAUX (3).

Un premier ballon est destiné à produire le dégagement de N.M.U. et il contient : 100 cm^3 d'éther, 50 cm^3 de

KOH 50 %, et 15 g de N.M.U. L'atmosphère d'éther créée élimine le risque d'explosion.

La fiole à réaction contient : 100 cm^3 d'éther, 50 cm^3 de chloroforme, des acides solubles, du méthanol. Dans cette fiole nous faisons barboter le CH_2N_2. La température du vase à réaction est maintenue à 0°C.

Le CH_2N_2 en excès on le fait passer dans une fiole qui contient de l'éther à 0°C.

Le cours de la réaction est controlé par barbotage du CH_2N_2 dans une solution de ClH dilué, qui décompose aussi le CH_2N_2 non fixé.

On estérifie toujours entre 4 à 5 g d'acides.

Nous avons dissout les acides dans la plus petite quantité possible de méthanol pour obtenir une meilleure estérification.

Pour chaque oxydation nous avons employé 25 g environ de N.M.U.

L'extraction des esters est faite comme indiqué au Tableau X.

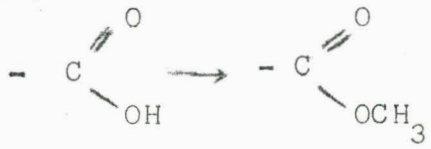
Résultats.

TABLEAU IX

Acides de la manip n°	Poids des acides à estérifier	Poids des esters	Acides sans estérifier	N'
16	4,2718	4,4	0,6638	4,01
28	3,165	3,67	0,165	4,06
32	4,3118	4,9	0,321	4,15
46	3,9788	3,63	1,0428	4,30
45	4,023	4,5	0,358	4,23
47	3,752	4,12	0,432	4,38
49	4,253	4,642	0,462	4,086
54	4,502	4,93		
24	4,4710	5,30		
23	3,562	3,612		

BIBLIOTHEQUE INTERUNIVERSITAIRE SECTION DE SCIENCES LILLE

Si l'on admet que la masse moléculaire moyenne des acides (3) de départ est M = 255 et que l'estérification un groupement carboxyle



correspond à une augmentation de poids de 14 g, le nombre moyen de carboxyles N' par molécule moyenne sera donné par la relation :

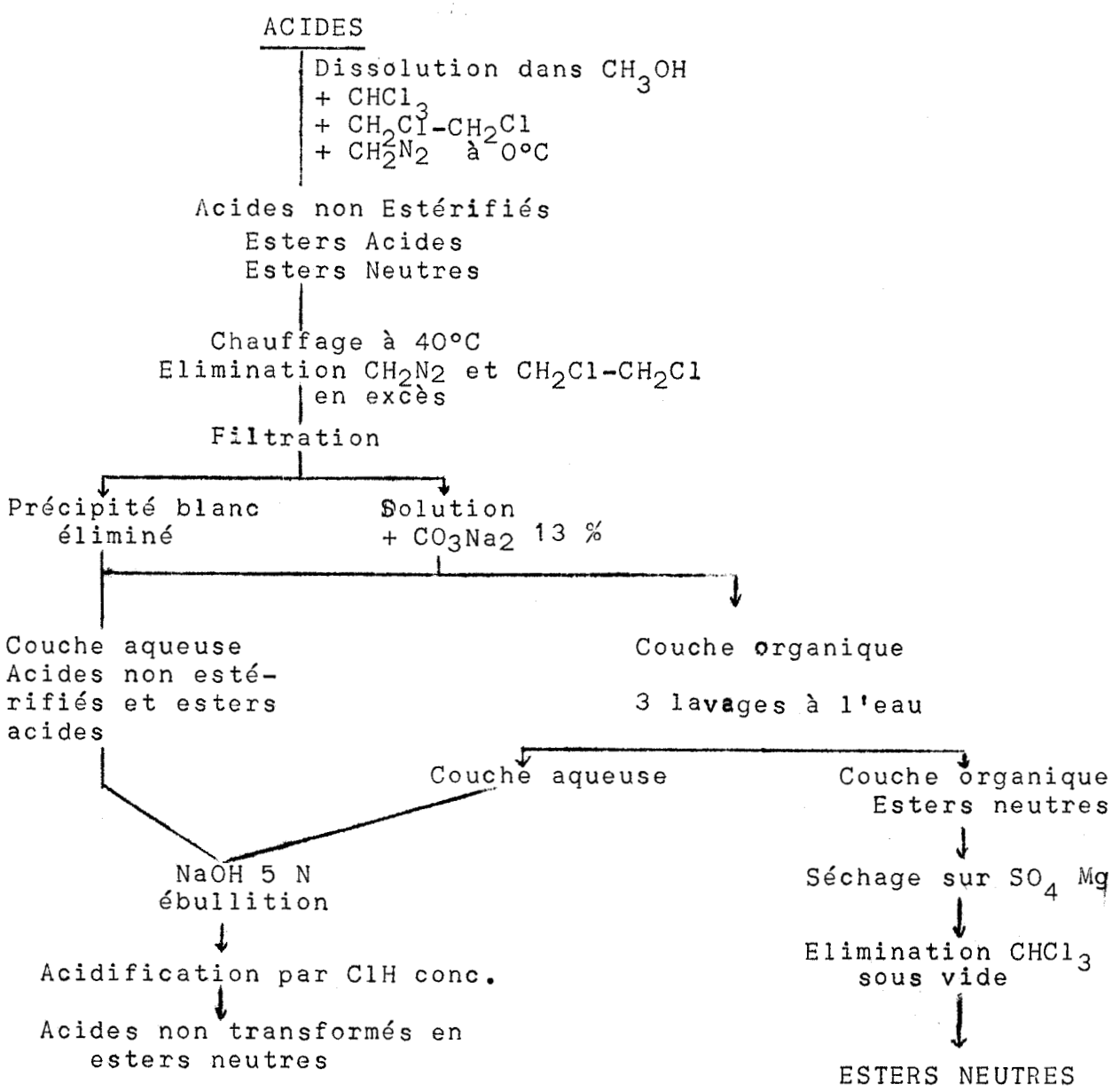
$$\frac{P}{M} = \frac{P'}{M + 14\ N'}$$

P : représente le poids d'acides estérifiés

P' : représente le poids d'esters neutres

De cette façon nous avons calculé N' pour toutes les estérifications du tableau IX.

ESTERIFICATION AU DIAZOMETHANE



Remarque.

Cette méthode basée sur différentes pesées des acides avant et après estérification ne nous semble pas très indiquée; des pertes de produits étant en effet susceptibles de se produire durant les divers manipulations, celles-ci introduisant une assez grande variation dans la valeur de N'.

IV - CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE (7).

A - APPAREILLAGE.

L'appareil utilisé est un "F & M Research Analytical Chromagraph " à double colonne. Cet appareil permet des analyses en température programmée de la température ambiante à 500°C.

L'injection des esters se fera dans une seule colonne ; l'autre colonne servant à compenser la dérive de la ligne de base due à l'évaporation de la phase stationnaite à haute température.

B - CONDITIONS OPERATOIRES (7).

Les colonnes employées sont en"méthyl silicone gum S.E. 30" déposé sur "Diatoport S" dans le pourcentage pondéral de 10 % en silicone.

Diamètre 1/4 de pouce
Longueur 1,30 m.

Azote	Pression 4 Kg/cm^2	Débit 50 cc/mn
Hydrogène	2 " "	50 " "
Air	1 " "	350 " "
Détecteur	350°C	
Injecteur	350°C	
Programme	120° 300°C	à 6°/mn

Sensibilité de l'enregistreur 4.10^3

C - REMARQUE.

L'étalonnage de l'appareil par des produits purs n'étant pas encore effectué, il nous a été impossible de pratiquer l'analyse quantitative de nos produits. Nous avons cependant comparé les résultats finaux de nos oxydations par comparaison entr'eux de différents chromatogrammes obtenus.

D - RESULTATS ET DISCUSSION.

Les pics correspondant à les esters suivants :

4 = Hemimellate
5 = Trimellate
6 = Prenhitate
7 = Pyromellate
8 = Mellophanate
9 = Penta
10 = Mellate.

Les chromatogrammes des acides par oxydation catalytique représentatif des acides obtenus par oxydation simple.

a) Le chromatogramme II représentatif des acides catalytiques au ($Ni(NO_3)_2$) nous montre que ce catalyseur augmente très fortement le pourcentage en produits légers. Par contre il y a diminution sensible du pourcentage d'acide pentacarboxylique et hexacarboxylique (pics 9 et 10) relativement aux quantités d'acides tétra notamment (pics 6 et 7).

Ces résultats confirment donc ceux obtenus par chromatographie en phase liquide.

Les pics des produits plus lourds que l'acide hexa ne subissent pour leur part aucune modification.

b) Le chromatogramme III correspondant aux acides catalytiques au (Cl_2Ni) présente le même aspect que le précédent.

c) La chromatogramme IV des acides au ($Co(CO_3)_2$) est également très sensiblement identique au chromatogramme II.

d) La chromatogramme V relatif aux acides catalytiques ($Fe(NO_3)_3$) apporte quant à lui de très grandes modifications dans son aspect.

Il y a notamment une augmentation considérable (du simple au triple) du pourcentage en acide hexacarboxylique (pic 10) et apparition des nouveaux pics. Nous citerons en particulier les deux pics (X_1, X_2) qui sont en grande quantité dans le mélange et dont l'identification reste à faire.

e) Chromatogramme VI relatif aux acides catalytiques au ($Cu(NO_3)_2$) laisse entrevoir quant à lui une assez nette augmentation du pourcentage en acides tricarboxyliques, penta et hexa également, de l'acide mellophanique proportionnellement aux deux autres tétra ; apparition du pic X_1, comme pour le ($Fe(NO_3)_3$) d'un autre pic encore (X_3) précédent le pic de l'acide hexa (10).

<u>Conclusion.</u>

Il est dommage que l'analyse quantitative absolue n'ait pu être faite, cependant les premiers résultats nous laissent entrevoir l'influence des catalyseurs dans l'oxydation de la houille, sur la composition finale des produits.

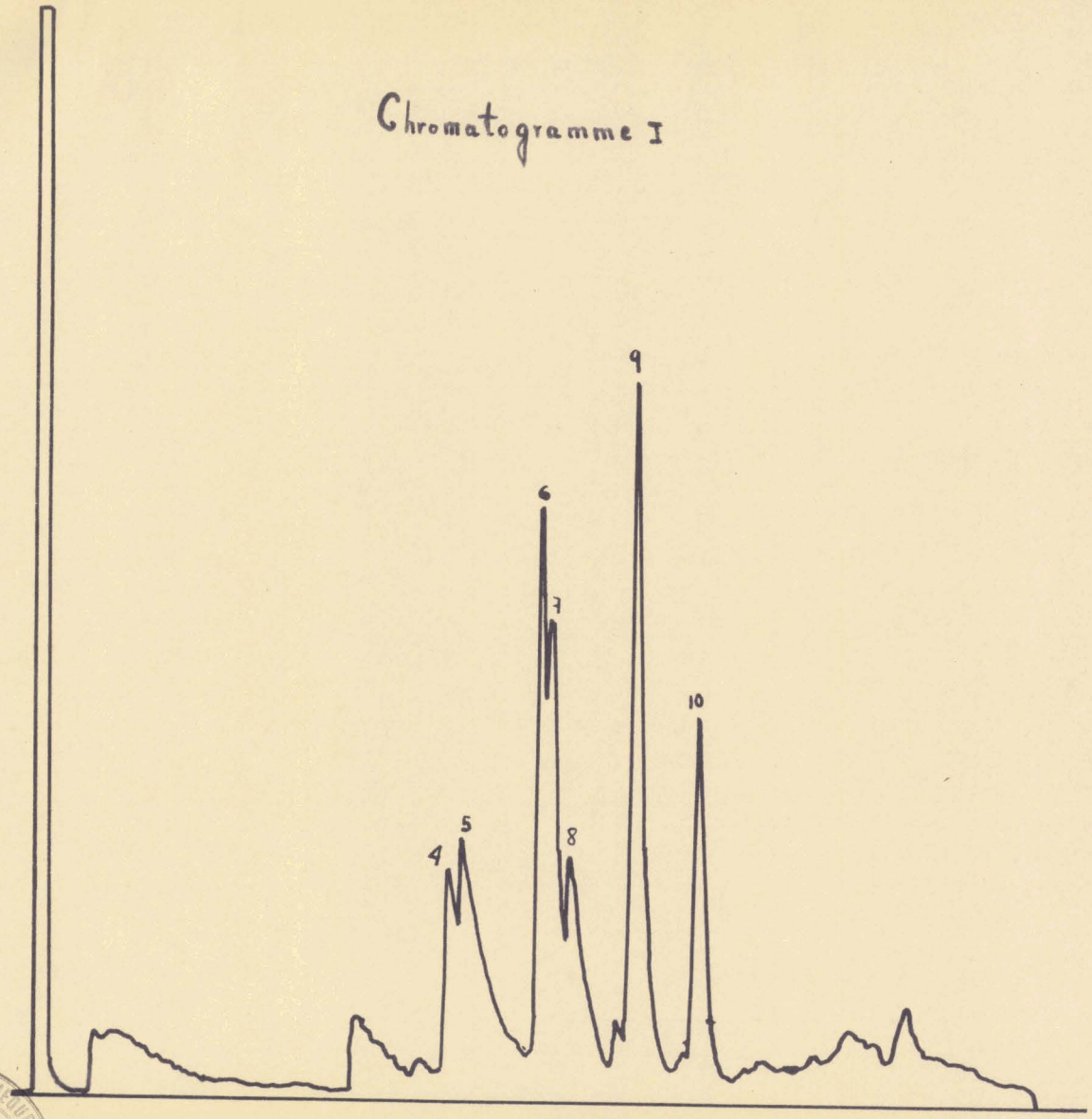
CONCLUSION GENERALE

-:-:-

Les résultats des expériences réalisées permettent de conclure que seul le catalyseur au nickel améliore le redement en acides B.P.C. Le catalyseur au cobalt ne fait pratiquement pas varier le poids des acides récupérés, alors que le catalyseur au fer et surtout le catalyseur au Cu provoquent une diminution de la quantité des acides produits en favorisant la dégradation complète en CO_2.

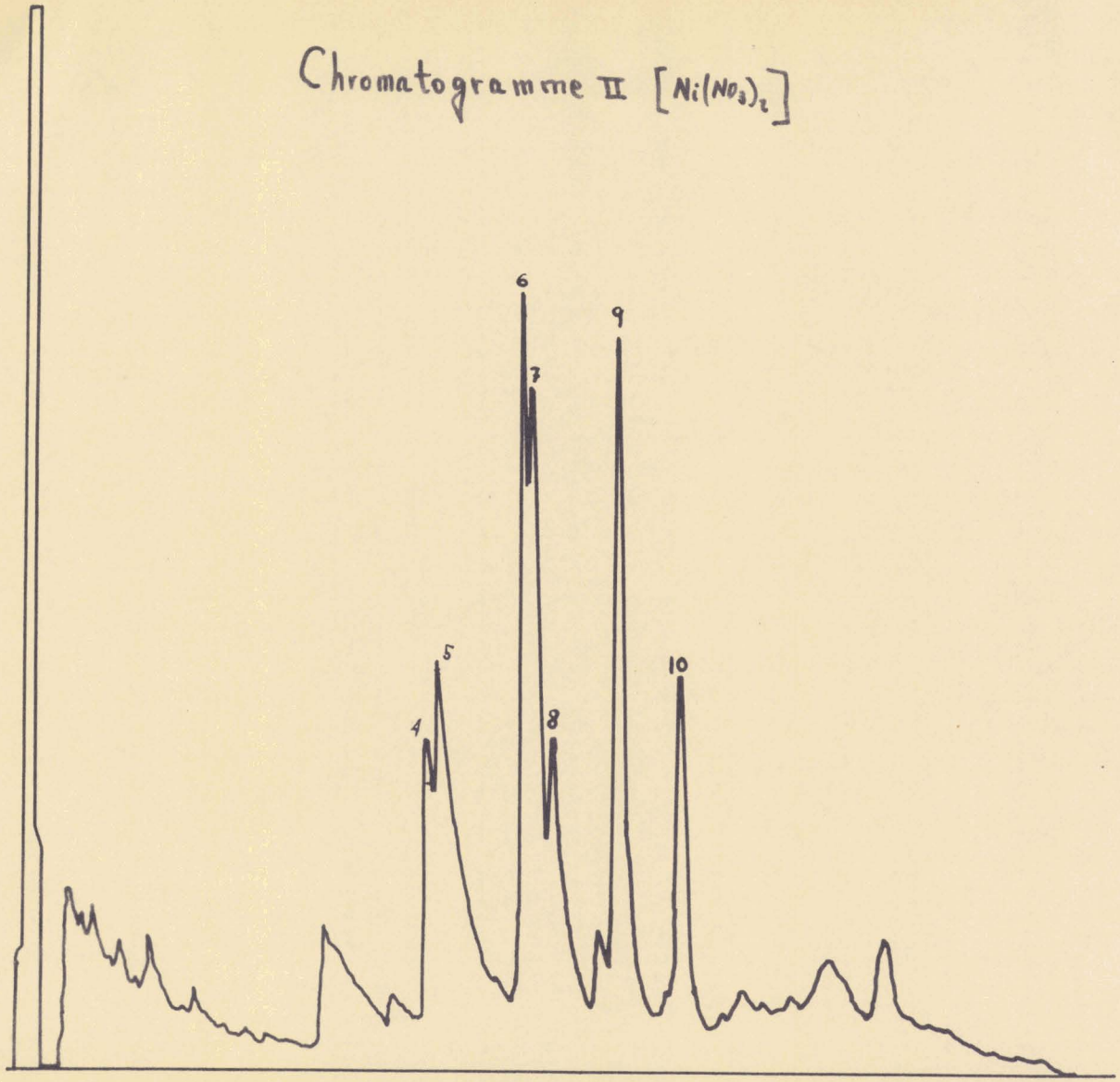
L'addition des catalyseurs dans les oxydations fait varier la composition des acides B.P.C. Les catalyseurs au cobalt et au nickel le font d'une façon très semblable. Le catalyseur au fer est celui qui amène les modifications les plus importantes.

Chromatogramme I



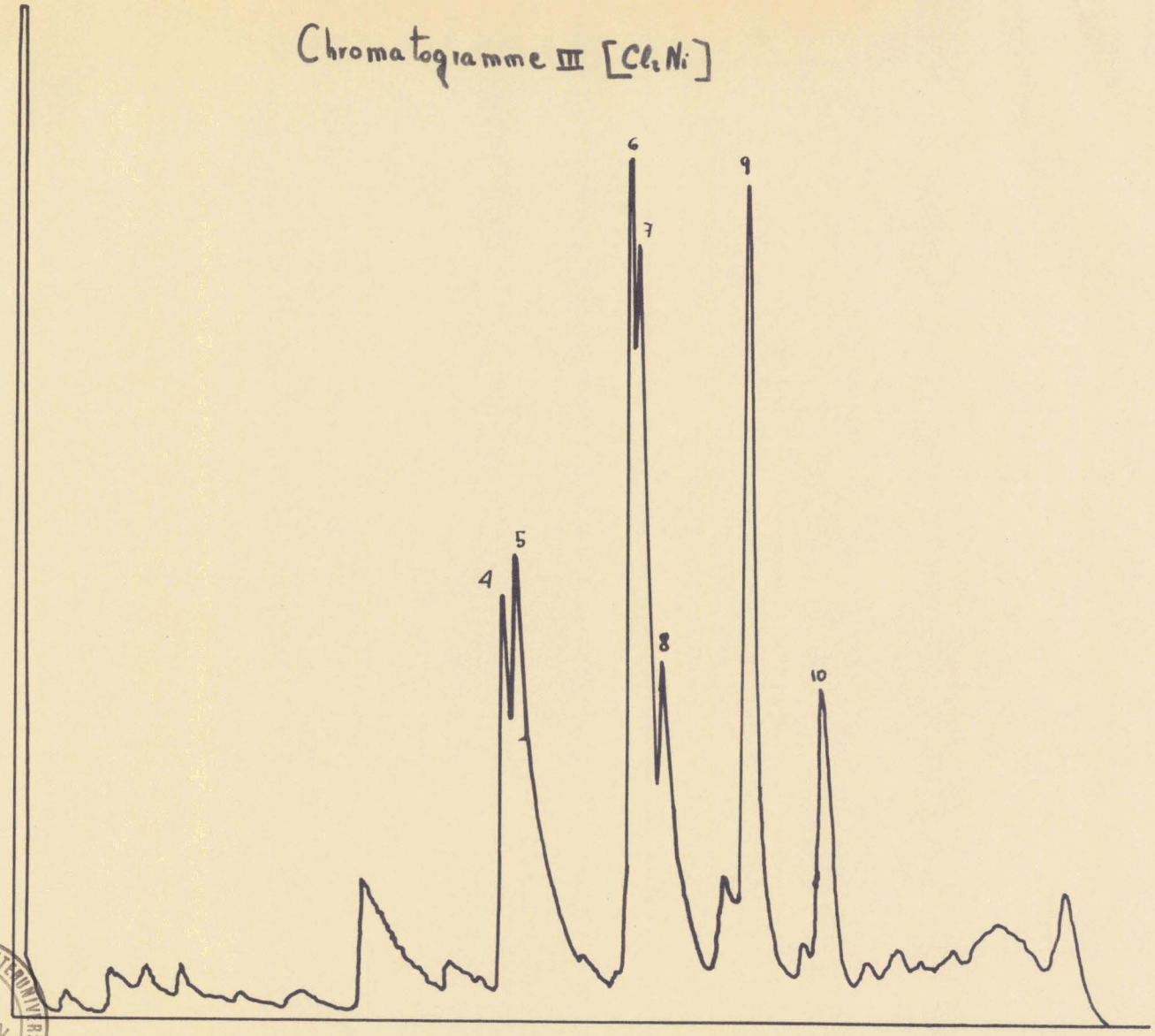
BIBLIOTHÈQUE INTERUNIVERSITAIRE
SECTION DE SCIENCES
LILLE

Chromatogramme II [$Ni(NO_3)_2$]



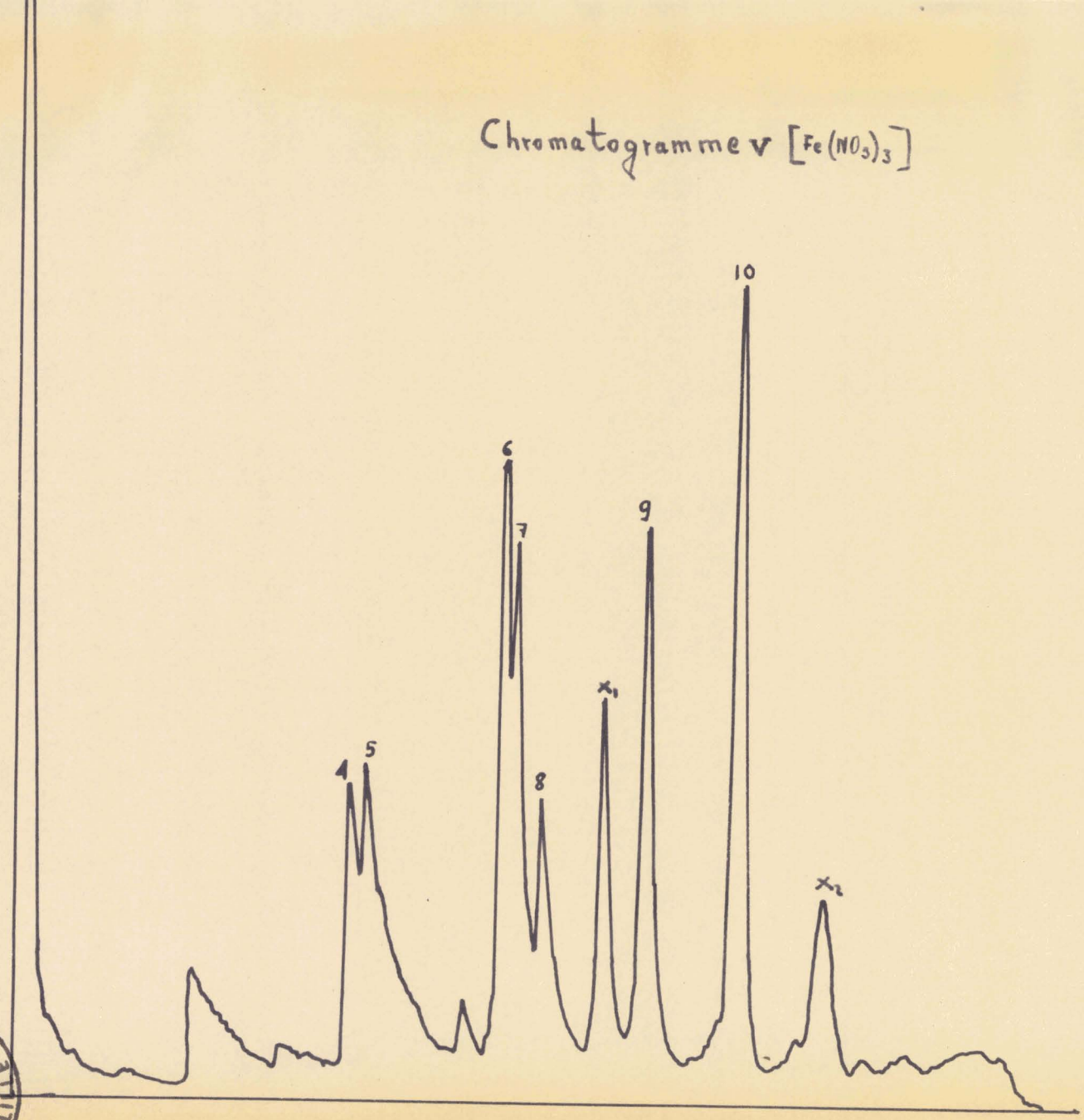
BIBLIOTHEQUE INTERUNIVERSITAIRE
SECTION DE SCIENCES

Chromatogramme III [Cl_2Ni]



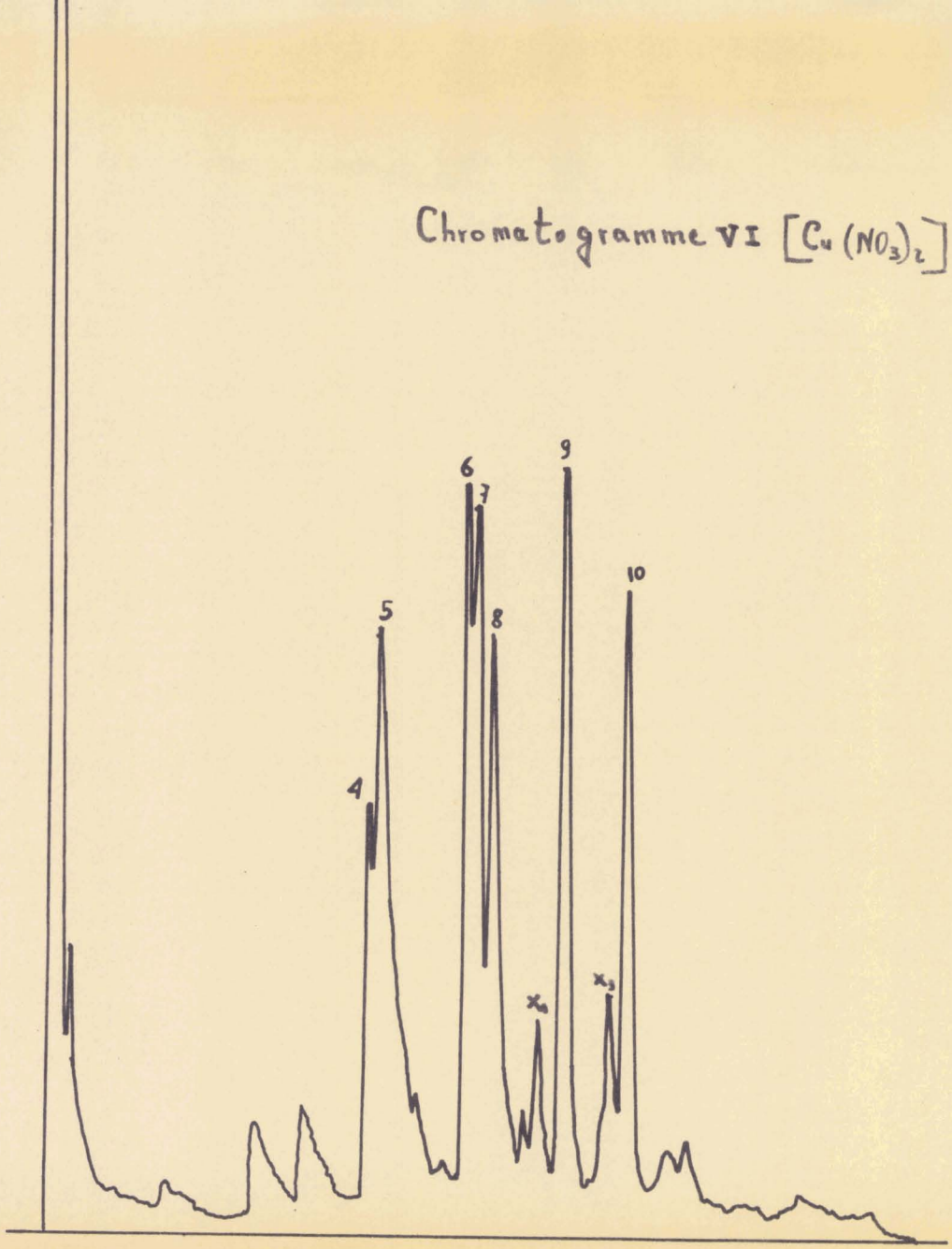
BIBLIOTHEQUE INTERUNIVERSITAIRE
SECTION DE SCIENCES
LILLE

Chromatogramme V [$Fe(NO_3)_3$]



BIBLIOTHÈQUE INTERUNIVERSITAIRE
SECTION DE SCIENCES
LILLE

Chromatogramme VI [$Cu(NO_3)_2$]



BIBLIOTHÈQUE INTERUNIVERSITAIRE SECTION DE SCIENCES LILLE

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

1 - P. DELATTRE. Thèse d'Ingénieur-Docteur. Lille. 1962.

2 - F. VALADON. Thèse d'Ingénieur-Docteur. Lille. 1959.

3 - Y. MOREAUX. Thèse de 3ème Cycle. Lille. 1964.

4 - J.P. REBOUCHE. Thèse de 3ème Cycle. Lille. 1965.

5 - J.E. GERMAIN, P. DELATTRE & J. GUILLON. Bull.Soc.Chim. 1962. p.779-794.

6 - Y. KAMIYA. J.Chem.Soc. Japon. Vol.59. n°2, Février 1956. p.197-202.

7 - P. CALIN - D.E.A. Lille. 1965.

8 - C. GEORGIADIS. Préparation des acides B.P.C. aux basses pressions. Usines Chimiques de Mazingarbe. Décembre 1962.

9 - GONZALEZ SANCHEZ. Combustibles. Zaragoza. Janvier. Février 1954. p.3-39.

10 - Organic Synthèses. Colle II. 414. Edit.John.Willy & Sons Inc.London.

11 - Y. KAMIYA. Bulletin of the Chemical Society of Japon. Vol.33. n°12. Décembre 1960. p.1656-1660.

12 - V.F. ORECHKO. Bulletin de l'Academie desSciences de l'U.R.S.S. 2. Novembre 1949. p.249-257.

13 - R.E. JONES & D.T. TOWNEND. J.Soc.Chem.Ind. 58. Juillet 1949. p.197-201.

14 - S. ARRIBAS. Quimica analitica analitativa p.212.Editeur Paraninfo. Madrid.

15 - R.O. CLINTON, S.C. SASKOWSKI. J.Amer.Chem.Soc.70,1948. p.3135.