

50.376
1967
9

THÈSE

Présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Lille

pour obtenir le titre de

DOCTEUR-INGÉNIEUR

(CHIMIE DE LA HOUILLE)

par

HOANG CO DINH

Ingénieur E. N. S. C. Montpellier

Licencié ès Sciences



Oxydation du charbon de Bruay préoxydé en dissolution alcaline

Soutenue à Lille le 3 Juin 1967

devant la Commission d'Examen :

Président

Monsieur Ch. GLACET,

Examineurs

Monsieur J-P. BEAUFILS

Monsieur M. BLANCHARD

Membre Invité

Monsieur J-E. GERMAIN

En hommage à mon Maître ,

Monsieur le Professeur J.E. GERMAIN

Qu'il me soit ici permis de lui exprimer
mes remerciements et ma profonde grati-
tude pour les conseils et l'aide qu'il
m'a accordés au cours de mon travail .

Kính dâng Ba Đê

Chúng giám cho lòng kính yêu và biết
on của con .

Thân ái tặng

Các anh các chị
Các bạn của tôi
chú Trường
và hết cả các cháu

Je remercie très vivement , Messieurs les Professeurs
GIACET , BEAUFILS et BLANCHARD , d'avoir bien voulu accepter
de juger ce travail .

A tous mes camarades de laboratoire et Messieurs les Ar-
tisans , j'adresse avec mes remerciements , pour l'aide qu'ils
m'ont apportés , l'expression de ma sincère amitié .

A TOUS MES AMIS

A TOUS LES MIENS

en témoignage de mon affection

| | | |
|------|------------------|----------------------------------|
| MM. | DEHORS | Physique industrielle |
| | DELATTE | Géologie |
| | DELEAU | Géologie |
| | DELHAYE | Chimie Minérale |
| | DESCOMBES | Calcul différentiel et intégral |
| | GABILLARD | Radioélectricité et Electronique |
| | GERMAIN | Chimie Générale et Chimie Orga- |
| | GLACET | Chimie nique |
| | GONTIER | Mécanique des Fluides |
| | HEIM de BALZAC | Zoologie |
| | HOCQUETTE | Botanique Générale et Appliquée |
| | LEBEGUE | Botanique |
| Mme | LEBEGUE | Physique |
| M. | 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 |
| | PHẠM MAU QUÂN | Mécanique Rationnelle et Expéri- |
| | POUZET | Calcul numérique mentale |
| | PROUVOST | Géologie |
| | SAVARD | Chimie Générale |
| | SCHALLER | Zoologie |
| | SCHITZ | Physique |
| Mme | SCHWARTZ | Analyse Supérieure |
| MM. | TRIDOT | Chimie |
| | VIVIER | Biologie Animale |
| | WATERLOT | Géologie et Minéralogie |
| | WERTHEIMER | Physique |

MAITRES de CONFERENCES :

| | | |
|-----|---------------|-------------------------|
| MM. | BEUFILS | Chimie Appliquée |
| | BLANCHARD | Chimie Générale |
| | BOILLET | Physique |
| | BUI TRONG LIU | Mathématiques |
| | CHASTRETTE | Chimie Générale |
| | COMBET | Mathématiques |
| | CONSTANT | Physique |
| | DERCOURT | Géologie et Minéralogie |
| | DEVRAINNE | Chimie Minérale |
| Mme | DRAN | Chimie Appliquée |
| MM. | FOATA | Mathématiques |
| | FOURET | Physique |
| | GAVORET | Physique |

| | |
|-------------------|---------------------------|
| MM. HERZ | Mathématiques |
| HUARD DE LA MARRE | Calcul Numérique |
| LACOMBE | Mathématiques |
| MAES | Physique |
| METTETAL | Zoologie |
| MONTARIOL | Chimie |
| MORIAMEZ | Physique |
| MOUVIER | Chimie |
| NGUYỄN PHONG CHÂU | Physique |
| PANET | Electromécanique |
| RAUZY | Mathématiques |
| SAADA | Physique |
| SEGARD | Chimie Biologique |
| TUDO | Chimie Minérale Appliquée |
| VAZART | Botanique |
| VAILLANT | Mathématiques |
| VIDAL | Physique Industrielle |

SECRETAIRE GENERAL , ATTACHE PRINCIPAL :

Monsieur LEGROS

ATTACHES D'ADMINISTRATION :

MM. COLLIGNON
 FACON
 JANS
 LEROY

- : - : - : - : - : - : - : - : -

PLAN DE THESE

Introduction

Chapitre I PREOXYDATION DU CHARBON

- A/ Appareillage
- B/ Conditions de la préoxydation
- C/ Résultats

Chapitre II SOLUBILISATION DU CHARBON PREOXYDE

- A/ La solubilisation
- B/ Résultats

Chapitre III LE REACTEUR D'OXYDATION - TECHNIQUES OPERATOIRES
ET ANALYSES

- A/ Le réacteur
- B/ Technique opératoire
- C/ Analyses
- D/ Calculs

Chapitre IV OXYDATION DU CHARBON DE BRUAY PREOXYDE EN
DISSOLUTION ALCALINE

- A/ Effet de concentration de l'alcali
- B/ Effet du rapport alcali/charbon
- C/ Effet de la durée de réaction
- D/ Effet de la température

E/ Effet de la teneur en oxygène de l'air
pour oxydation

F/ Effet de la pression

G/ Effet du débit de l'air

Conclusion Générale

Bibliographie

- INTRODUCTION -

L'oxydation du charbon en milieu alcalin a , depuis longtemps , fait l'objet de nombreux travaux ayant pour but soit de déterminer la structure du charbon de départ soit de mettre au point une méthode rentable d'obtention des Acides Benzène polycarboxyliques utilisables dans l'industrie des résines et des fibres .

Dans le monde , ces recherches ont été effectuées en Allemagne par F.FISCHER et O.GROSSKINSKY , en Espagne par GONZALEZ SANCHEZ , aux Etats Unis par R.C.SMITH et H.C. HOWARD , aux Indes par A. LAHIRI , au Japon par Y. KAMIYA , en Pologne par J. BIMER et Coll. , en URSS par I. VOLKOV .

En France , notre étude fait suite aux travaux de VALADON . GUILLON , DELATRE , MOREAUX , REBOUCHE , Blanco effectués au centre de Carbochimie de Lille sous la direction du Professeur J.E. GERMAIN . Les oxydations y sont étudiées en autoclave ou au réacteur à circulation de gaz , avec de l'Oxygène pur ou de l'air , en présence de la soude ou des carbonates alcalins et particulièrement suivant la nature du charbon de départ .

Dans cet ordre d'idée on^{est} arrivé à fixer le choix sur l'étude de l'oxydation du charbon gras de Bruay puis sur ce même charbon mais préoxydé au préalable .

Notre travail , faisant la suite , consiste à étudier l'oxydation dans le réacteur à circulation d'air du charbon de Bruay préoxydé à l'état dissout dans de la soude , de fixer les conditions optimales d'oxydation et de comparer les résultats obtenus avec ceux de MOREAUX (1) et de REBOUCHE (2) trouvés respectivement à partir du charbon de Bruay brut et de sa forme préoxydée .

PREOXYDATION DU CHARBON

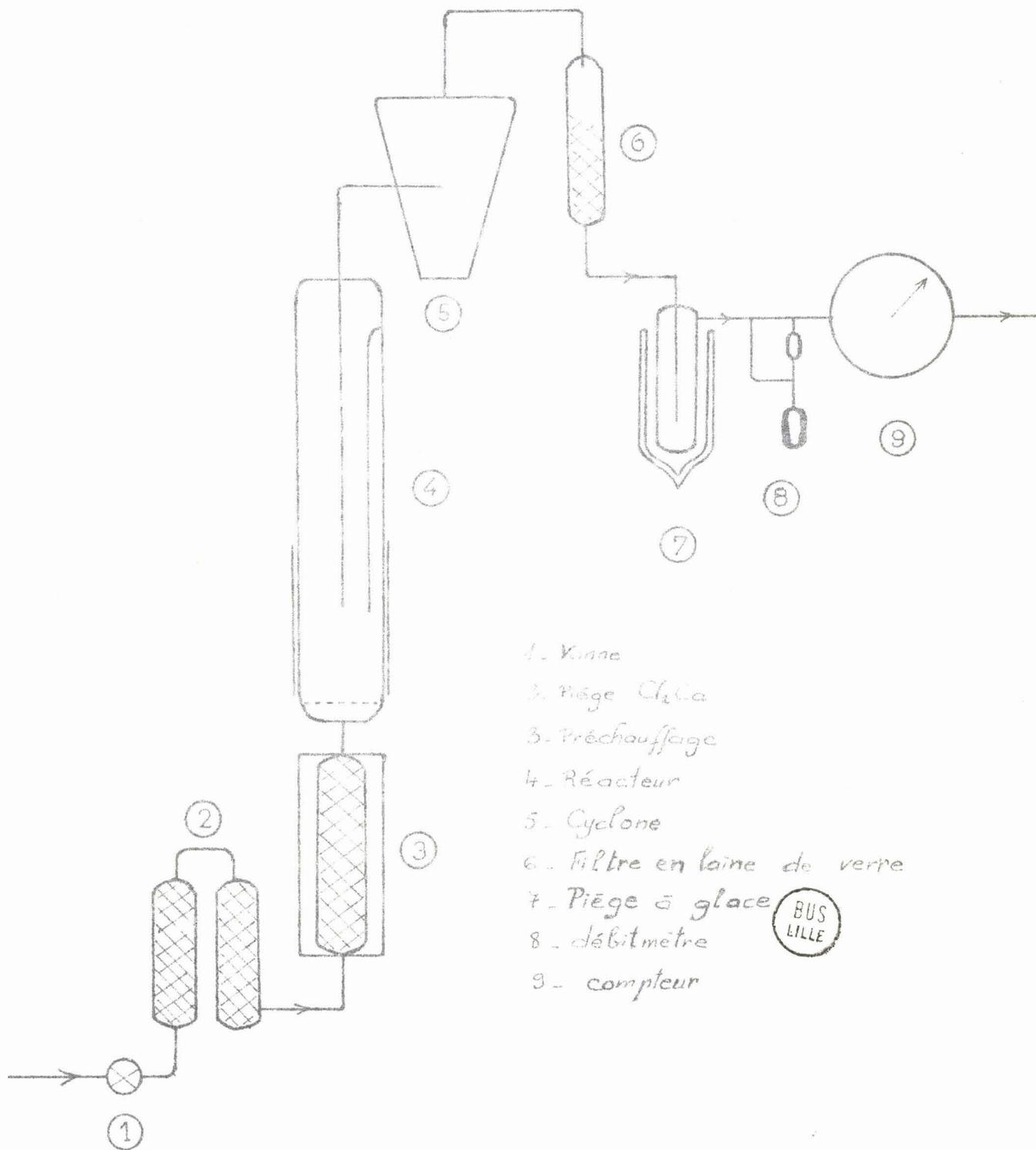
A/ Appareillage

Il s'agit d'un dispositif (Fig. 1) mis au point par DELATTRE (3) , l'air utilisé pour la préoxydation est d'abord séché puis préchauffé par passage dans un four cylindrique garni d'anneaux Raschig en verre . Le réacteur (Fig. 2) est un tube de pyrex chauffé extérieurement par une résistance électrique et ayant à sa base une plaque en verre frittée supportant le charbon et assurant ainsi une bonne fluidisation. La sortie du réacteur est munie d'un cyclone disposé de manière à recycler la poussière de charbon entraînée . L'air issu du réacteur est dépoussiéré entièrement par un deuxième cyclone et un filtre en laine de verre , débarrassé de l'humidité formée au cours de la préoxydation dans un piège à glace puis mesuré par un système de débitmètre et de compteur à gaz.

B/ Conditions de la préoxydation

D'après les travaux de DELATTRE (3) , la préoxydation du charbon de Bruay que nous utilisons s'effectue selon les conditions optimales suivantes :

| | |
|-----------------------------|--------------|
| Poids de charbon | 150 g |
| Débit d'air | 240 l/heure |
| Pression | 1 atmosphère |
| Température du lit fluidisé | 260 °C |
| Durée de la préoxydation | 80 heures |

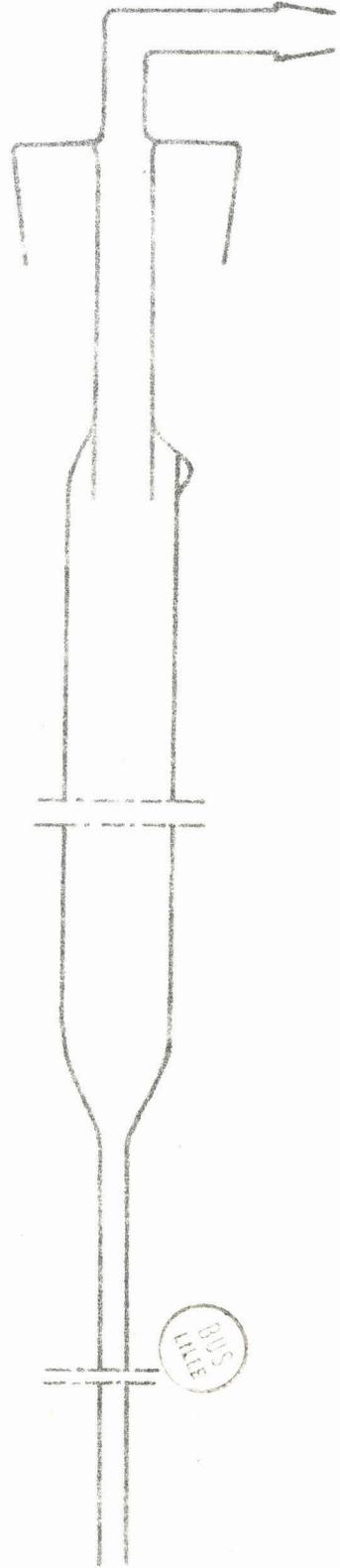
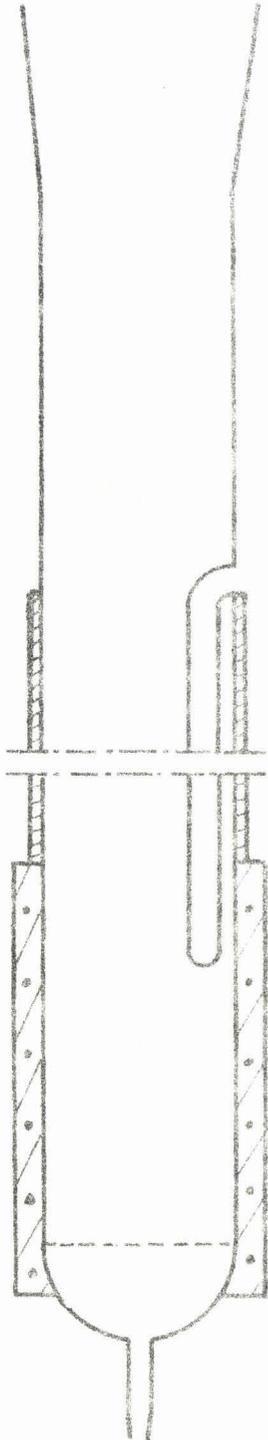


- 1 - Vanne
- 2 - Piège Cl_2Ca
- 3 - Préchauffage
- 4 - Réacteur
- 5 - Cyclone
- 6 - Filtre en laine de verre
- 7 - Piège à glace
- 8 - débitmètre
- 9 - compteur

BUS
LILLE

Figure 1

Figure 2



nous obtenons sur sept lots de charbon préoxydé des compositions suivantes :

| lot | %C | %O | %H |
|-----|------|-------|------|
| 1 | 69,4 | 23,2 | 2,1 |
| 2 | 69,0 | 24,2 | 2,1 |
| 3 | 70,3 | 25,44 | 2,0 |
| 4 | 69,6 | 25,90 | 2,0 |
| 5 | 70,6 | 26,48 | 1,95 |
| 6 | 69,5 | 26,70 | 1,85 |
| 7 | 72,4 | 22,65 | 1,75 |

Le mélange de ces sept lots selon une proportion déterminée nous donne une deuxième série de charbon préoxydé de composition :

C : 70 % O : 25,1 % H : 1,96 %

La teneur en Oxygène est identique à celle de la première série mais le rapport O/C n'est plus le même .

Au point de vue rendement pondéral nous constatons à la température de préoxydation (260°C), dans les deux séries , une légère augmentation en poids de la masse de charbon après le traitement . Le rendement en poids varie de 103 % à 105 % , ce qui est en accord avec les résultats obtenus par DELATTRE (3) .

Ce sont les deux séries de charbon préoxydé qui seront utilisées dans les oxydations ultérieures .

SOLUBILISATION DU CHARBON PREOXYDE

A/ La Solubilisation

Le charbon préoxydé est partiellement soluble dans de la soude, DELATTRE (3) a montré qu'il existait une relation entre le pourcentage d'Oxygène d'un charbon et sa solubilité. Pour une teneur de 25,1% d'Oxygène la solubilité serait de l'ordre de 50 % si la solubilisation se faisait dans de la soude 0,15N à chaud et en raison de 100 cm³ pour une prise d'essais d'environ 1g de charbon préoxydé.

Partant d'un charbon de teneur en Oxygène déterminé (25,1 %) nous étudions la solubilité en fonction de la normalité de la soude utilisée puis du rapport alcali/charbon.

Le charbon est d'abord mis en douce ébullition à reflux pendant trente minutes, la fraction insoluble est ensuite séparée par centrifugation et lavée à plusieurs reprises avec de l'eau distillée bouillante.

Dans le cas où la fraction soluble du charbon est retenue pour une oxydation ultérieure, il est préférable d'effectuer ce lavage dans un Soxhlet (Fig. 3) qui, tout en permettant d'obtenir un bon résultat, nous évite de concentrer par la suite la grande quantité des eaux de lavage. Etant donné le caractère fortement caustique de l'insoluble, il est nécessaire d'effectuer un pré-lavage à la centrifugeuse pour réduire sa teneur en soude avant de l'introduire dans la cartouche filtrante du Soxhlet.

D'autre part, comme la durée de lavage est longue

(72 heures environ) et que le liquide qui renferme la partie soluble est de nature visqueuse , son ébullition dans la chaudière du Soxhlet doit être maintenue régulière par une arrivée d'azote et par addition de quelques gouttes d'antimoine aux silicones .

B/ Résultats

Le lavage du résidu insoluble est terminé quand les eaux de lavage deviennent incolores ; nous constatons que la solubilité dépend des conditions de lavage , les variations , quoique légères , s'observent dans une même série de lavages au Soxhlet ; en comparant avec les résultats obtenus à la centrifugeuse la différence est encore beaucoup plus importante.

1/ Influence de la normalité de la soude

La solubilité du charbon préoxydé varie avec la normalité de la soude utilisée , pour une prise d'essai de 10g de charbon (série I) à dissoudre dans un volume de 200cm³ de soude nous obtenons les résultats suivants :

| Alcalinité | Solubilité au Soxhlet | Sol. à la centrifugeuse |
|------------|-----------------------|-------------------------|
| neutre | x | 1,36 % |
| 0,15 N | x | 9,32 % |
| 0,30 N | 65 % | 39,7 % |
| 0,60 N | x | 48 % |
| N | 74,8 % | 60,4 % |
| 2 N | 77,7 % | 62 % |
| 3 N | 78,0 % | x |
| 4 N | 78,7 % | 69,96 % |
| 5 N | 79,3 % | x |
| 6 N | 80,0 % | 70,08 % |

La solubilité se stabilise à partir de la normalité N de la solution alcaline (Fig. 4)

2/ Influence du rapport alcali/charbon

L'étude de la solubilité en fonction du rapport alcali/charbon a été effectuée sur la deuxième série de charbon préoxydé , le volume de la soude est toujours fixé à 200 cm³, sa normalité est de 4N ; la solubilité est étudiée en fonction de la masse de charbon traité . En voici les résultats obtenus pour les prises d'essais allant de 5g à 30g :

| Rapport $\frac{\text{Alcali}}{\text{Charbon}}$ | Solubilité au Soxhlet (%) | Solubilité à la centrifugeuse (%) |
|--|-----------------------------------|---|
| 6,40 | 50 | 28 |
| 3,20 | 49,2 | 27,5 |
| 2,13 | 48,2 | 27 |
| 1,60 | 46,7 | 26,2 |
| 1,07 | 45 | 23,6 |

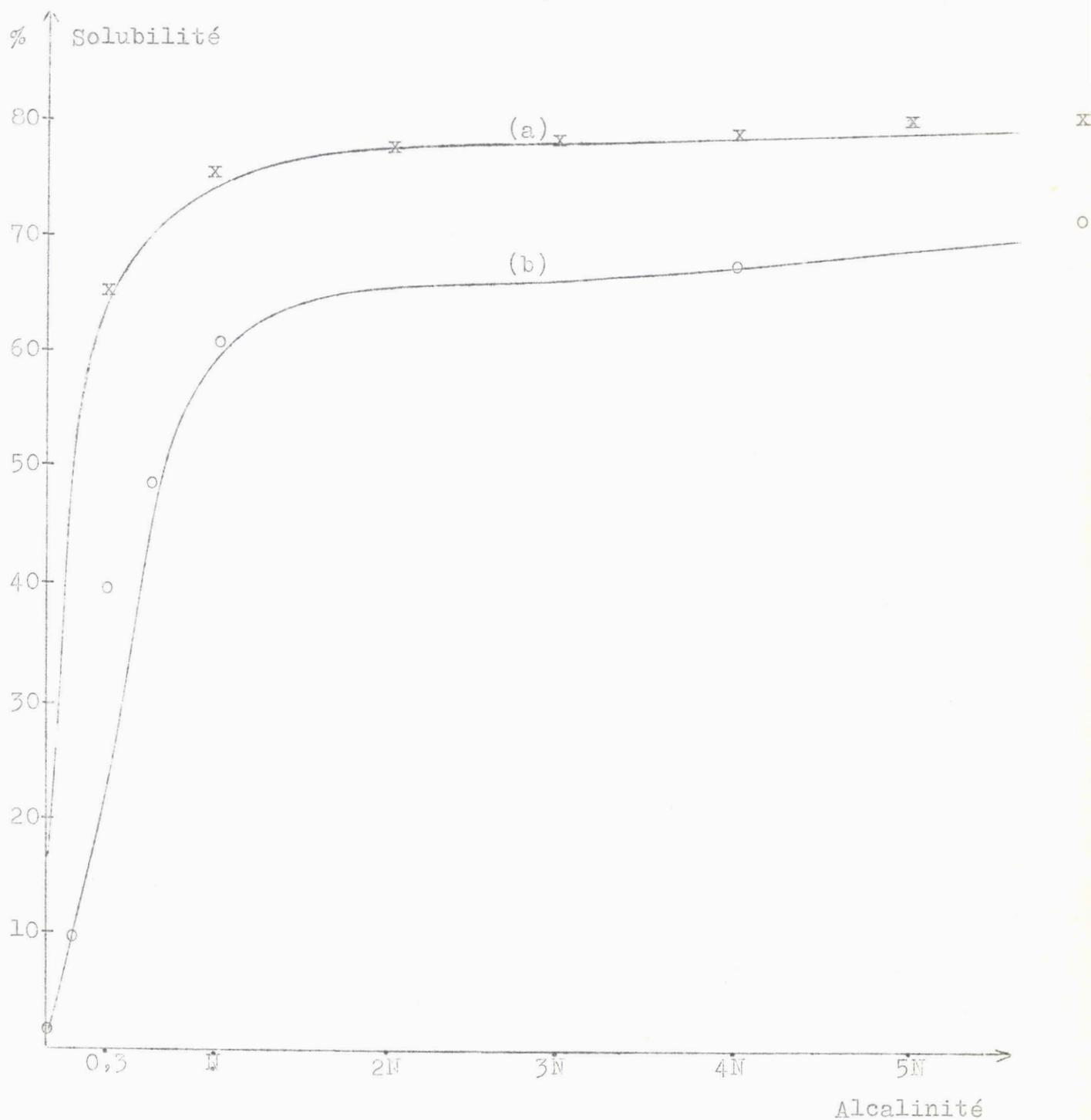
Les variations sont représentées par les courbes de la figure 5

3/ Influence de la nature du charbon préoxydé

La solubilité du charbon préoxydé dans de la soude dépend non seulement de sa teneur en oxygène mais aussi de la nature même du charbon . Pour les deux séries de préparations de compositions :

| | | | |
|------------------------|----------|----------|----------|
| 1 ^{ère} série | C 66,5 % | O 25,1 % | H 2,05 % |
| 2 ^{ème} série | C 70,0 % | O 25,1 % | H 1,96 % |

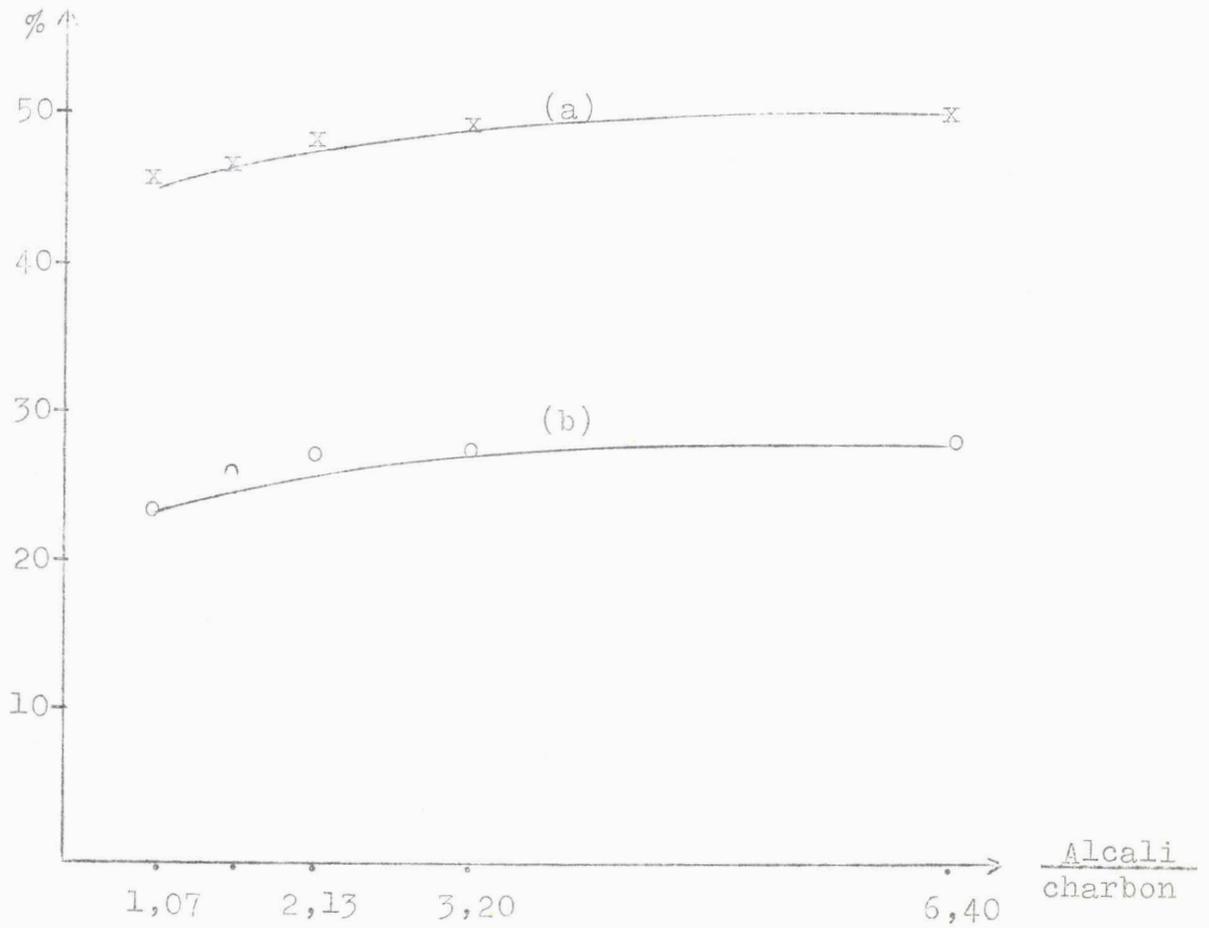
les solubilités dans la soude 4N (200 cm³/10g de charbon) ont pour valeurs respectivement : 78,5 % et 49 %



(a) Lavage au Soxhlet
(b) Lavage à la centrifugeuse

FIGURE 4

Solubilité



(a) Lavage au Soxhlet

(b) Lavage à la centrifugeuse

FIGURE 5

4/ Le Soluté

La partie soluble dans la soude du charbon pré-oxydé est reprecipitable par acidification. Il est à remarquer que le précipité, malgré des lavages répétés avec de l'HCl dilué, renferme toujours du sodium (4,5% env.). Ce qui laisse à conclure que cette forme d'insoluble par l'addition d'acide n'est donc pas entièrement de l'acide humique mais renferme aussi des humates acides de Sodium.

5/ Le Résidu

La partie insoluble dans la soude a une apparence identique à celle du charbon préoxydé. Il présente cependant un propriété d'échangeur d'ion. Si on lave l'insoluble, issu de la solubilisation du charbon préoxydé dans la soude, uniquement avec de l'eau distillée (réalisé dans le Soxhlet), il renferme toujours du Sodium (de 3,5% à 5%), lequel est éliminé par un simple lavage à HCl dilué. En voici les résultats d'analyse effectuée sur les insolubles des deux séries de charbon préoxydé :

| | 1 ^{ère} Série | | | |
|------------------------|------------------------|------|------|-------|
| | % C | % O | % H | % Na |
| Charbon préoxydé | 66,5 | 25,1 | 2,05 | néant |
| Insoluble lavé à E.D. | 62,3 | 22,8 | 3,3 | 3,7 |
| Insoluble relavé à HCl | 64,7 | 25,6 | 2,75 | 0,3 |

| | 2 ^{ème} Série | | | |
|------------------------|------------------------|------|------|-------|
| | % C | % O | % H | % Na |
| Charbon préoxydé | 70 | 25,1 | 1,96 | néant |
| Insoluble lavé à E.D. | 64,5 | 24,1 | 2,8 | 3,5 |
| Insoluble relavé à HCl | 69,2 | 25,4 | 2,7 | <0,01 |

Ces pourcentages varient de peu avec la normalité de

la soude utilisée . La différence entre la teneur en Carbone du résidu et celle du charbon de départ est dans la marge des erreurs expérimentales ; Nous pouvons assimiler que les deux séries de résidu ont comme teneur en Carbone respectivement 66,5% et 70% .

puisque la teneur d'Hydrogène décroît en même temps que l'élimination du Sodium , le mécanisme devrait être plus compliqué qu'un simple remplacement d'ion Na^+ par l'ion H^+ .

Discussion des résultats

Lors de la solubilisation du charbon préoxydé dans la soude il y a deux faits qui attirent l'attention :

- La difficulté de lavage de l'insoluble ,
- Sa composition en C, O et H .

Il n'est pas normal que l'insoluble , corps pulvéru- lent ,soit susceptible d'emmagasiner dans sa masse une quantité de partie soluble telle qu'on ne puisse éliminer qu'au bout d'une trentaine de lavages à la centrifugeuse ou 72 heures au Soxhlet . Or l'étude de la solubilisation en fonction de l'alcalinité nous a prouvé qu'une faible alcalinité suffit pour dissoudre le charbon préoxydé ; Ce qui nous amène à conclure que Pendant le lavage le charbon préoxydé continue à se dissoudre, autrement dit , ladurée d'action de la soude a pour effet d'augmenter la solubilité . Cette constatation permet d'expliquer les plus grandes solubilités obtenues par lavage lent au Soxhlet en comparaison à des valeurs correspondantes obtenues à la centrifugeuse (Fig. 4 et 5) , l'attaque du charbon préoxydé par la soude est donc une réaction lente .

La méthode de dosage d'Oxygène(basée sur la solubilité du charbon dans de la soude)de FERRERO et Coll.(4) n'est donc utilisable qu'à condition d'observer un processus de lavage rigoureusement identique pour tous les résidus insolubles

des échantillons étudiés .

D'autre part , dans l'étude de la solubilité d e s deux séries de charbon préoxydé , malgré leur teneur d'Oxygène identique nous constatons que le charbon de la deuxième série est nettement moins soluble que celui de la première série. En plus la dissolution est beaucoup plus franche dans la 1^{ère} série ; pour cela nous ^{vous} basons sur le rapport des solubilités obtenues selon un lavage lent ou rapide .

| | | 1 ^{ère} Série | | | |
|---------------|--------|------------------------|---|------|--|
| Lavage lent | —————> | 78,5% | = | 1,27 | |
| Lavage rapide | —————> | 67,0% | | | |
| | | 2 ^{ème} Série | | | |
| Lavage lent | —————> | 49% | = | 1,81 | |
| Lavage rapide | —————> | 27% | | | |

Ces données nous permettent de conclure que :

La faculté de solubilisation dans la soude d'un charbon préoxydé ne dépend pas uniquement du degré d'oxydation mais aussi de la structure du charbon de départ , cette structure globale subsiste après la préoxydation .

Pour la partie insoluble dans la soude , l'analyse montre qu'elle est de composition à peu près identique au charbon préoxydé de départ , fait confirmé aussi par DELATTRE (3) Ceci dément l'explication admettant que la partie soluble dans la soude est la partie ^{la} plus dégradée par l'Oxygène et que l'insoluble est la partie ^{la} moins dégradée .

Nous pensons que l'insoluble , s'il existe , est dû surtout à l'insuffisance du temps d'attaque de la soude sur le charbon . Cefait a aussi été observé par GEORGIADIS (5) quand il remarque que la solubilité du charbon préoxydé croit avec la durée d'attaque de la soude .

De notre part nous avons constaté que l'insoluble une fois bien lavé au Soxhlet est de nouveau solubilisable dans une solution de soude de même alcalinité que la précédente. La fixation de l'Oxygène sur le charbon, effectuée à l'air et à une température inférieure à 300°C, n'en entraîne donc pas une variation importante de la structure propre du charbon.

LE REACTEUR D'OXYDATION - TECHNIQUES OPERATOIRES ET ANALYSES

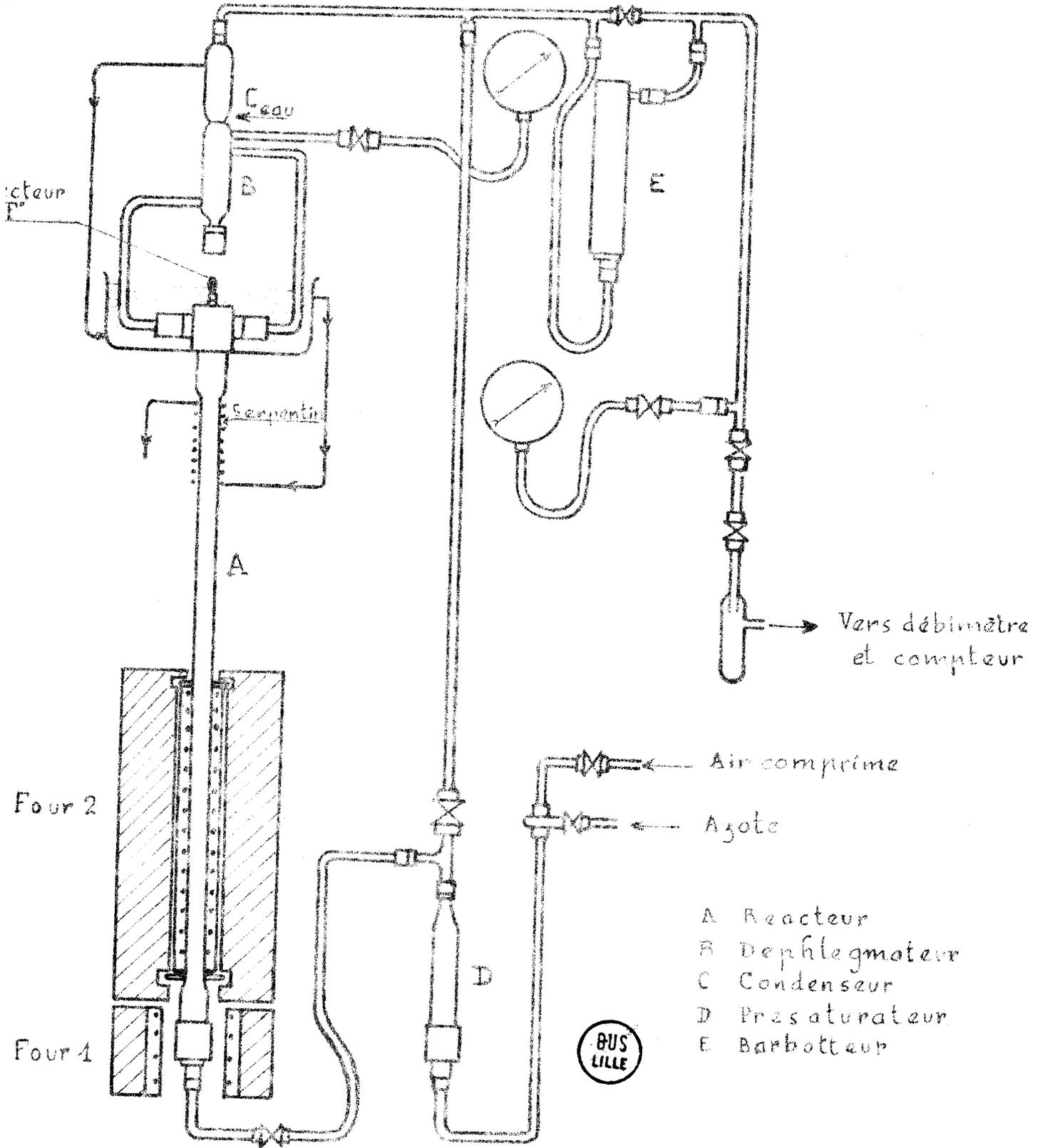
A/ Le Réacteur d'Oxydation

Il s'agit d'un réacteur à circulation d'air dont la description détaillée a été donnée par GUILLON (6) . Il se compose essentiellement (Fig. 6) :

- D'un présaturateur D qui sature l'air entrant en vapeur d'eau .
- D'un réacteur tubulaire cylindrique A muni à sa base d'une plaque en Nikel fritté à travers laquelle diffuse l'air pour oxydation.
- D'un déphlegmateur B surmonté d'un condenseur C où se recycle le liquide entraîné du réacteur par l'air
- D'un barboteur à Potasse E qui retient le CO_2 dégagé du réacteur au cours de la réaction .
- D'un débit-mètre et d'un compteur à gaz placés à la sortie .

Une modification de l'installation a été faite au niveau du déflegmateur . Il existait à cette partie de l'appareil un volume mort de 15 cm^3 environ , sa suppression permet d'éviter l'accumulation du liquide éjecté du réacteur .

L'opération a été effectuée par l'introduction dans le déphlegmateur d'un volume d'alliage Wood , sous forme de brindilles , équivalent au volume mort, puis nous chauffons le tout pour faire fondre l'alliage . Cette masse métallique est traversée par un tube en verre afin de pouvoir effectuer le nettoyage du déphlegmateur (Fig. 7)



- A Reacteur
- B Dephlegmoteur
- C Condenseur
- D Pressurateur
- E Barboteur

figure 6

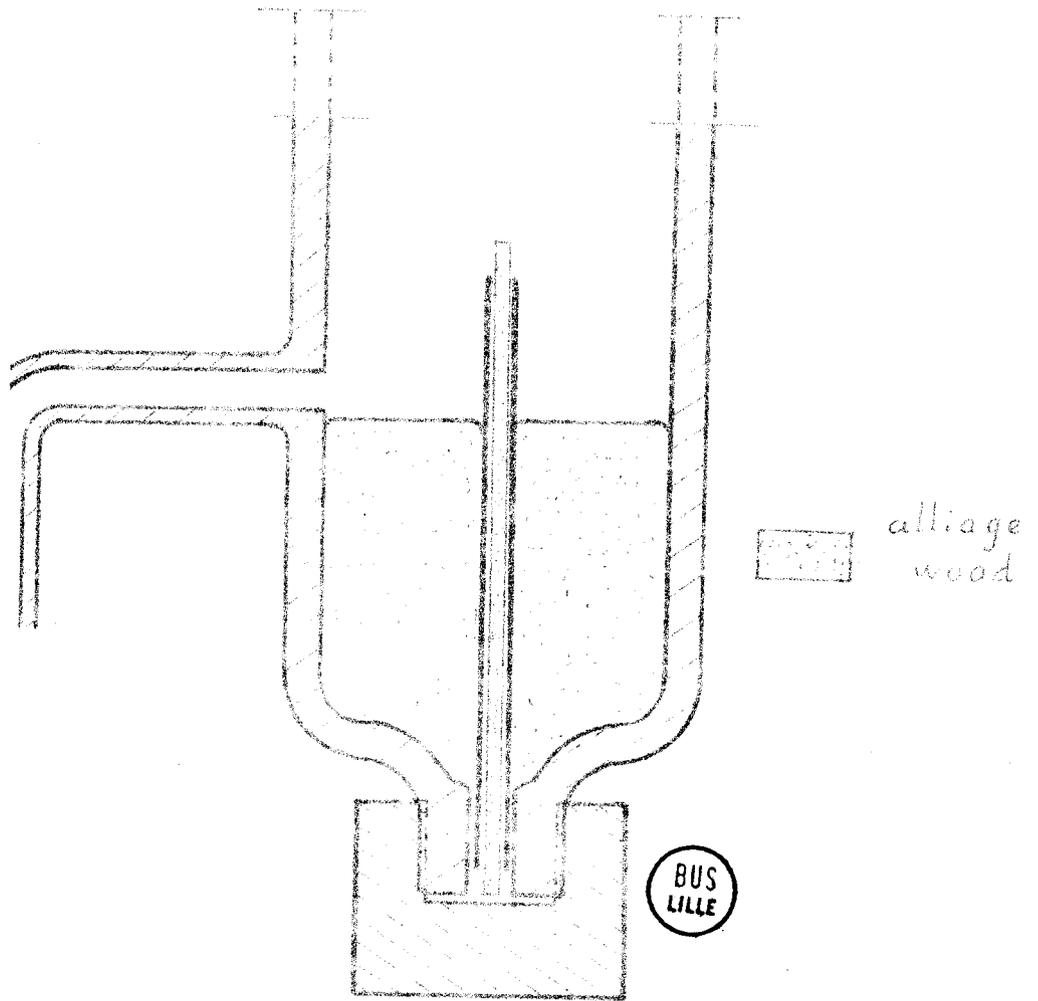


figure 7

B/ Technique opératoire

Le charbon préoxydé est d'abord solubilisé dans de la soude , les eaux contenant la partie soluble provenant du Soxhlet sont réunies et concentrées à moins de 200 cm³, l'ébullition est maintenue régulière par une arrivée d'Azote qui en même temps empêche une oxydation prématurée .

Nous obtenons ainsi un liquide d'apparence goudronneuse ; il est nécessaire de maintenir un courant d'Azote dans le réacteur pendant son introduction afin d'éviter le colmatage de la plaque frittée , les eaux de rincage sont ensuite ajoutées afin d'apporter le volume global à 200 cm³ .

La montée en pression est effectuée avec de l'Azote en même temps que le chauffage du réacteur . La valve de sortie du réacteur est toujours légèrement ouverte pour qu'il existe à tout moment une dépression au dessus de la plaque frittée , ce qui empêche le colmatage .

A 10°C avant la température désirée , l'Azote est remplacé par l'air , la valve de sortie est réglée pour donner un débit désiré , la durée d'oxydation est comptée à partir de ce moment .

L'essai terminé , nous coupons le chauffage et l'air est remplacé par l'Azote pendant le refroidissement du réacteur .

Il est nécessaire après chaque oxydation de rincer le circuit d'air au niveau de la valve de sortie car les vésicules de potasse provenant du barboteur y sont déposées et nous empêchent d'obtenir un débit de sortie régulier dans les oxydations postérieures .

La solution alcaline est sortie du réacteur , il n'existe pas de charbon non oxydé comme dans les oxydations directes sur le charbon à l'état solide effectuées par GUILLON DELATTRE (3) , MOREAUX (1) et REBOUCHE (2) . Par contre nous

obtenons toujours un précipité minéral de couleur blanche , insoluble dans la soude et dans les acides . L'action simultanée de CaF_2 et de H_2SO_4 sur ce précipité à chaud (réalisée dans un creuset en Nickel) prouve qu'il renferme de la Silice , il s'agit donc d'un produit provenant de la décomposition de l'antimousse aux silicones et du pyrex par la soude lors des opérations d'extraction et de concentration de la dissolution alcaline du charbon, (à noter que les ballons utilisés ont des parois fortement amincies au bout d'un certain nombre d'opérations) .

Le filtrat renfermant les produits de réaction est traité comme l'indique le tableau I .

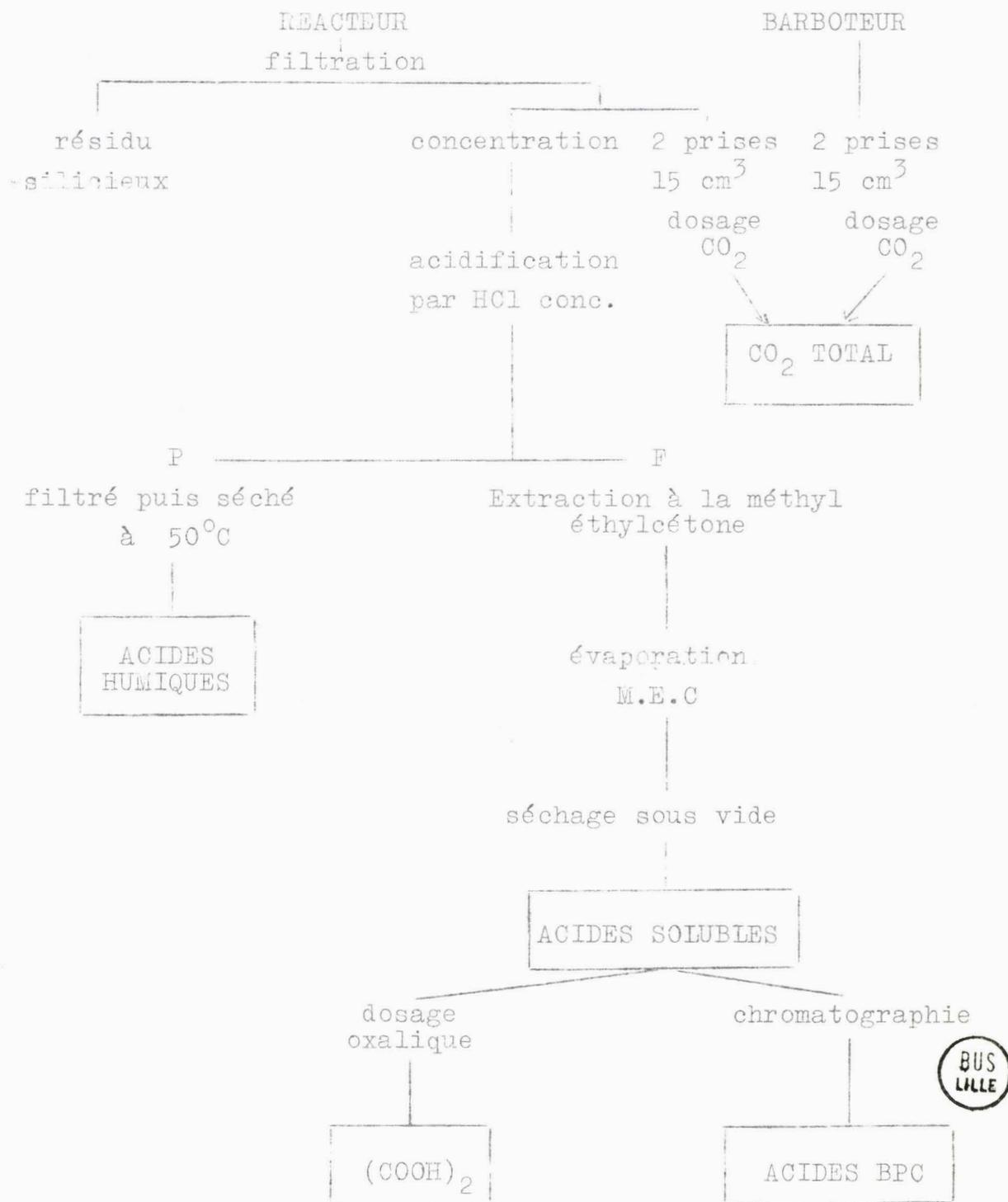
C/ Analyses

Les acides solubles obtenus sont analysés par chromatographie en phase liquide sur colonne de celite (méthode de VALADON (7) (8) et de REBOUCHE (2) . La seule modification effectuée est l'adaptation d'un lecteur de niveau des éluants qui commande une valve électromagnétique (REGAUTO type Labo35) à la sortie afin d'éviter qu'il arrive accidentellement l'écoulement complète de l'un des six premiers éluants (Fig. 8) .

Pour le dosage oxalique , la technique utilisée est celle employée par DELATRE (3) ; Cependant l'Oxalate de Calcium obtenu à partir des acides solubles est assez souvent fortement coloré , il serait difficile d'apercevoir le virage lors de son dosage par le Permanganate de Potassium , dans un tel cas il est nécessaire d'utiliser la potentiométrie .

Nous utilisons un pHmètre Tacussel (travaillant comme millivoltmètre de compensation) , un couple d'électrodes Calomel-Platine ou Calomel-Palladium; étant donné que l'oxalate n'est facilement oxydé par le permanganate qu'à chaud et que le dosage potentiométrique doit être fait à froid, nous opérons par dosage retour avec le sel de Mohr.

Tableau I



L'Oxalate de Calcium est d'abord oxydé à chaud par un excès de permanganate de titre connu, on refroidit le tout puis on dose l'excès de Permanganate par une solution de sel de Mohr à l'aide du pHmètre.

D/ Calculs

Les rendements sont exprimés en pourcentage de Carbone du produit considéré par rapport au Carbone de départ. Si

- p est le poids d'un produit de réaction
- Q le pourcentage en Carbone du produit
- P le poids de charbon de départ
- T sa teneur en Carbone
- S sa solubilité dans les conditions de dissolution
- I sa teneur en impuretés (cendre + humidité)

Le rendement r est donné par la relation :

$$r = \frac{p \times Q}{P (100 - I) \times \frac{T}{100} - P (100 - S) \frac{T}{100}}$$
$$r = \frac{p}{P} \times \frac{Q \times 100}{T (S - I)}$$

Avec

- T : 66,5 pour la première série de charbon
- Q 70 pour la deuxième série.
- I : 3,3 + 3,7 pour la 1^{ère} série
4,2 + 3,8 pour la 2^{ème} série
- Q : 27,2 pour CO₂
Pour les acides solubles Q varie selon leurs teneurs en acide Oxalique (Fig. 9) .

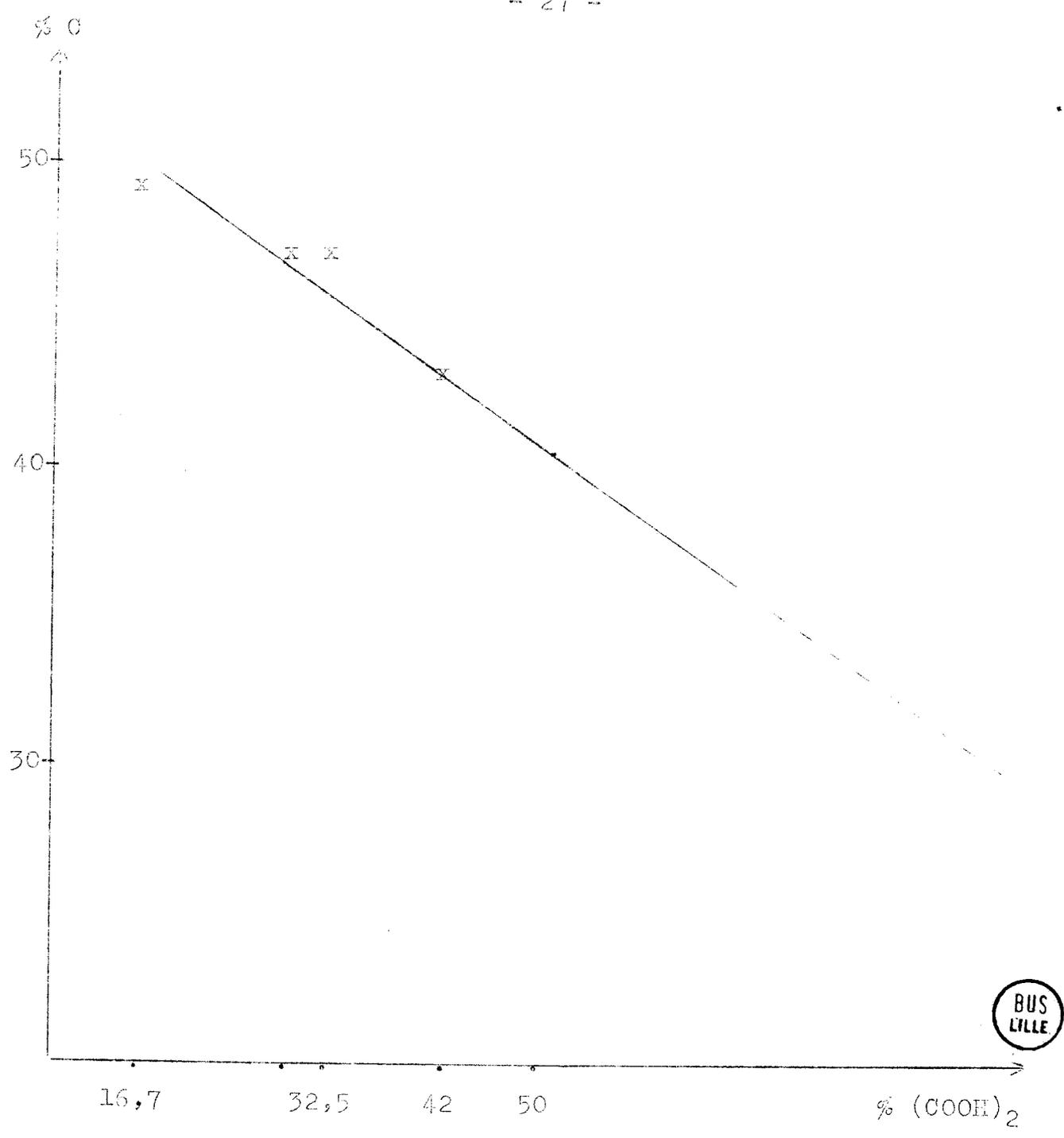


FIGURE 9

Les valeurs des rendements ne sont que relatives car la solubilité S du charbon dans une manipulation donnée peut différer des valeurs moyennes que donnent les graphiques des figures 4 et 5 (ceci est dû au fait que la solubilité du charbon dépend des conditions des lavages au Soxhlet qui ne sont pas rigoureusement toutes les mêmes) .

Pour que les rendements soient comparables il faut effectuer la correction en admettant qu'il se forme lors de la réaction que des acides solubles non volatils à la température de séchage et que $\% C_{CO_2} + \% C_{acides\ solubles} = 100$)

(La teneur en carbone non oxydé sous forme d'acides humiques est infime dans toutes nos expériences) . De telles considérations ont été justifiées par DELATTRE (3) lors de l'étude détaillée des produits d'oxydation .

Autre que les calculs de rendement , nous déterminons aussi la composition des acides solubles qui se composent d'acides Benzenepolycarboxyliques (acides BPC) et d'acides aliphatiques , notamment l'acide Oxalique .

La teneur en acide Oxalique est déterminée par dosage chimique , celle des acides BPC par chromatographie en phase liquide des acides solubles . Les acides BPC de natures différentes sont répartis dans 6 fractions d'éluants , la masse de chaque acide est donnée par la relation :

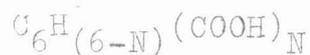
$$Q \text{ mg} = \frac{D_F \times P}{100 \cdot d \cdot D_0}$$

- D_F : densité optique de la fraction à 2300 Å
 P : Poids de la fraction d'éluant
 d : densité de la fraction d'éluant
 D_0 : densité optique à 2300 Å du même éluant renfermant l'acide correspondant à la concentration de 10 mg/ 1000 cm³

Les masses d'acide trouvées ne permettent pas de calculer la teneur globale en acides BPC dans la prise d'essai avec une bonne précision, fait prouvé par CALIN (9), par contre nous pouvons ^{les} utiliser pour déterminer la proportion des acides et surtout le nombre moyen de carboxyles N.

Pour chaque essais nous déterminons :

- Le pourcentage relatif en poids des acides BPC identifiés
- Le pourcentage relatif en moles
- Le nombre moyen N de carboxyles par noyau Benzénique d'acides BPC défini par la formule:



OXYDATION DU CHARBON DE BRUAY EN DISSOLUTION ALCALINE

Les différents facteurs qu'ont étudiés MOREAUX (1) et REBOUCHE (2) dans l'oxydation du charbon de Bruay à l'état solide ont été repris ici afin de comparer les résultats obtenus ; ces facteurs sont :

- Concentration de l'alcali
- Rapport alcali/charbon
- Durée de réaction
- Température
- Teneur en Oxygène du gaz oxydant
- Pression
- Débit d'air .

A/ Effet de la concentration de la soude à volume de solution alcaline constant et à poids de charbon constant

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- Charbon 10 g (1^{ère} série)
- Volume de solution alcaline 200 cm³
- Normalité de la soude : variable
- Température T= 260°C
- Pression totale d'air P= 80 Kg/cm²
- Durée d'oxydation t= 2 heures
- Débit d'air 200 litres/heure

Le tableau II donne l'essentiel de nos résultats ,

Tableau II

| | | | | | | |
|-----------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|------------|
| Numéro de l'Essai | 47 | 38 | 152 | 154 | 49 | 36 |
| Soude | N | 2 N | 3 N | 4 N | 5 N | 6 N |
| % C en CO_2 | 61 | 58 | 52 | 50 | 55 | 57 |
| % C en ac.solubles | 39 | 42 | 48 | 50 | 45 | 43 |
| teneur en ac.oxalique (%) | 20 | 32 | 38 | 42 | 49,5 | 49 |
| couleur des acides | brune | marron | marron | marron | orange | jaune sale |

les figures 10 et 11 représentent le rendement en acides solubles et le pourcentage en poids de $(\text{COOH})_2$ que renferme chaque mélange d'acides obtenus en fonction de la normalité de la soude .

Ces acides solubles sont d'autre part analysés par chromatographie en phase liquide , les résultats sont groupés dans le tableau III . Les figures 12 et 13 représentent la composition des acides BPC et la variation du nombre moyen de carboxyles N en fonction de la normalité du milieu alcalin .

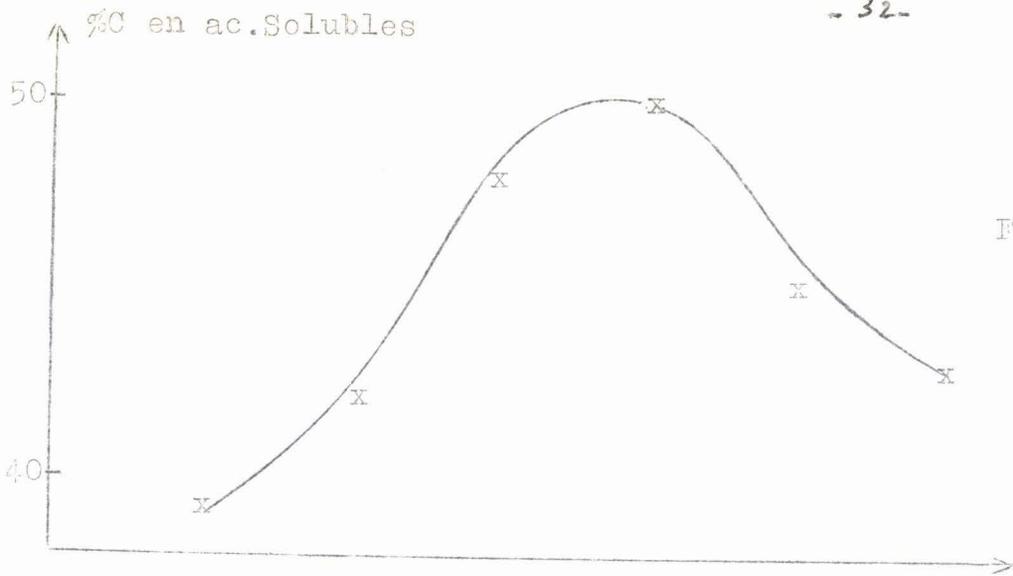


FIGURE 10

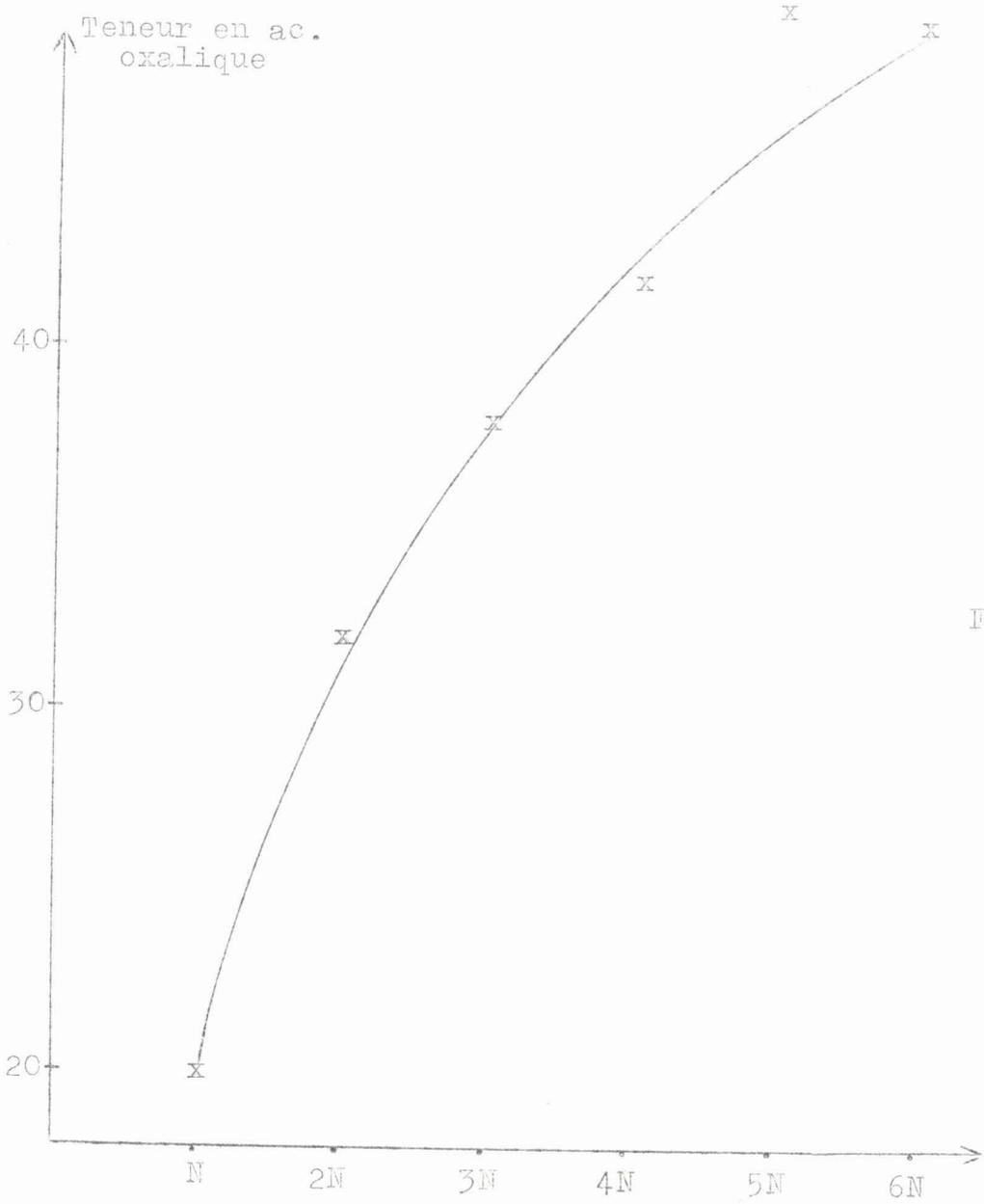
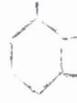
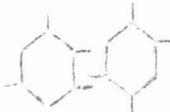


FIGURE 11

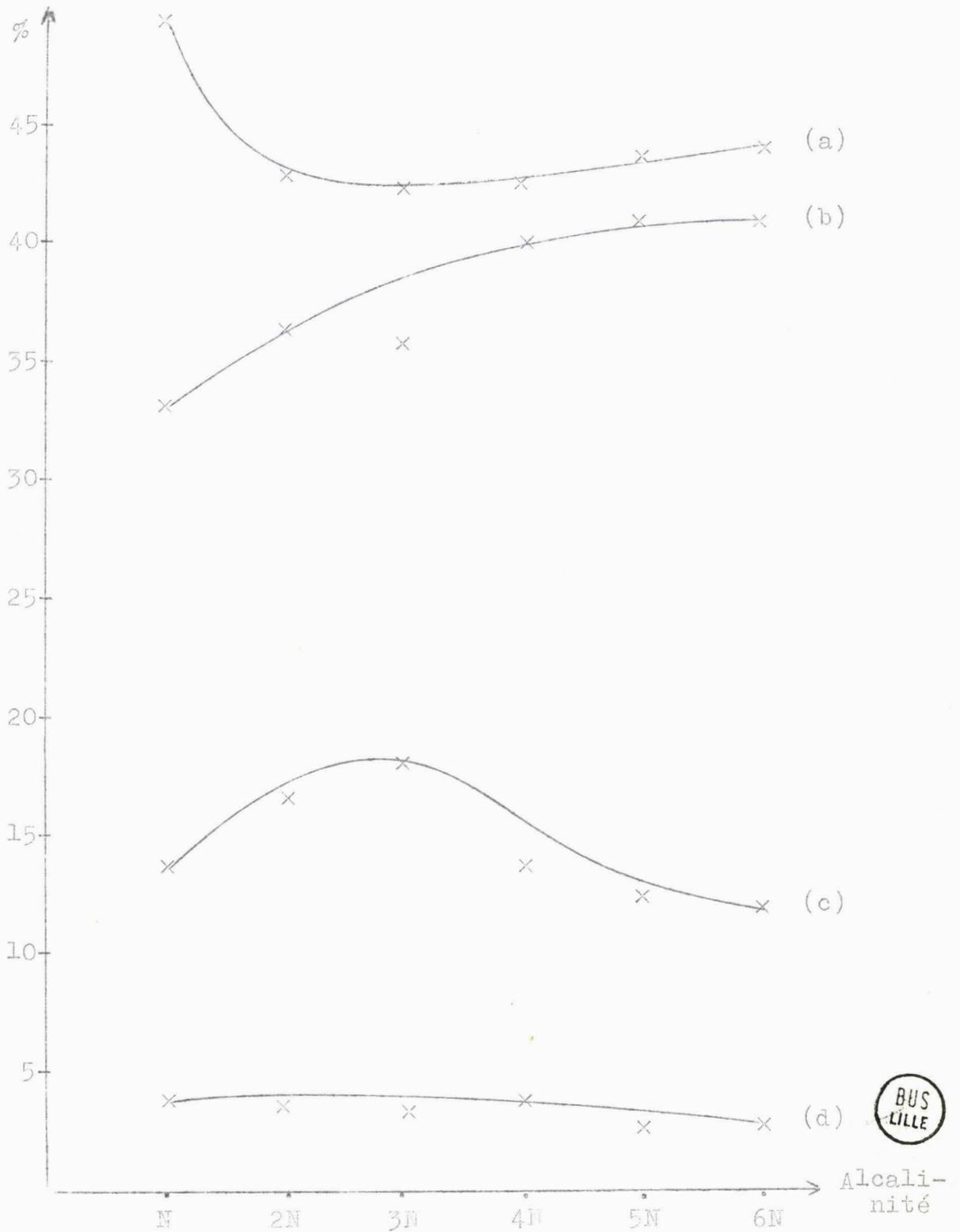


Tableau III

| Essai N ^o | | 47 | 38 | 152 | 154 | 49 | 36 | |
|--------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| Soude | | N | 2 N | 3 N | 4 N | 5 N | 6 N | |
| ACIDES |  | 1 | 31,2 | 17,8 | 17,7 | 17,7 | 12,2 | 22,3 |
| | | 2 | 35,7 | 20,9 | 20,7 | 20,7 | 15,4 | 25,8 |
| |  | 1 | 11,8 | 18,7 | 18,4 | 18,2 | 24,7 | 15,8 |
| | | 2 | 13,5 | 22,0 | 21,6 | 21,3 | 28,2 | 18,2 |
| | Tricarbo -xylique | 1 | 43,0 | 36,5 | 36,1 | 35,9 | 36,9 | 38,1 |
| | | 2 | 49,2 | 42,9 | 42,3 | 42,0 | 43,6 | 44,0 |
| |  | 1 | 20,8 | 25,2 | 25,3 | 28,5 | 25,2 | 26,3 |
| | | 2 | 19,8 | 24,5 | 24,6 | 27,5 | 23,8 | 25,1 |
| |  | 1 | 13,9 | 12,2 | 11,6 | 13,0 | 18,2 | 16,6 |
| | | 2 | 13,3 | 11,8 | 11,3 | 12,5 | 17,2 | 15,9 |
| | Tétra carbo xylique | 1 | 34,7 | 37,4 | 36,9 | 41,5 | 43,4 | 42,9 |
| | | 2 | 33,1 | 36,3 | 35,9 | 40,0 | 41,0 | 41,0 |
| | Penta carbo xylique | 1 | 17,0 | 20,4 | 22,0 | 17,0 | 15,7 | 14,8 |
| | | 2 | 13,8 | 16,8 | 18,1 | 14,0 | 12,6 | 12,0 |
| Hexa carbo xylique | 1 | 5,3 | 5,7 | 5,0 | 5,6 | 4,0 | 4,2 | |
| | 2 | 3,9 | 4,0 | 3,7 | 4,0 | 2,8 | 3,0 | |
| N | | 3,72 | 3,82 | 3,83 | 3,80 | 3,74 | 3,74 | |

1 donnent le pourcentage relatif en poids
Les lignes

2 donnent le pourcentage relatif en moles



(a) acide Tricarboxylique

(b) " Tétracarboxylique

(c) acide Pentacarboxylique

(d) " Hexacarboxylique

FIGURE 12

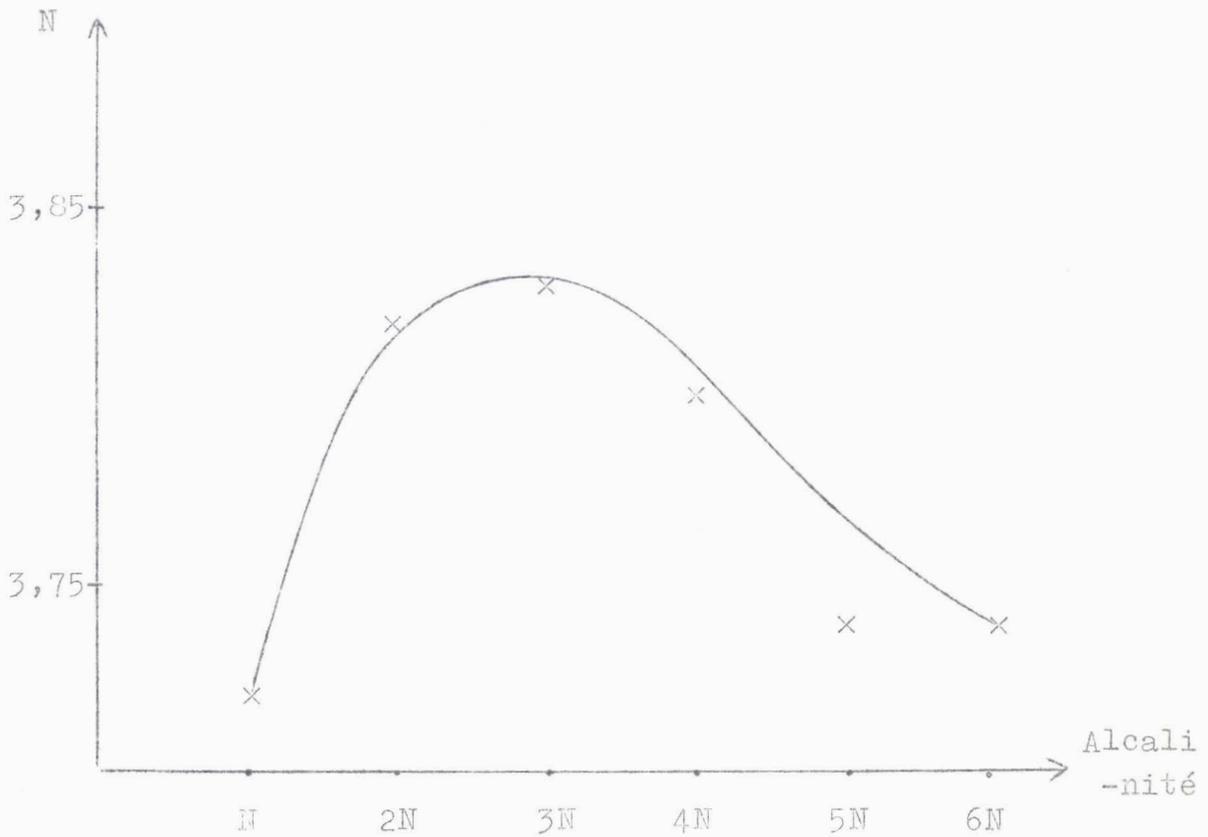


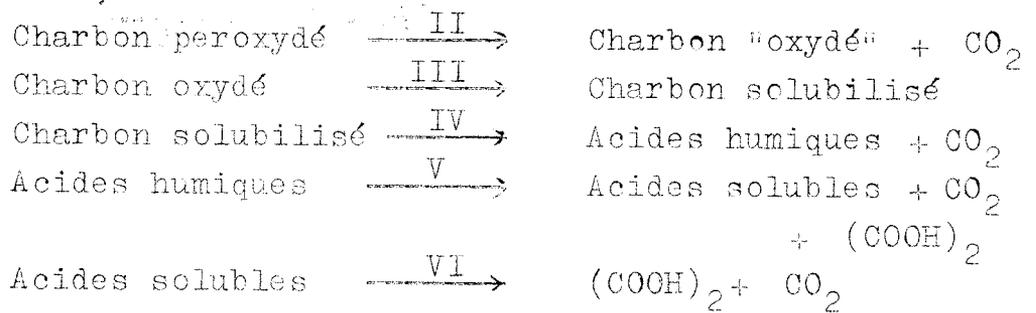
FIGURE 13

Discussion des résultats

Nous voudrions établir dans cette partie une parallèle entre les oxydations effectuées par MOREAUX (1) et REBOUCHE(2) et les notres .

Selon Moreaux , qui oxyde le charbon de Bruay brut, l'oxydation se fait selon les étapes suivantes :





Selon ces hypothèses nos oxydations devraient être constituées par les trois dernières étapes ; les deux premières s'effectuent pendant la préoxydation et la troisième étape est l'opération de solubilisation du charbon préoxydé . Nous pensons que ces hypothèses ne sont pas entièrement satisfaisantes :

- Les étapes sont trop nombreuses
- La façon dont se déroulent ces étapes

Tout d'abord nous pensons que les deux premières étapes n'en forment qu'une . La grande élévation de température et une formation importante de CO₂ au début de l'oxydation seraient pas dues à la formation d'un " charbon peroxydé " ni à sa décomposition comme l'a supposé MORLAUX . Etant donné que la réaction se fait par le contact de l'Oxygène sur la surface des grains de charbon , la surface active est maximum au début et la réaction se manifeste fortement . La même phénomène a également été observé au début de la préoxydation du charbon par de l'air .

Cette oxydation superficielle crée une pellicule de charbon oxydé qui protège le coeur des grains de charbon et empêche l'oxydation de se propager vers l'intérieur .

TERPOGOSOVA (10) a montré qu'en chauffant à une température allant de 50^oC à 300^oC on augmente la perméabilité à l'Oxygène de la pellicule oxydée permettant ainsi une oxydation totale du charbon . La vitesse d'oxydation dépend du degré de perméabilité à l'Oxygène de la couche oxydé , autrement dit : de la température d'oxydation .

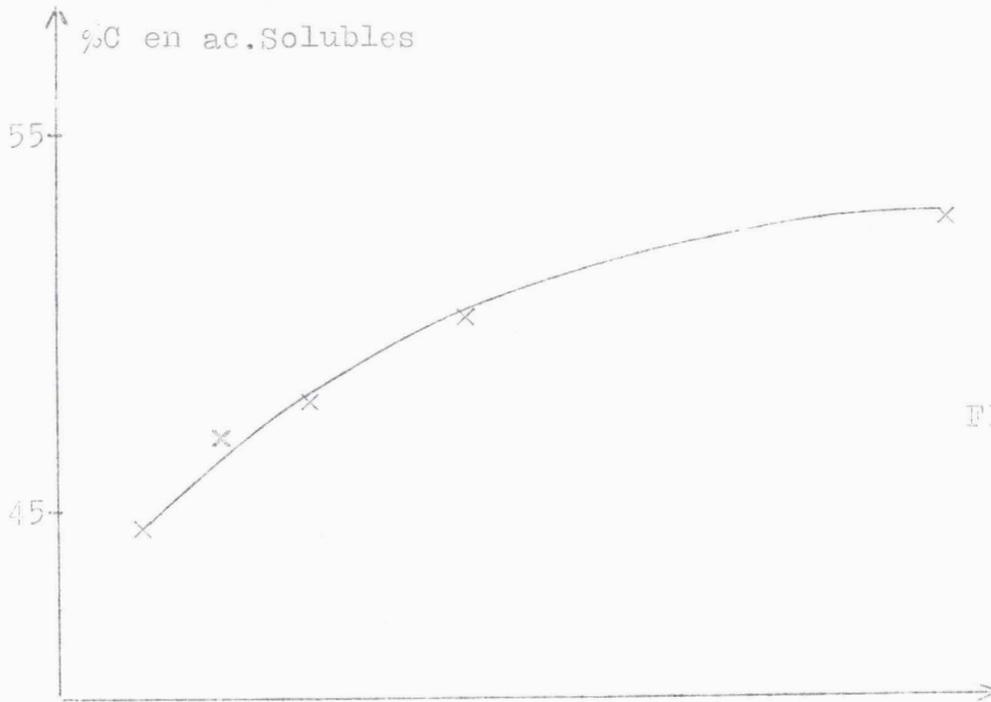


FIGURE 14

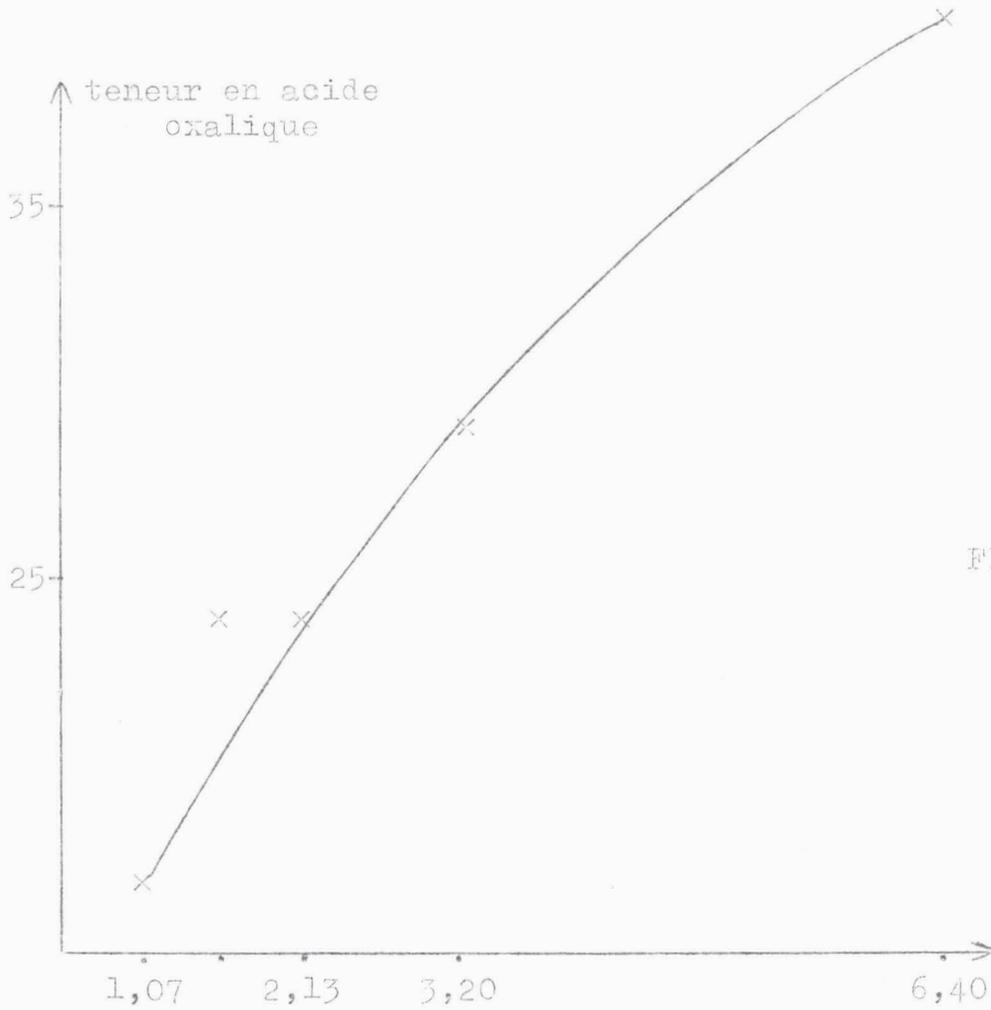


FIGURE 15



Ces acides sont aussi analysés par chromatographie en phase liquide , les résultats sont groupés dans le tableau V , les figures 16 et 17 représentent la composition des acides BPC et la variation du nombre moyen de carboxyles N en fonction du rapport pondéral alcali/charbon .

Discussion des résultats

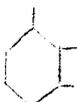
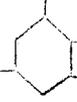
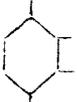
Dans l'étude de l'effet de la concentration de l'alcali nous avons fait varier en même temps le rapport de masse alcali/charbon , il est donc nécessaire d'étudier à part cette variable .

Nous constatons ici un rapprochement avec les résultats de MOREAUX et de REBOUCHE , la courbe de variation du rendement de carbone sous forme d'acides solubles semble avoir un maximum ^{pour} le rapport Soude/charbon égal à 6,4 ; cette valeur est équivalente à deux fois et demi la valeur du rapport Carbonate de Potassium = 4 trouvé par nos prédécesseurs.
charbon

MOREAUX et REBOUCHE supposent aussi que si ce rapport diminue et si la masse de charbon augmente , l'abaissement de rendement serait dû à une solubilisation incomplète du charbon . Nos travaux ont démenti cette conclusion car nous avons opéré sur le charbon déjà entièrement dissout et nous constatons aussi cet abaissement . Le rapport alcali/charbon a donc un effet intrinsèque sur le rendement , cet effet s'explique probablement par l'hypothèse qu'a donné MOREAUX sur l'accroissement du rendement en CO_2 (qui , bien sûr , est lié à l'abaissement du rendement en acides solubles) : Au rapports alcali/charbon faibles , il y a une baisse d'alcalinité du milieu qui entraîne une dégradation partielle des acides solubles .

Pour l'acide Oxalique , le rendement croit avec le rapport alcali/charbon , ce qui est en accord avec les résultats de REBOUCHE qui opère sur le charbon de Bruay préoxydé

Tableau V

| Essais N° | | 121 | 130 | 166 | 167 | 142 | |
|----------------|---|--------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| alcali/charbon | | 6,40 | 3,20 | 2,13 | 1,60 | 1,07 | |
| CICLES |  | 1 2 | 27,1 30,9 | 19,0 22,3 | 19,8 23,1 | 25,0 29,1 | 25,3 29,4 |
| |  | 1 2 | 14,1 16,1 | 16,6 19,5 | 16,1 18,7 | 12,1 14,1 | 13,4 15,6 |
| | Tricarbo -xylique | 1 2 | 41,2 47,0 | 35,6 41,8 | 35,9 41,8 | 37,1 43,2 | 38,7 45,0 |
| |   | 1 2 | 27,4 26,0 | 26,0 25,1 | 27,8 27,0 | 19,7 19,0 | 25,0 24,0 |
| |  | 1 2 | 12,1 11,6 | 12,8 12,4 | 13,7 13,2 | 19,7 19,0 | 13,2 12,7 |
| | Tétracarbo -xylique | 1 2 | 39,5 37,6 | 38,8 37,5 | 41,5 40,2 | 39,4 38,0 | 38,2 36,7 |
| | Pentacarbo -xylique | 1 2 | 15,7 12,7 | 21,2 17,5 | 17,3 14,2 | 18,3 15,1 | 17,4 14,3 |
| | Hexacarbo -xylique | 1 2 | 3,6 2,7 | 4,4 3,2 | 5,3 3,8 | 5,2 3,7 | 5,7 4,0 |
| | N | | 3,71 | 5,72 | 3,80 | 3,79 | 3,77 |

Les lignes

1 donnent le pourcentage relatif en poids

2 donnent le pourcentage relatif en moles



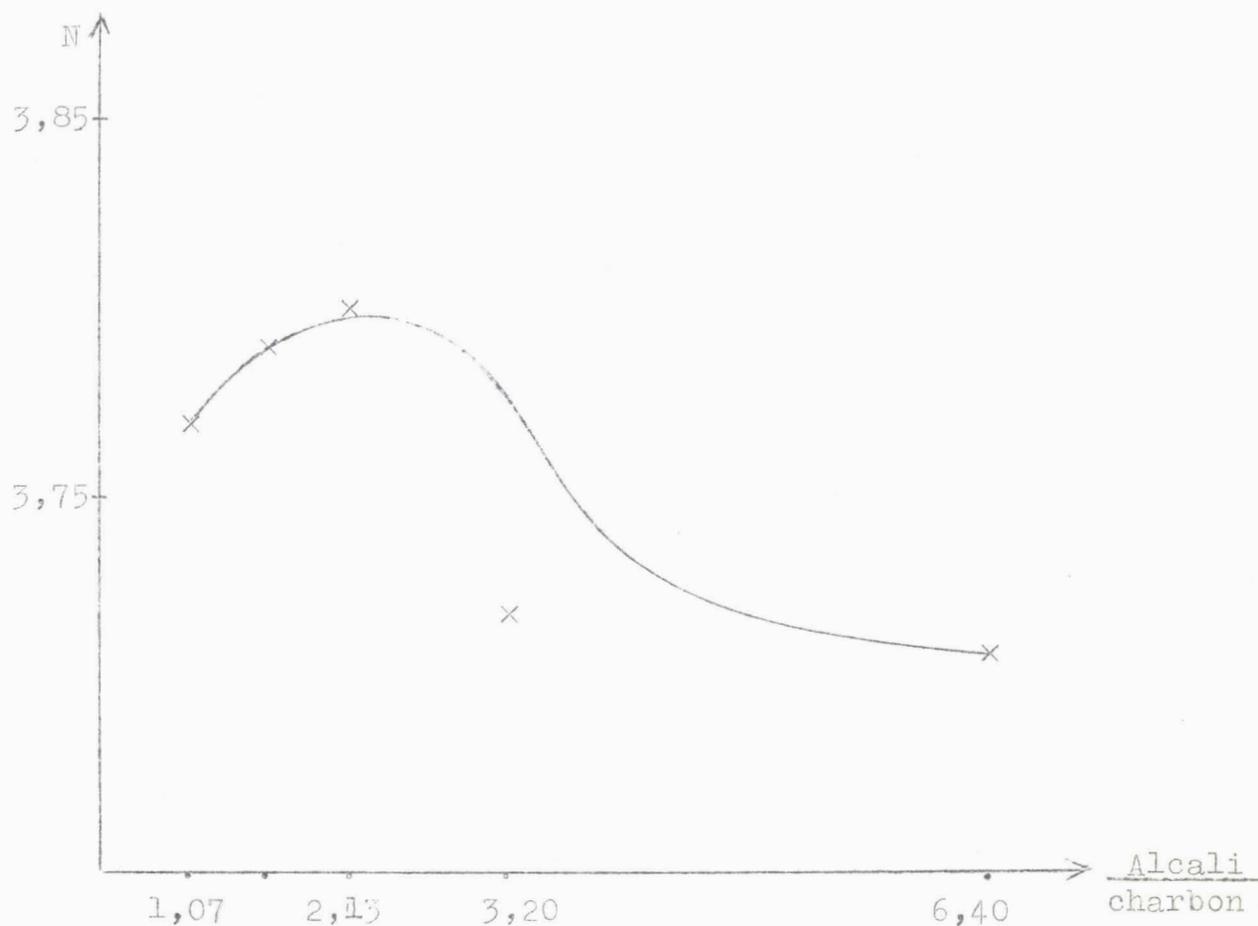


FIGURE 17

et pas avec ceux de MOREAUX pour le charbon de Bruay brut .
~~Ce dernier fait serait dû~~ probablement à des erreurs de dosage , vu les faibles teneurs en acides oxaliques que donnent les oxydations en présence de carbonate de Potassium , ces teneurs peuvent être de même ordre que les erreurs de mesures de la méthode de dosage utilisée .

Ayant les données sur l'effet du rapport pondéral alcali/charbon dans l'oxydation , il nous reste maintenant à réexaminer les résultats de l'oxydation en fonction de la concentration d'alcali pour dissocier les effets dus à la

concentration et ceux dûs au rapport alcali/charbon qui les accompagnent . Pour cela nous portons dans un même graphique (Fig. 18) les résultats obtenus avec variation du rapport alcali/charbon et ceux avec les concentrations d'alcali variées vues sous l'aspect masse de soude que renferme la solution (200 cm³) plutôt que sa normalité .

Les différentes normalités correspondent à des rapports alcali/charbon suivants :

| | | | | | |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| N | 2 N | 3 N | 4 N | 5 N | 6 N |
| 0,8 | 1,6 | 2,4 | 3,2 | 4,0 | 4,8 |

Etant donné que les deux séries d'essais sont effectuées sur deux charbons différents , il faut apporter des corrections sur les rendements en acides solubles et teneurs en acide oxalique en^{se} basant sur deux manipulations fondamentales des deux séries (Essais N^o 154 et 130) .

Nous constatons que l'effet de la concentration alcaline est bien accentué dans le rendement des acides solubles, pour les rapports de masse alcali/charbon inférieurs à 3,2 la concentration en alcali favorise la formation des acides solubles tandis que pour des valeurs de alcali/charbon supérieures à 3,2 les acides solubles se sont dégradés avec l'augmentation de l'alcalinité du milieu .

Dans le cas du rendement en acide oxalique les deux courbes sont très proches , les différences peuvent même être incluses dans la marge d'erreurs de manipulation et de dosage. La teneur en acide oxalique est donc indépendante de la concentration alcaline , le seul facteur qui influence sa formation est le rapport alcali/charbon .

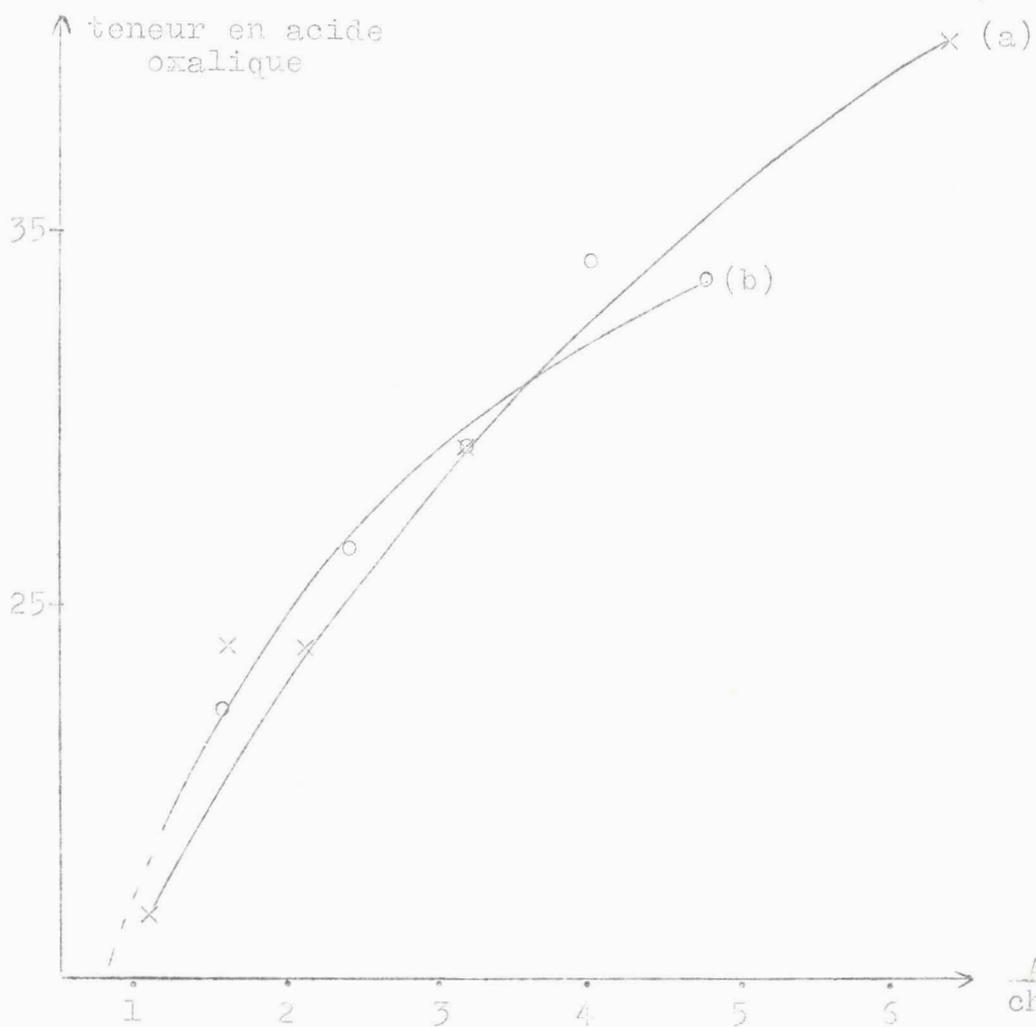
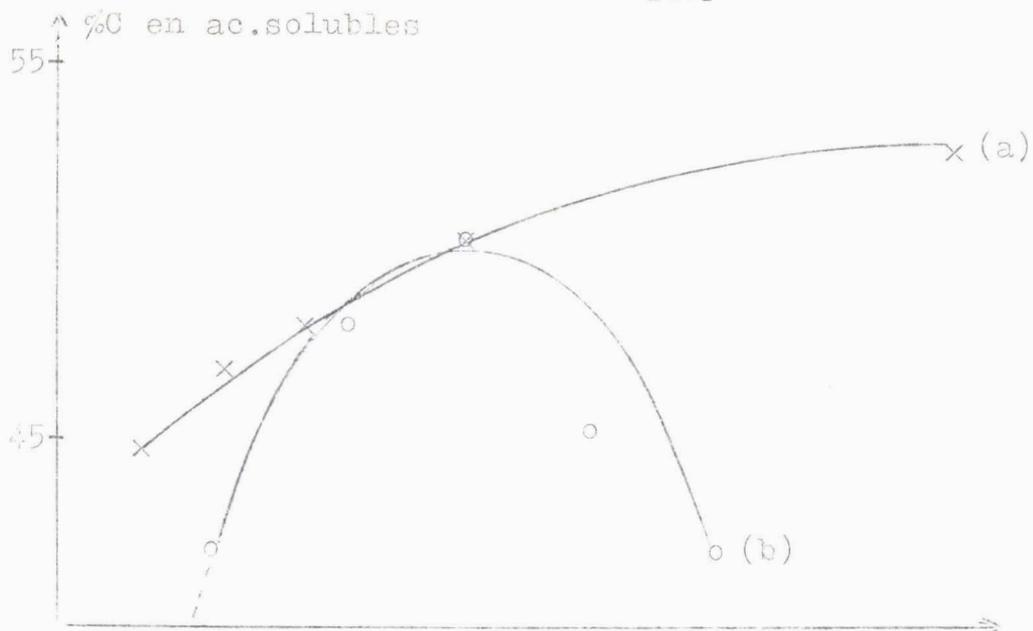


FIGURE 18

(a) Solution alcaline à normalité constante

(b) Solution alcaline à normalité variable



C/ Effet de la durée d'oxydation

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- Poids de charbon (1^{ère} série) : 10 g
- Normalité de la soude: 4 N
- Volume de la solution alcaline : 200 cm³
- Température T = 260°C
- Pression totale d'air P = 80 Kg/cm²
- Durée d'oxydation variable
- Débit d'air 200 litres/heure

Le tableau VI donne l'essentiel de nos résultats ,

Tableau VI

| | | | | | | |
|----------------------------------|-------|-------|-----------------|--------|--------|---------------|
| Essai N° | 58 | 56 | 55 | 154 | 62 | 161 |
| Durée (heures) | 1/4 | 1/2 | 1 | 2 | 3 | 5 |
| %C en CO ₂ | 50,8 | 49 | 47 | 50 | 50 | 52 |
| %C en acides solubles | 49,2 | 51 | 53 | 50 | 50 | 48 |
| teneur en ac. oxalique (%) | 37 | 38,8 | 40,5 | 42 | 38 | 34 |
| couleur des acides | grise | grise | marron foncé | marron | marron | jaune sale |

les figures 19 et 20 représentent le rendement en acides solubles et la teneur en acide oxalique dans chaque mélange d'acides obtenu en fonction de la durée d'oxydation .

Les résultats d'analyse chromatographiques sont groupés dans le tableau VII , les figures 21 et 22 représentent la composition des acides BPC et la variation du nombre moyen de carboxyles N en fonction de la durée d'oxydation .

Discussion des résultats

Dans cette partie nous avons constaté que le charbon préoxydé à l'état dissout dans la soude , ou plutôt la solution alcaline d'humates de Sodium , s'oxyde très facilement. Il suffit d'un temps très court (15 minutes) pour que l'oxydation s'accomplisse totalement .

Le même charbon préoxydé , lors d'une oxydation directe effectuée par REBOUCHE (2) a donné au bout de la même durée les résultats suivants :

| | |
|---|------------|
| Pourcentage de Carbone en acides humiques : | 36,6 |
| - - en charbon restant : | 34,6 |
| - - en CO ₂ | 16,6 |
| - - en acides solubles : | non défini |

Un point qui semble contredire notre constatation est le pourcentage important de Carbone sous forme d'acides humiques (fraction de charbon soluble dans l'alcali et re-précipité par acidification) qu'a retrouvé REBOUCHE . Nous pensons que , dans l'expérience de REBOUCHE , tout le charbon qui se solubilise pendant les 15 minutes d'oxydation a été entièrement transformé ; la fraction de Carbone que REBOUCHE a trouvé sous forme d'acides humiques serait dûe probablement au charbon préoxydé non attaqué qui continue à se dissoudre dans l'alcali pendant le refroidissement effectué sous atmosphère d'Azote .

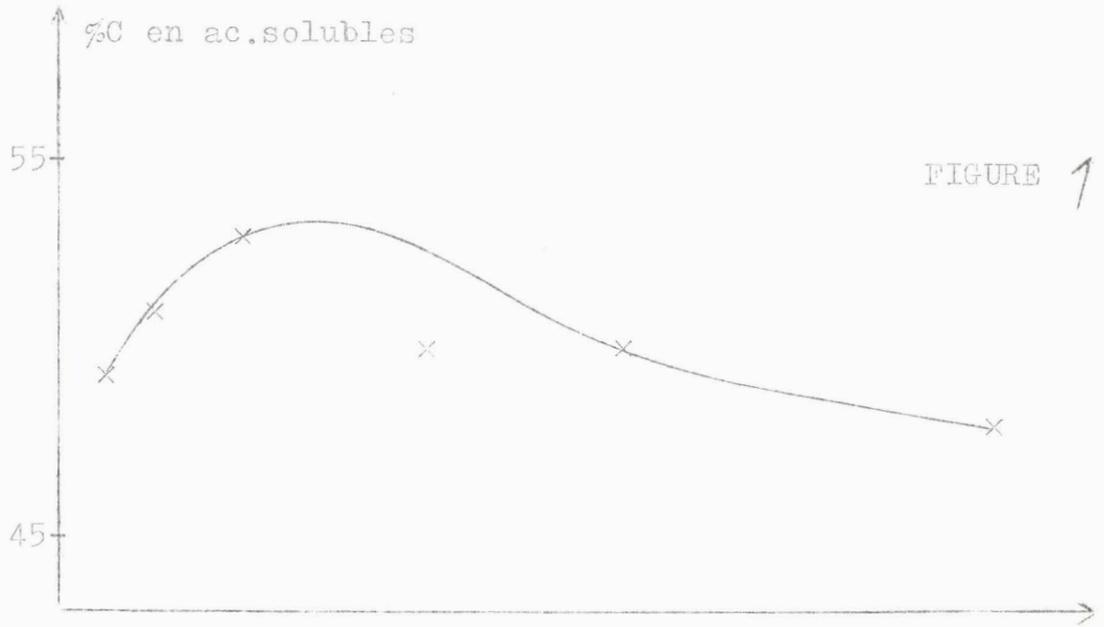


FIGURE 19

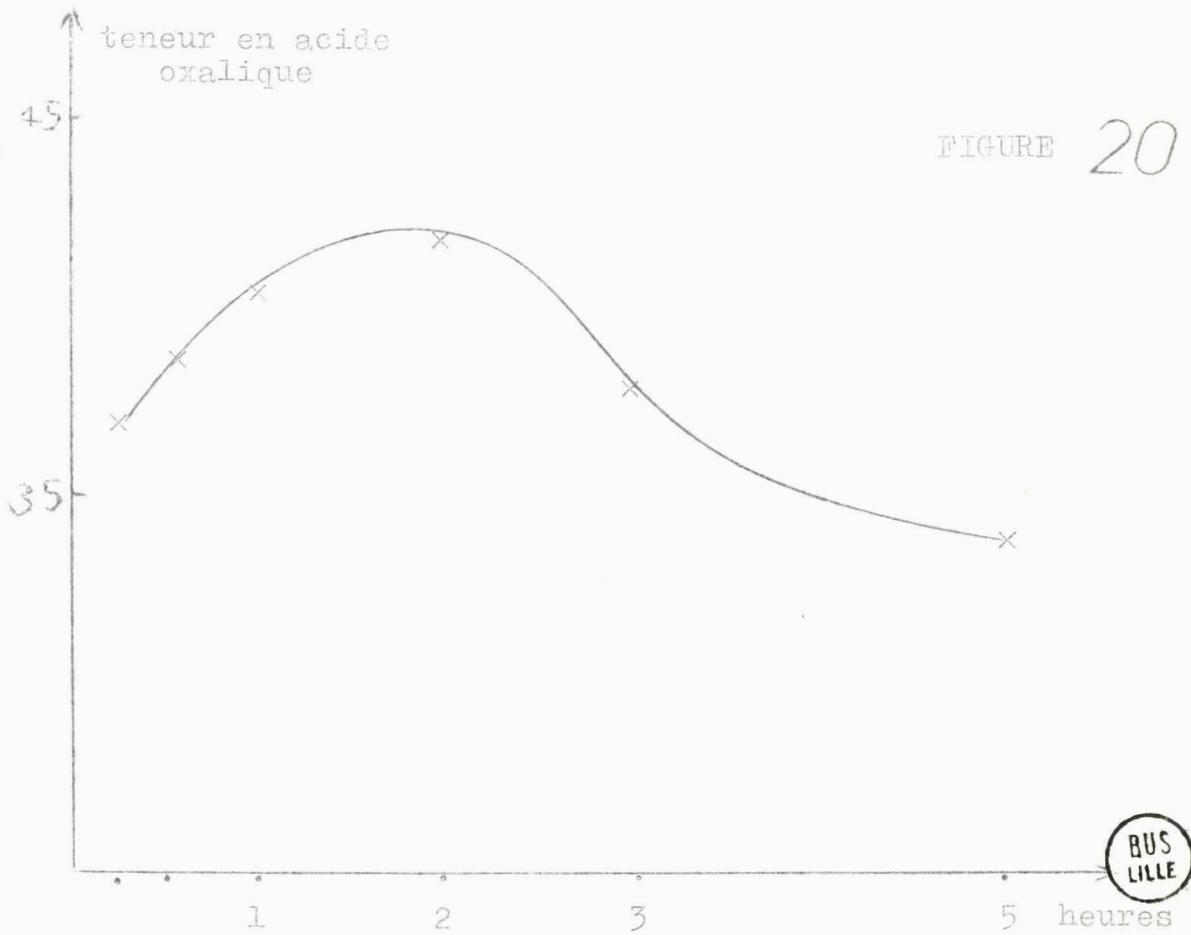
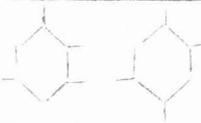


FIGURE 20

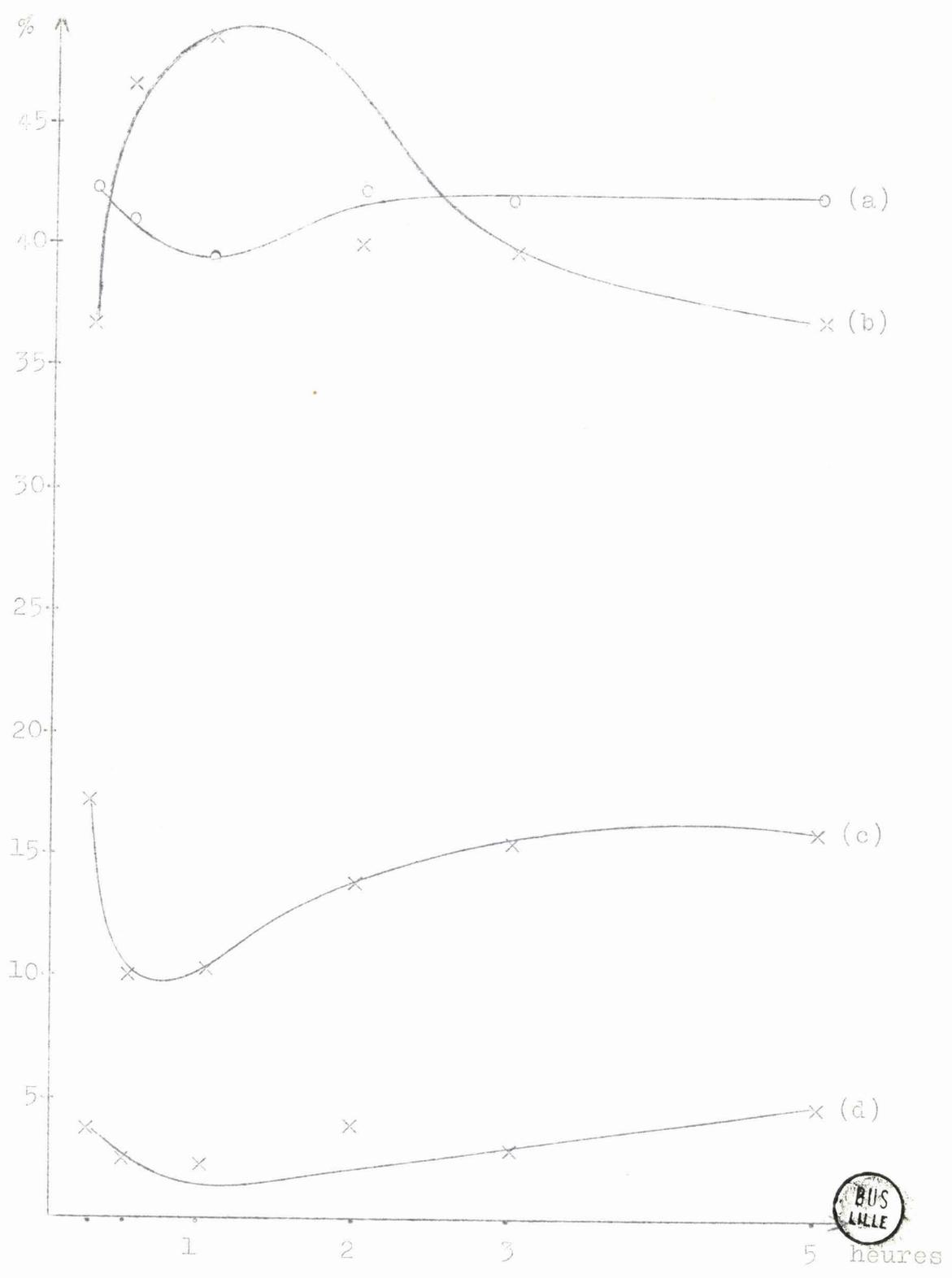
Tableau VII

| Essai N° | | 58 | 56 | 55 | 154 | 62 | 161 |
|-----------------------|---|--------|------|------|------|------|------|
| Durée (heures) | | 1/4 | 1/2 | 1 | 2 | 3 | 5 |
| acides |  | 1 21,9 | 17,3 | 12,4 | 17,7 | 18,2 | 16,1 |
| | | 2 25,7 | 20,0 | 14,8 | 20,7 | 21,2 | 19,0 |
| |  | 1 14,0 | 18,4 | 20,5 | 18,2 | 17,7 | 19,6 |
| | | 2 16,5 | 21,0 | 24,4 | 21,3 | 20,7 | 23,1 |
| | Tricarbo -xylique | 1 35,9 | 35,7 | 32,9 | 35,9 | 35,9 | 35,7 |
| | | 2 42,2 | 41,0 | 39,2 | 42,0 | 41,9 | 42,1 |
| |  | 1 23,4 | 31,8 | 35,0 | 28,5 | 25,1 | 20,6 |
| | | 2 22,7 | 30,5 | 34,5 | 27,5 | 24,2 | 20,0 |
| |  | 1 14,5 | 16,8 | 14,1 | 13,0 | 16,1 | 17,6 |
| | | 2 14,1 | 16,0 | 13,9 | 12,5 | 15,6 | 17,0 |
| | Tétracarbo -xylique | 1 37,9 | 48,6 | 49,1 | 41,5 | 41,2 | 38,2 |
| | | 2 36,8 | 46,5 | 48,4 | 40,0 | 39,8 | 37,0 |
| | Pentacarbo -xylique | 1 21,0 | 12,2 | 12,2 | 17,0 | 18,8 | 19,3 |
| | | 2 17,3 | 10,0 | 10,2 | 14,0 | 15,4 | 16,0 |
| Hexacarbo -xylique | 1 5,2 | 3,5 | 3,0 | 5,6 | 4,1 | 6,8 | |
| | 2 3,7 | 2,5 | 2,2 | 4,0 | 2,9 | 4,9 | |
| N | | 3,32 | 3,74 | 3,75 | 3,80 | 3,80 | 3,84 |

Les lignes

1 donnent le pourcentage relatif en poids

2 donnent le pourcentage relatif en moles



(a) acide Tricarboxylique (c) acide Pentacarboxylique
(b) " Tétracarboxylique (d) " Hexacarboxylique

FIGURE 21

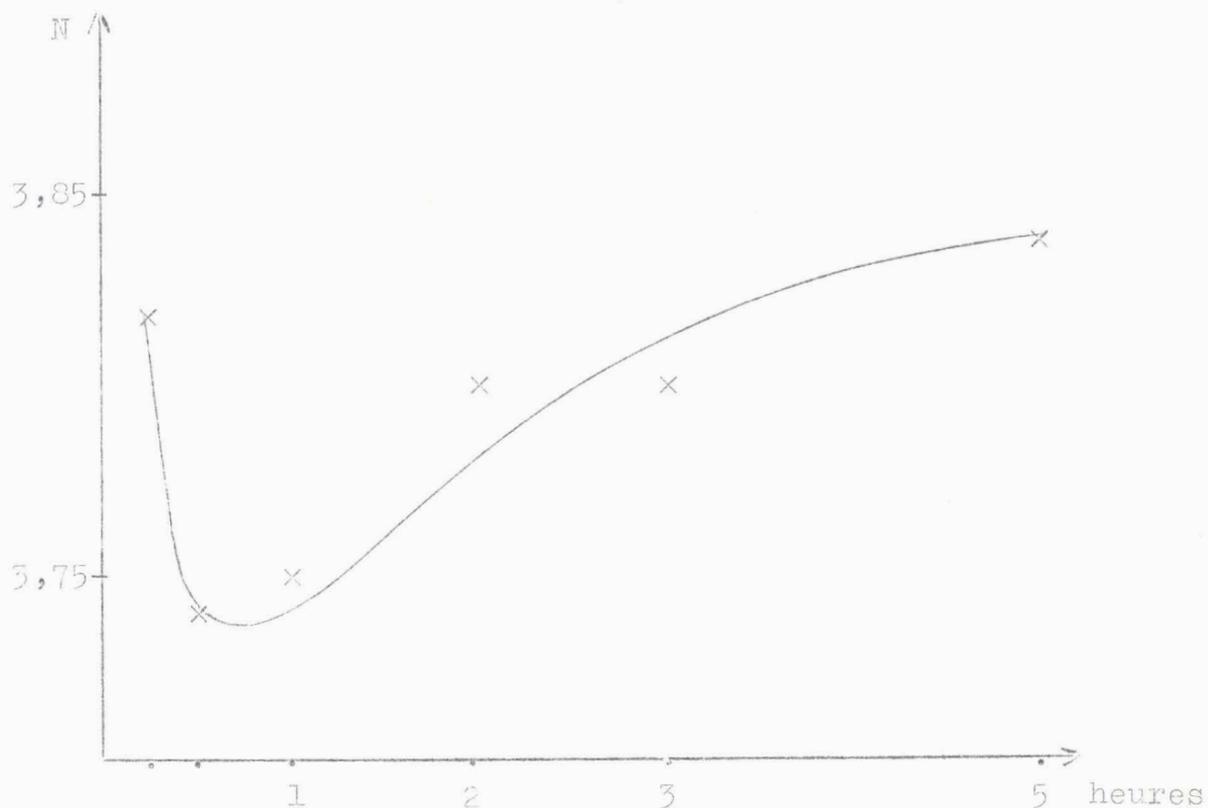


FIGURE 22

A propos du rendement en acides solubles , nous constatons un maximum obtenu au bout d'une heure suivi d'un abaissement lent , ce qui est en accord avec les résultats de REBOUCHE .

Cependant la variation pour l'acide oxalique est tout à faire d'ordre inverse , nous avons constaté un maximum de rendement à la place du minimum qu'a trouvé REBOUCHE ; ce qui est à remarquer est que nos résultats se rapprochent plutôt de ceux de GUILLON (6) qui étudie l'oxydation du charbon de Bruay brut au réacteur à circulation d'air en présence de la soude .

Etant donné que l'acide oxalique présent résulte de la décomposition des acides BPC et de sa propre décomposition nos résultats et ceux de GUILLON seraient valables si au bout d'un certain temps d'oxydation la vitesse de décomposition de l'acide oxalique était plus grande que celle des acides BPC .

Enfin pour le nombre moyen de carboxyles N , l'allure de sa courbe de variation est bien différente de celle obtenue par MOREAUX et REBOUCHE , notamment dans la partie des courtes durées d'oxydation , partie où malheureusement le processus d'oxydation des acides MOREAUX ou de REBOUCHE ne permet pas une étude assez précise .

Il apparaît qu'il existe une différence importante entre les oxydations de durée inférieure et supérieure à trente minutes .

Le rendement en acides solubles et la teneur en acide oxalique

| Essai N° | Température °C | % C en CO ₂ | % C en ac. solubles | Teneur en acide oxalique (%) | Couleur des acides |
|----------|----------------|------------------------|---------------------|------------------------------|--------------------|
| 68 | 290 | 51,6 | 48,4 | 38 | marron |
| 67 | 230 | 45,7 | 54,3 | 47 | marron foncé |
| 65 | 210 | 45,2 | 54,8 | 43,5 | brune |
| 66 | 175 | 40,5 | 59,5 | 32 | noire |
| 154 | 260 | 50 | 50 | 42 | marron |

Tableau VIII

Le tableau VIII donne l'ensemble de nos résultats :

- Poids de charbon (1^{ère} série) : 10 g
- Normalité de la soude : 4 N
- Volume de la solution alcaline : 200 cm³
- Température variable
- Pression totale d'air P = 80 Kg/cm²
- Durée d'oxydation D = 2 heures
- Débit d'air 200 litres/heure

Les conditions opératoires sont les suivantes :

D/ Effet de la température d'oxydation

dans chaque mélange d'acides obtenu en fonction de la température d'oxydation sont représentés par les figures 23 et 24 .

Les résultats d'analyse chromatographique sont groupés dans le tableau IX , les figures 25 et 26 représentent la composition des acides BPC et la variation du nombre moyen de carboxyles N en fonction de la température d'oxydation .

Discussion des résultats

Lors de l'oxydation du charbon par l'air en présence d'une solution alcaline dont la tension de vapeur varie avec la température , nous sommes en présence de trois facteurs qui se dépendent mutuellement , ce sont :

- La température
- La pression partielle d'oxygène
- La pression totale

L'influence de la température s'effectue en même temps que l'un des deux facteurs parasites : soit la pression partielle d'Oxygène soit la pression totale . MOREAUX et BIMER & Coll. (13) ont fait varier la pression totale en même temps que la température afin de garder constante la pression partielle d'Oxygène , REBOUCHE et nous^{avons} même gardé fixe la pression totale et c'est la pression partielle d'Oxygène qui varie avec la température (REBOUCHE a fait aussi une autre série d'essais dans les mêmes conditions que celles de MOREAUX et BIMER) Nous avons trouvé que le rendement en acides solubles décroît avec l'augmentation de température de réaction , ce qui est en accord avec les résultats de REBOUCHE .

Pour le nombre moyen de carboxyles N , sa variation avec la température d'oxydation montre , comme dans le cas des courtes durées d'oxydation , que le phénomène d'oxydation se réalise de deux manières différentes au dessus et en dessous

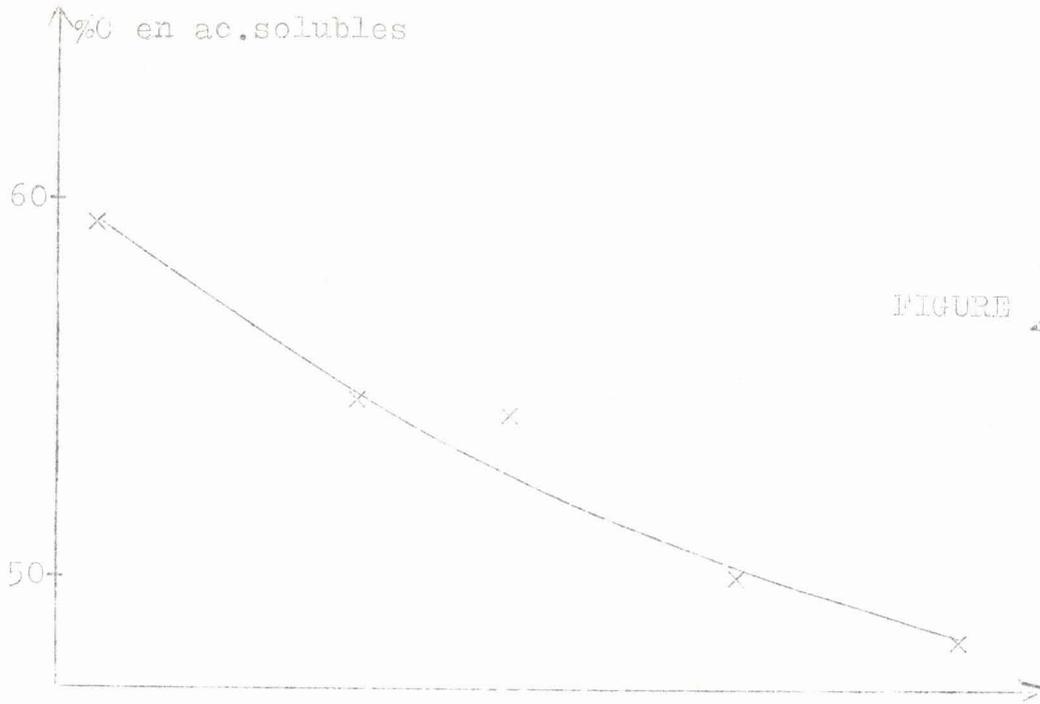


FIGURE 23

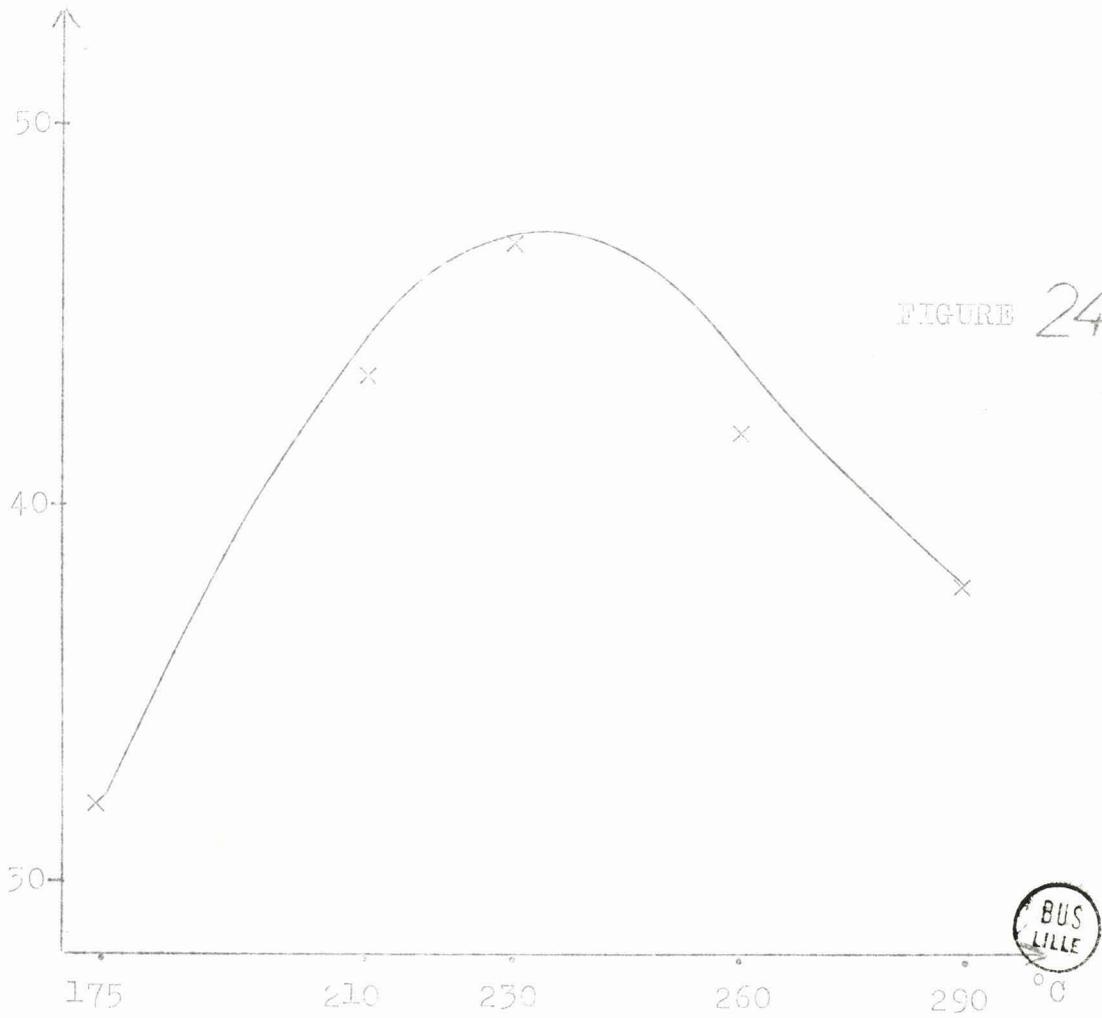
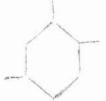


FIGURE 24



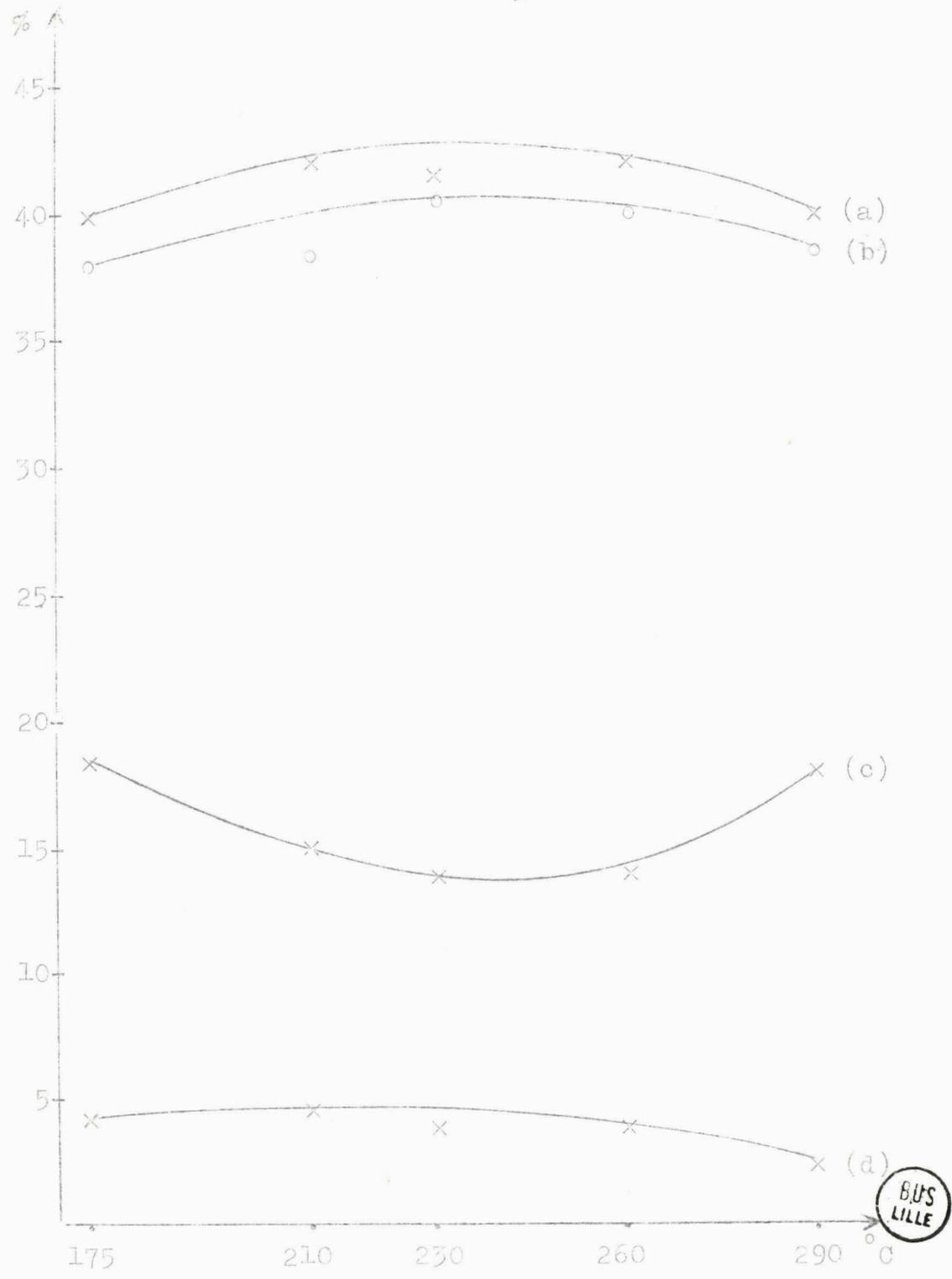
Tableau IX

| Essai N° | | 66 | 65 | 67 | 154 | 68 | |
|-----------------------|---|------|-------|------|------|------|------|
| Température °C | | 175 | 210 | 230 | 260 | 290 | |
| acides |  | 1 | 20,4 | 22,0 | 19,0 | 17,7 | 21,0 |
| | | 2 | 23,75 | 25,8 | 22,1 | 20,7 | 24,7 |
| |  | 1 | 13,6 | 13,8 | 16,7 | 18,2 | 12,9 |
| | | 2 | 16,0 | 16,2 | 19,5 | 21,3 | 15,2 |
| | Tricarbo -xylique | 1 | 34,0 | 35,8 | 35,7 | 35,9 | 33,9 |
| | | 2 | 39,75 | 42,0 | 41,6 | 42,0 | 39,9 |
| |   | 1 | 26,75 | 26,8 | 28,3 | 28,5 | 25,2 |
| | | 2 | 25,8 | 26,0 | 27,3 | 27,5 | 24,4 |
| |  | 1 | 12,3 | 12,8 | 13,6 | 13,0 | 14,4 |
| | | 2 | 12,05 | 12,3 | 13,2 | 12,5 | 14,0 |
| | Tétracarbo -xylique | 1 | 39,05 | 39,6 | 41,9 | 41,5 | 39,6 |
| | | 2 | 37,85 | 38,3 | 40,5 | 40,0 | 38,4 |
| | Pentacarbo -xylique | 1 | 21,2 | 18,1 | 17,0 | 17,0 | 23,2 |
| | | 2 | 18,25 | 15,0 | 14,0 | 14,0 | 19,3 |
| Hexacarbo -xylique | 1 | 5,75 | 6,5 | 5,4 | 5,6 | 3,3 | |
| | 2 | 4,15 | 4,7 | 3,9 | 4,0 | 2,4 | |
| N | | 3,87 | 3,74 | 3,80 | 3,80 | 3,84 | |

Les lignes

1 donnent le pourcentage relatif en poids
2 donnent le pourcentage relatif en moles





(a) acide Tricarboxylique (c) acide Pentacarboxylique
(b) " Tétracarboxylique (d) " Hexacarboxylique

FIGURE 25

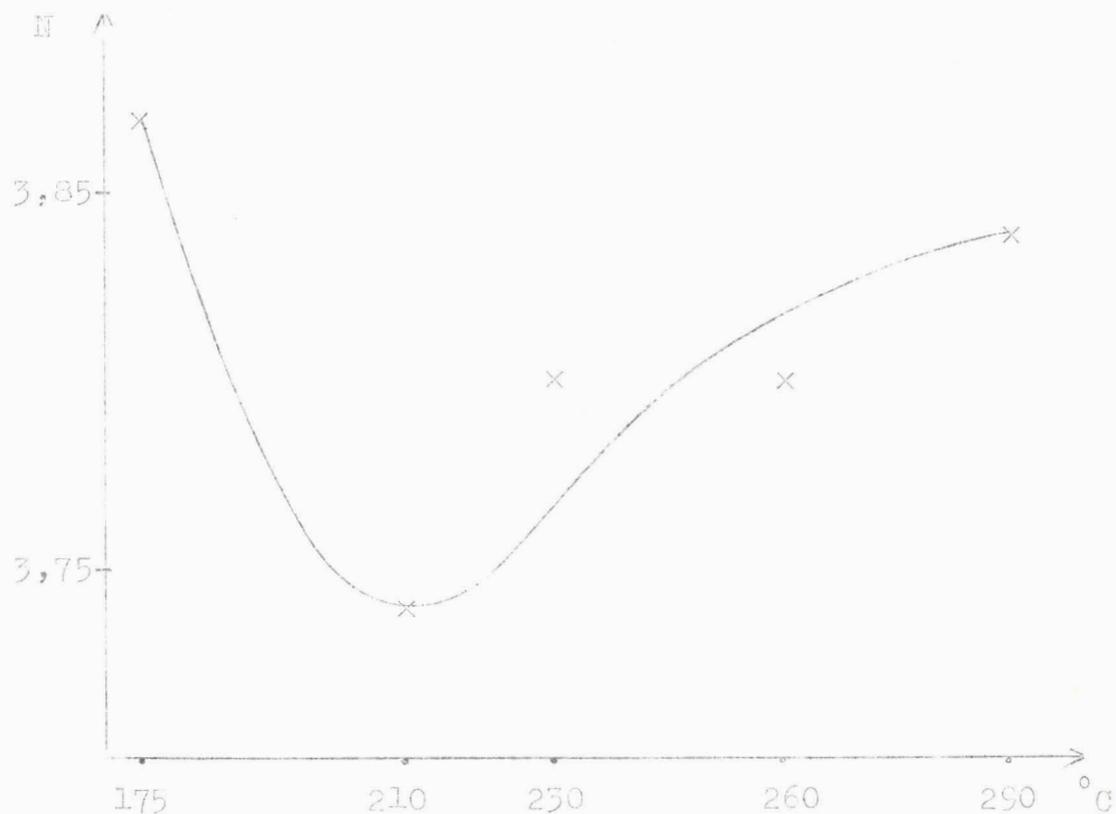


FIGURE 26

de la température 210°C . Il se peut aussi que les acides solubles résultants des oxydations moins poussées se comportent d'une manière spéciale en ce qui concerne l'absorption en UV, ~~comportement~~ dû à des traces d'acides polynucléaires qu'ils renferment , ce qui fausse des dosages basés sur la variation de densité optique .

E/ Effet de la teneur en Oxygène de l'air pour oxydation

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- Poids de charbon (1^{ère} série) : 10 g
- Normalité de la soude : 4 N
- Volume de la solution alcaline : 200 cm³
- Température d'oxydation T = 260°C
- Pression totale d'air P = 80 Kg/cm²
- Durée d'oxydation D = 2 heures
- Débit du mélange Oxygène - Azote : 200 l/h
- Pression partielle d'Oxygène variable

Les différentes valeurs de pression partielle d'Oxygène ont été obtenues par l'utilisation de l'air à teneurs d'Oxygène variées . La mesure de ces teneurs d'Oxygène s'effectue aisément à l'aide d'un appareil de dosage des gaz basé sur la chromatographie en phase gazeuse et réalisé par Fisher (Gas partitioner 25M) .

A partir de la teneur x en l'Oxygène dans l'air utilisé nous déterminons la pression partielle d'Oxygène au cours de la réaction par la relation suivante :

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

- P : Pression totale
- P' : Tension de vapeur de la solution de soude de normalité 4 N à 260°C , par mesure effectuée à l'autoclave , est égale à 42 Kg/cm²

Les résultats des oxydations à pressions partielles d'Oxygène variées sont représentés dans le tableau X ;

Tableau X

| | | | | | |
|--|--------|--------|--------|--------|-------|
| Essais N° | 79 | 78 | 154 | 74 | 77 |
| Pression d'Oxygène (Kg/cm ²) | 4,37 | 5,73 | 8 | 11,6 | 32 |
| % C en CO ₂ | 55 | 52 | 50 | 51 | 55 |
| %C en ac.solubles | 45 | 48 | 50 | 49 | 45 |
| Teneur en acide oxalique (%) | 49,5 | 44,5 | 42 | 36,8 | 35,4 |
| Couleur des acides | marron | marron | marron | marron | crème |

les figures 27 et 28 représentent le rendement en acides solubles et la teneur en acide oxalique dans les mélanges d'acides obtenus lors des oxydations à pression totale constante et à pressions partielles d'Oxygène variées .

Le tableau XI groupe les résultats des analyses chromatographiques , les figures 29 et 30 représentent la composition des acides BPC et la variation du nombre moyen de carboxyles N en fonction de la pression d'Oxygène .

Discussion des résultats

Nous avons trouvé un maximum de rendement en acides solubles à la pression partielle d'Oxygène égale à 8 Kg/cm², ce qui est assez rapproché de la valeur trouvée par MOREAUX : 6,65 Kg/cm² , et de l'allure de la courbe pour des pressions

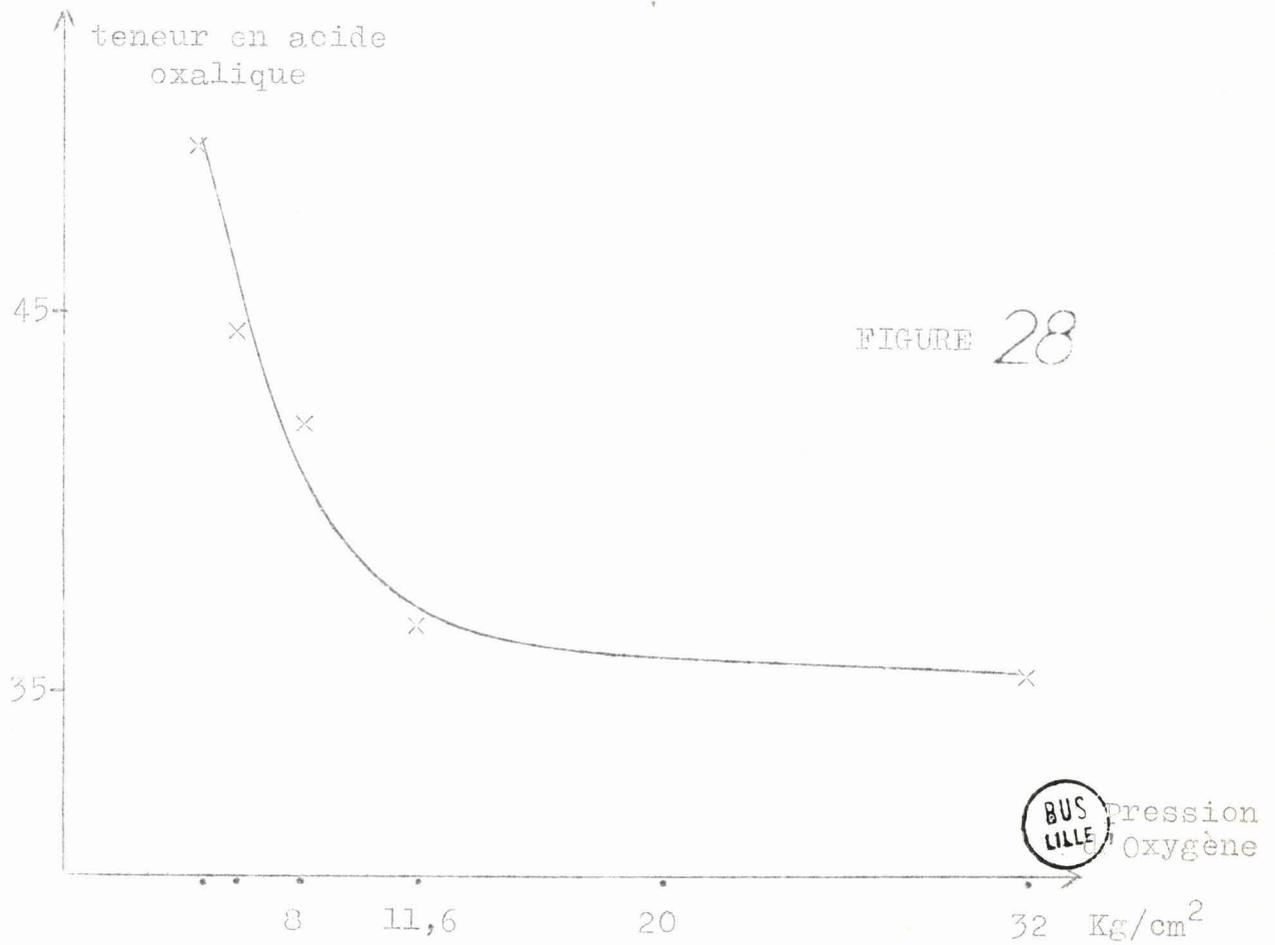
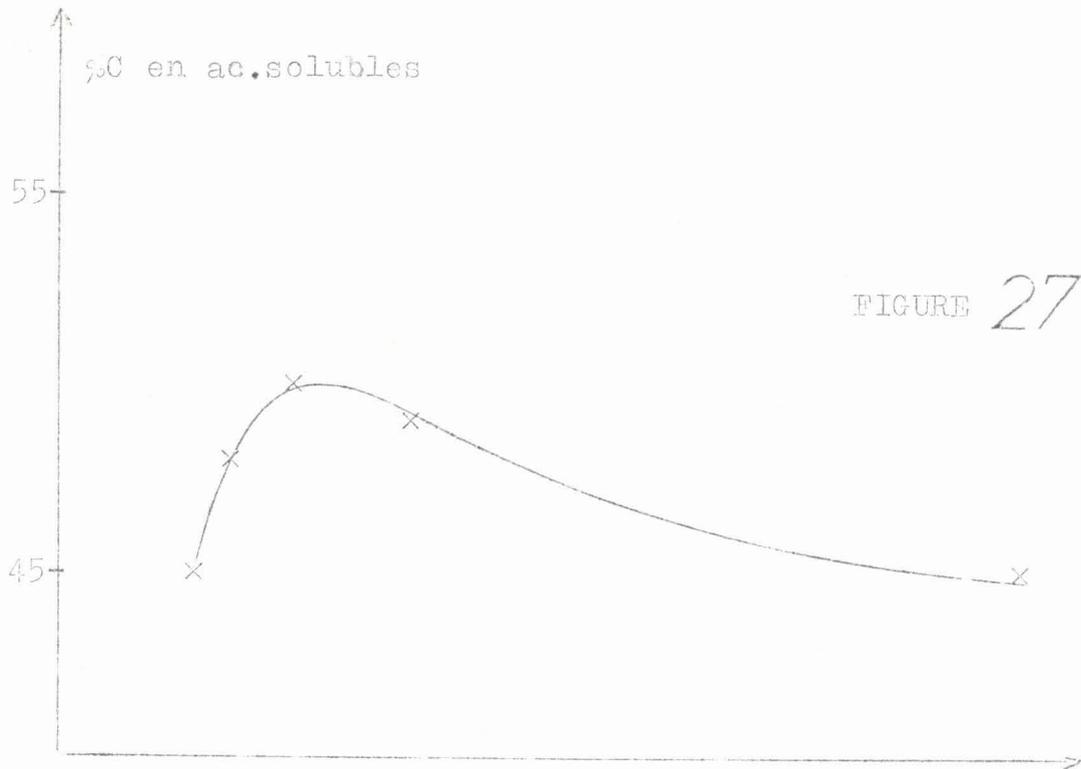


Tableau XI

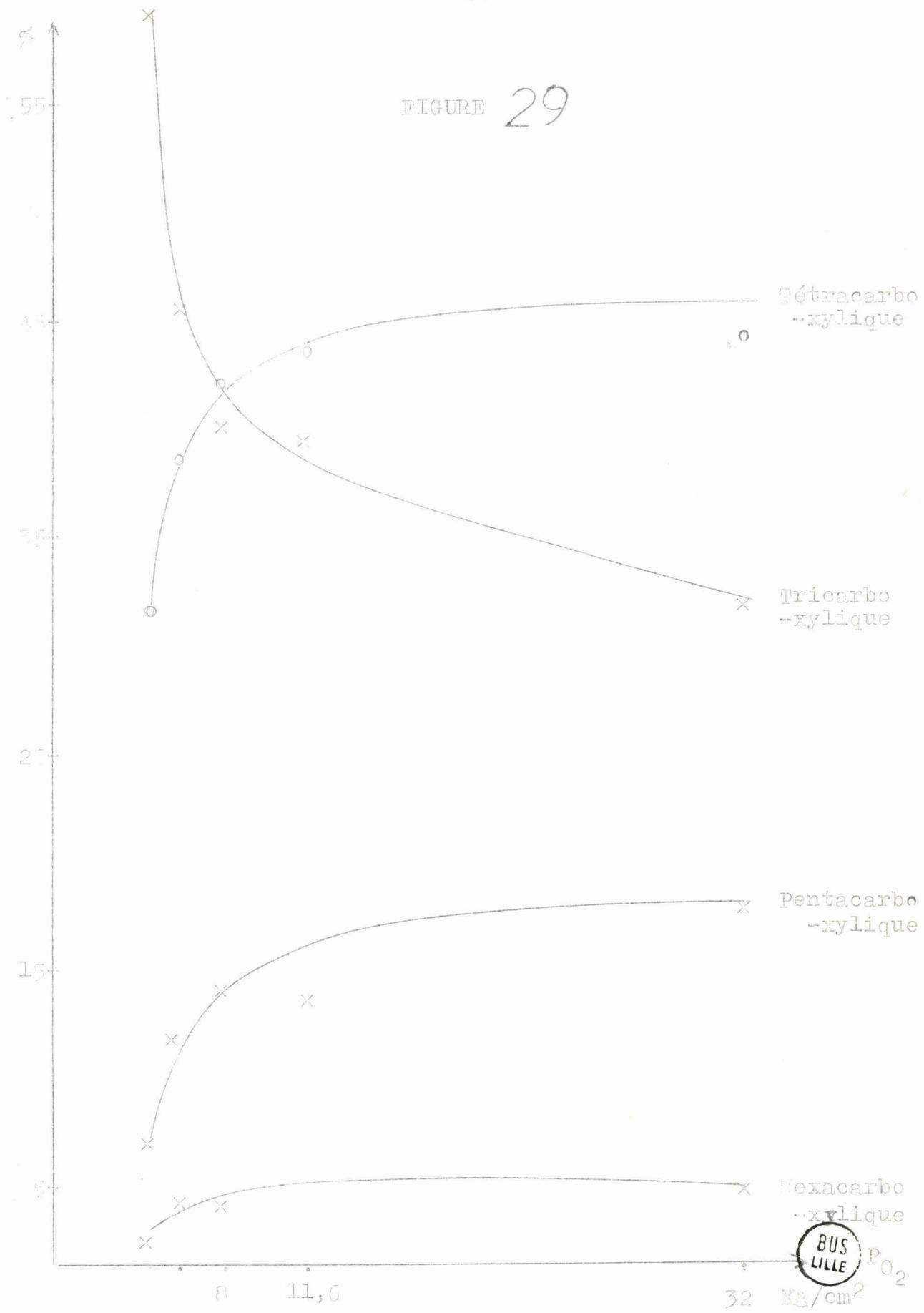
| Essai N° | | 79 | 78 | 154 | 74 | 77 |
|--|---|--------|------|------|------|------|
| Pression d'Oxygène (Kg/cm ²) | | 4,37 | 5,73 | 8 | 11,8 | 32 |
| acides |  | 1 34,6 | 20,8 | 17,7 | 15,5 | 20,7 |
| | | 2 38,8 | 24,0 | 20,7 | 19,3 | 24,4 |
| |  | 1 18,5 | 18,6 | 18,2 | 16,2 | 17,2 |
| | | 2 20,6 | 21,5 | 21,3 | 20,2 | 20,2 |
| | Tricarbo -xylique | 1 53,1 | 39,4 | 35,9 | 31,7 | 37,9 |
| | | 2 59,4 | 45,5 | 42,0 | 39,5 | 44,6 |
| |   | 1 28,0 | 25,6 | 28,5 | 31,4 | 22,8 |
| | | 2 25,1 | 24,5 | 27,5 | 32,1 | 22,1 |
| |  | 1 6,9 | 14,5 | 13,0 | 10,7 | 10,5 |
| | | 2 6,4 | 13,9 | 12,5 | 11,1 | 10,2 |
| | Tétracarbo -xylique | 1 34,9 | 40,1 | 41,5 | 42,1 | 33,3 |
| | | 2 31,5 | 38,4 | 40,0 | 43,2 | 32,3 |
| | Pentacarbo -xylique | 1 8,8 | 14,8 | 17,0 | 15,6 | 21,8 |
| | | 2 6,9 | 12,0 | 14,0 | 13,7 | 18,1 |
| Hexacarbo -xylique | 1 3,2 | 5,7 | 5,6 | 4,7 | 7,0 | |
| | 2 2,2 | 4,1 | 4,0 | 3,6 | 5,0 | |
| N | | 3,52 | 3,75 | 3,80 | 3,81 | 3,83 |

Les lignes

1 donnent le pourcentage relatif en poids
2 donnent le pourcentage relatif en moles



FIGURE 29



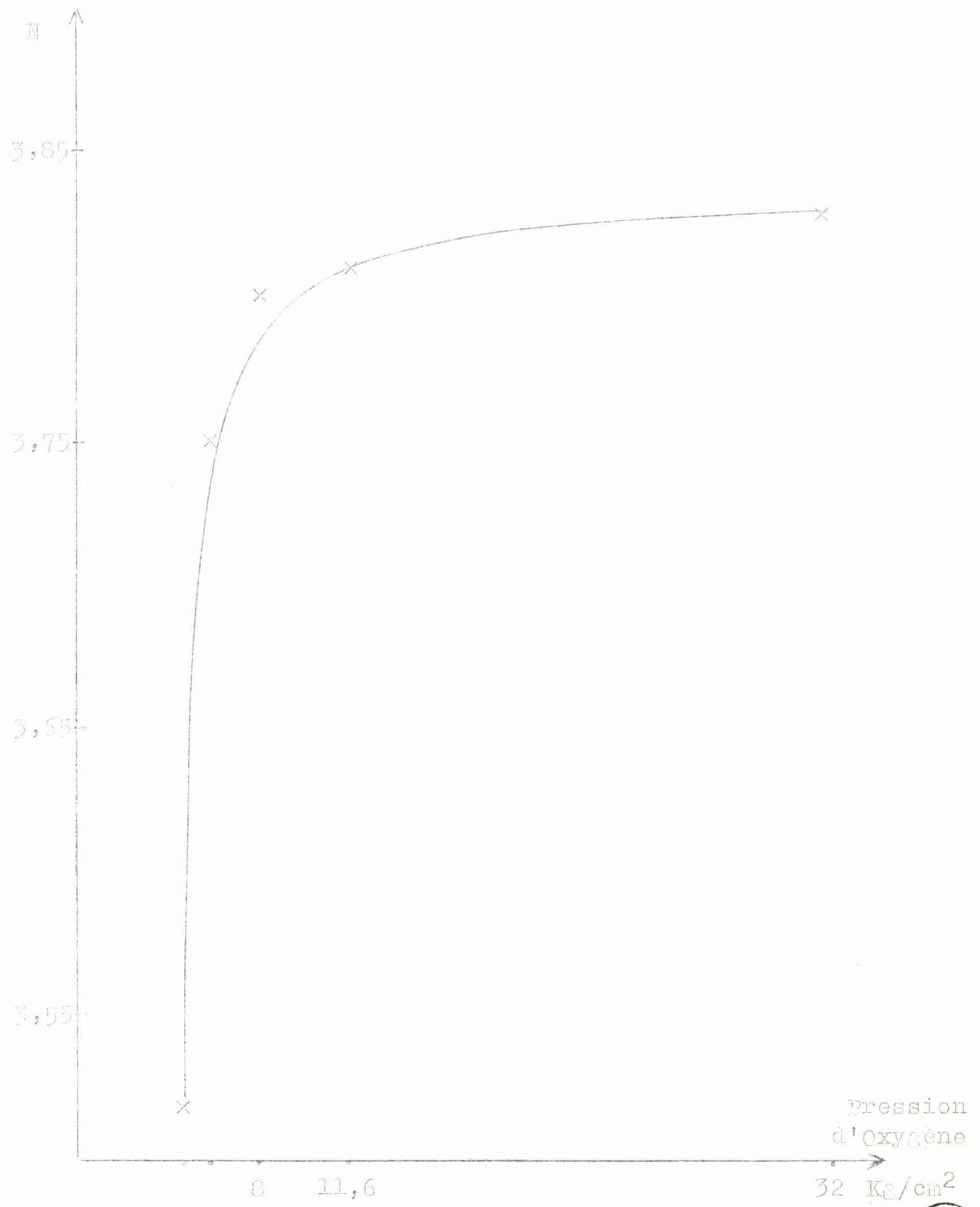


FIGURE 30



supérieures à 11 Kg/cm^2 . Cependant pour les variations de teneur en acide oxalique , quand la pression partielle de l'Oxygène augmente , nous observons un abaissement continu et pas de minimum comme dans les résultats de MOREAUX . Sur ce point , nous pensons que pour certaine pression d'Oxygène la composition des acides BPC est telle que leur décomposition est moins rapide que celle de l'acide oxalique , ce qui donne un abaissement continu de la teneur globale de ce dernier ; l'allure de la courbe de variation du nombre moyen de carboxyles N semble confirmer cette hypothèse .

F/ Effet de la pression totale

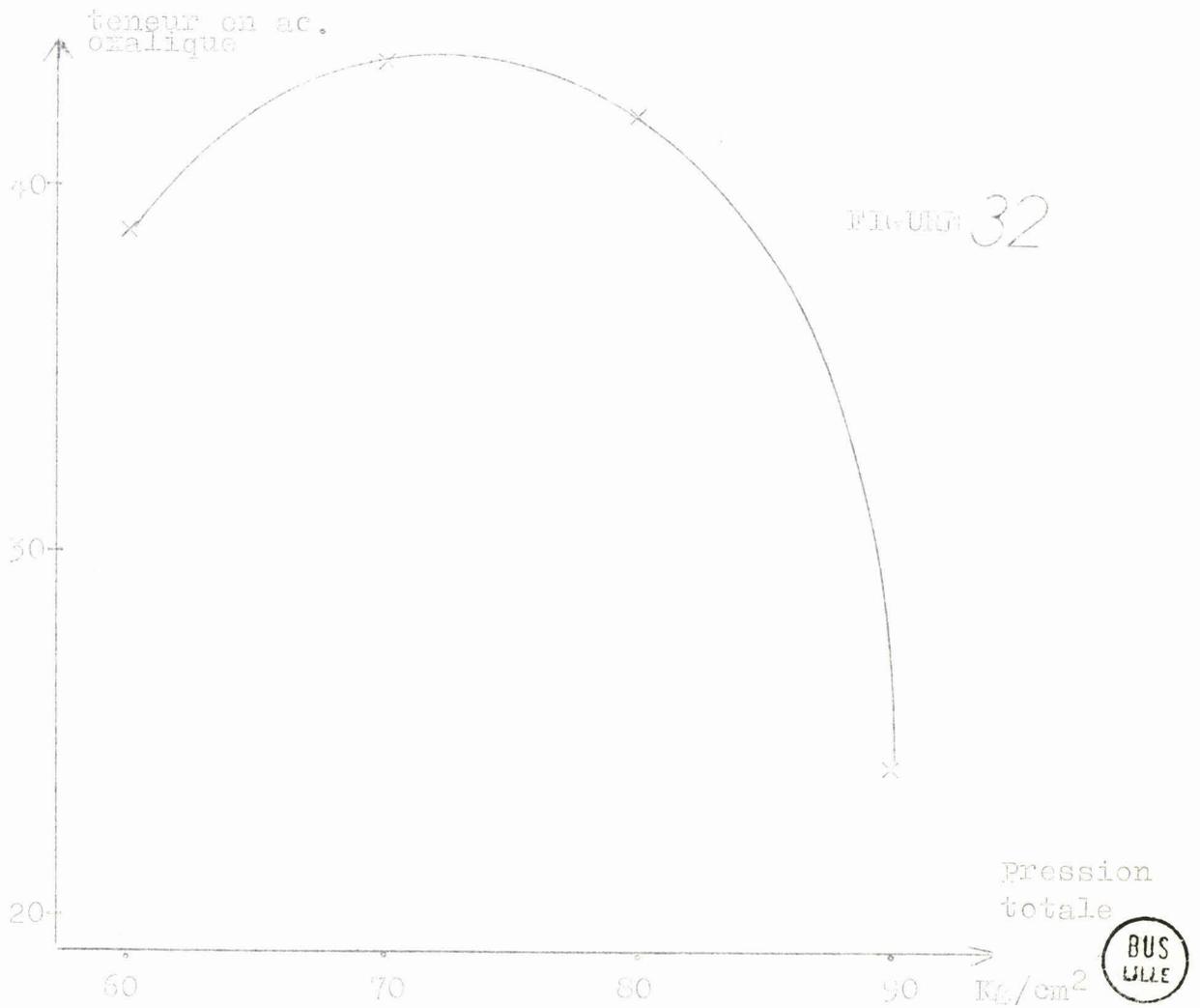
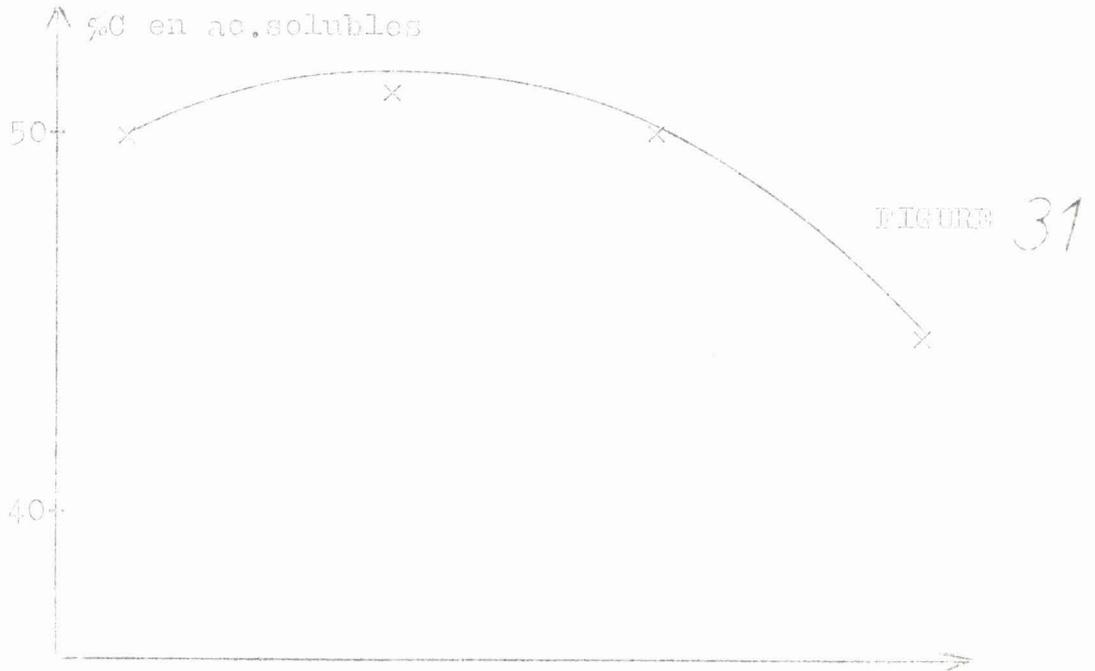
Les conditions opératoires sont les suivantes :

- Poids de charbon (1^{ère} série) : 10 g
- Normalité de la soude : 4 N
- Volume de la solution alcaline : 200 cm³
- Température d'oxydation T = 260°C
- ↳ Pression totale d'air variable
- Durée d'oxydation D = 2 heures
- Débit d'air 200 litres/heure

Les résultats des oxydations sont donnés dans le tableau XII , les figures 31 et 32 représentent le rendement en acides solubles et la teneur en acide oxalique dans les mélanges d'acides obtenus en fonction de la pression totale d'oxydation .

Tableau XII

| Essai N° | 69 | 70 | 154 | 80 |
|---------------------------------|-------------|-------------|--------|--------|
| Pression (Kg/cm ²) | 60 | 70 | 80 | 90 |
| % C en CO ₂ | 50 | 49 | 50 | 55,3 |
| %C en ac.solubles | 50 | 51 | 50 | 44,7 |
| Teneur en acide oxalique (%) | 38,6 | 43,5 | 42 | 24 |
| Couleur des acides | brune foncé | brune foncé | marron | orange |



Ces acides sont analysés par chromatographie en phase liquide , les résultats sont groupés dans le tableau XIII, les figures 33 et 34 représentent la composition des acides BPC et la variation du nombre moyen de carboxyles N en fonction de la pression d'oxydation .

Discussion des résultats

Par suite de l'utilisation de l'air avec une teneur constante en Oxygène, en faisant varier la pression totale, on fait varier en même temps la pression partielle de l'Oxygène . Nous allons examiner deux aspects distincts :

- L'effet simultané de la pression totale et de la pression partielle
- L'effet intrinsèque de la pression totale .

Pour l'effet simultané des deux pressions , notre rendement en acides solubles varie à peu près comme ce qu'a obtenu MOREAUX . Pour $(\text{COOH})_2$, c'est toujours

la même remarque faite dans la partie de l'étude de l'effet de la pression partielle d'Oxygène .

A propos de l'effet intrinsèque de la pression totale , nous remarquons que dans l'utilisation de l'air comme agent oxydant , la relation entre la pression totale et la pression partielle d'Oxygène est la suivante :

| | | | | |
|--|------|------|-----|------|
| Pression totale | 60 | 70 | 80 | 90 |
| Pression d'Oxygène | 3,78 | 5,88 | 8,0 | 10,5 |
| (en tenant compte de la tension de vapeur de la solution de soude 4 N à 260°C) | | | | |

(Fig. 35)

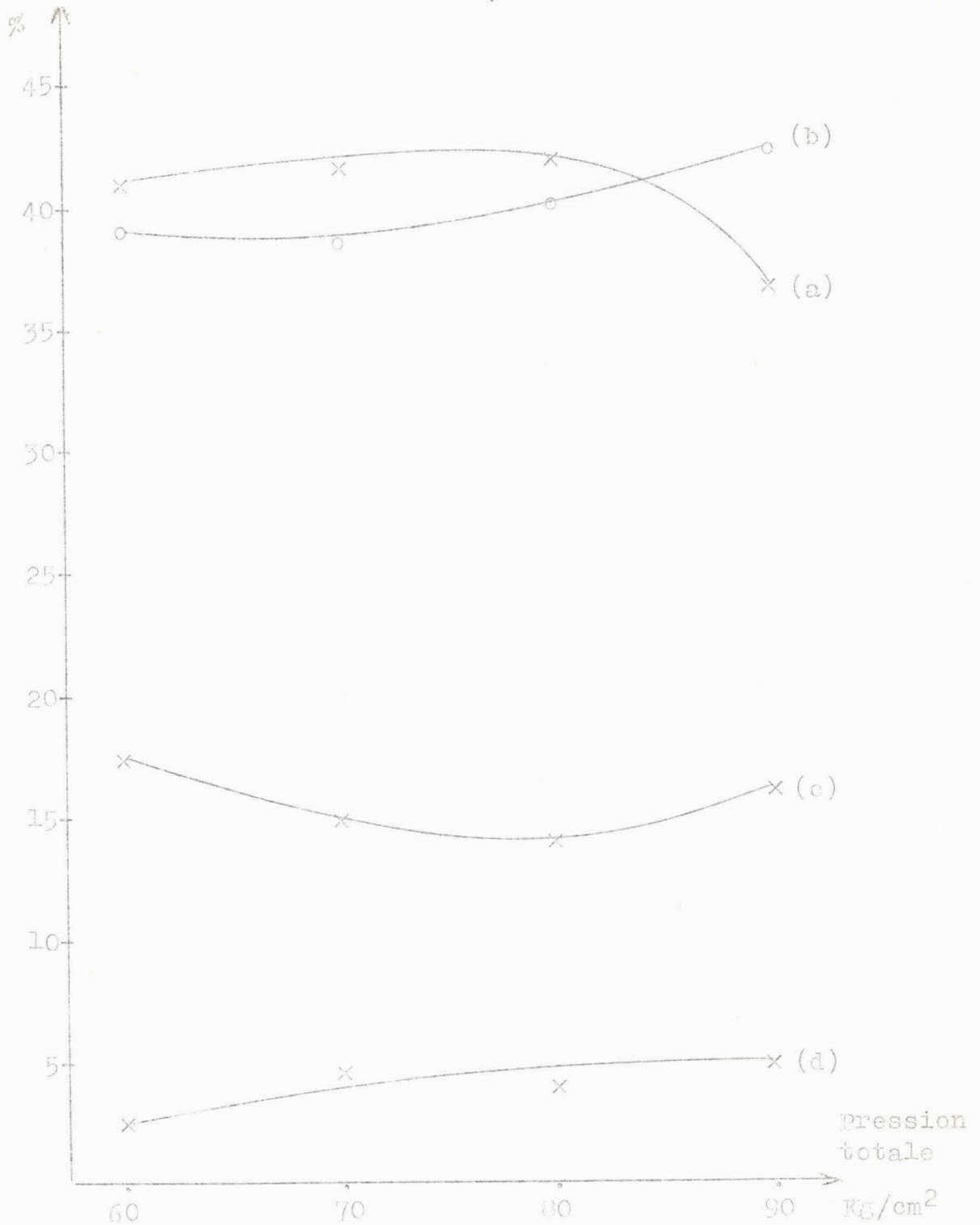
En portant dans un même graphique les rendements en acides solubles en fonction de ces pressions partielles d'O₂

Tableau XIII

| Essai N° | | 69 | 70 | 154 | 80 | |
|--------------------------------|---|------|------|------|------|------|
| Pression (Kg/cm ²) | | 60 | 70 | 80 | 90 | |
| acides |  | 1 | 20,2 | 21,8 | 17,7 | 15,9 |
| | | 2 | 23,7 | 25,5 | 20,7 | 18,9 |
| |  | 1 | 14,8 | 13,8 | 18,2 | 15,1 |
| | | 2 | 17,4 | 16,3 | 21,3 | 17,9 |
| | Tricarbo -xylique | 1 | 35,0 | 35,6 | 35,9 | 31,0 |
| | | 2 | 41,1 | 41,8 | 42,0 | 36,8 |
| |  | 1 | 25,4 | 22,4 | 28,5 | 22,3 |
| |  | 2 | 24,5 | 21,6 | 27,5 | 21,8 |
| |  | 1 | 15,0 | 17,5 | 13,0 | 20,6 |
| | | 2 | 14,5 | 17,0 | 12,5 | 20,2 |
| | Tétracarbo -xylique | 1 | 40,4 | 39,9 | 41,5 | 42,9 |
| | | 2 | 39,0 | 38,6 | 40,0 | 42,0 |
| | Pentacarbo -xylique | 1 | 21,1 | 18,2 | 17,0 | 19,3 |
| | | 2 | 17,4 | 15,0 | 14,0 | 16,2 |
| Hexacarbo -xylique | 1 | 3,5 | 6,3 | 5,6 | 6,8 | |
| | 2 | 2,5 | 4,6 | 4,0 | 5,0 | |
| N | | 3,81 | 3,82 | 3,80 | 3,89 | |



Les lignes 1 donnent le pourcentage relatif en poids
 2 donnent le pourcentage relatif en moles



(a) acide Tricarboxylique (c) acide Pentacarboxylique
(b) " Tétracarboxylique (d) " Hexacarboxylique



FIGURE 33

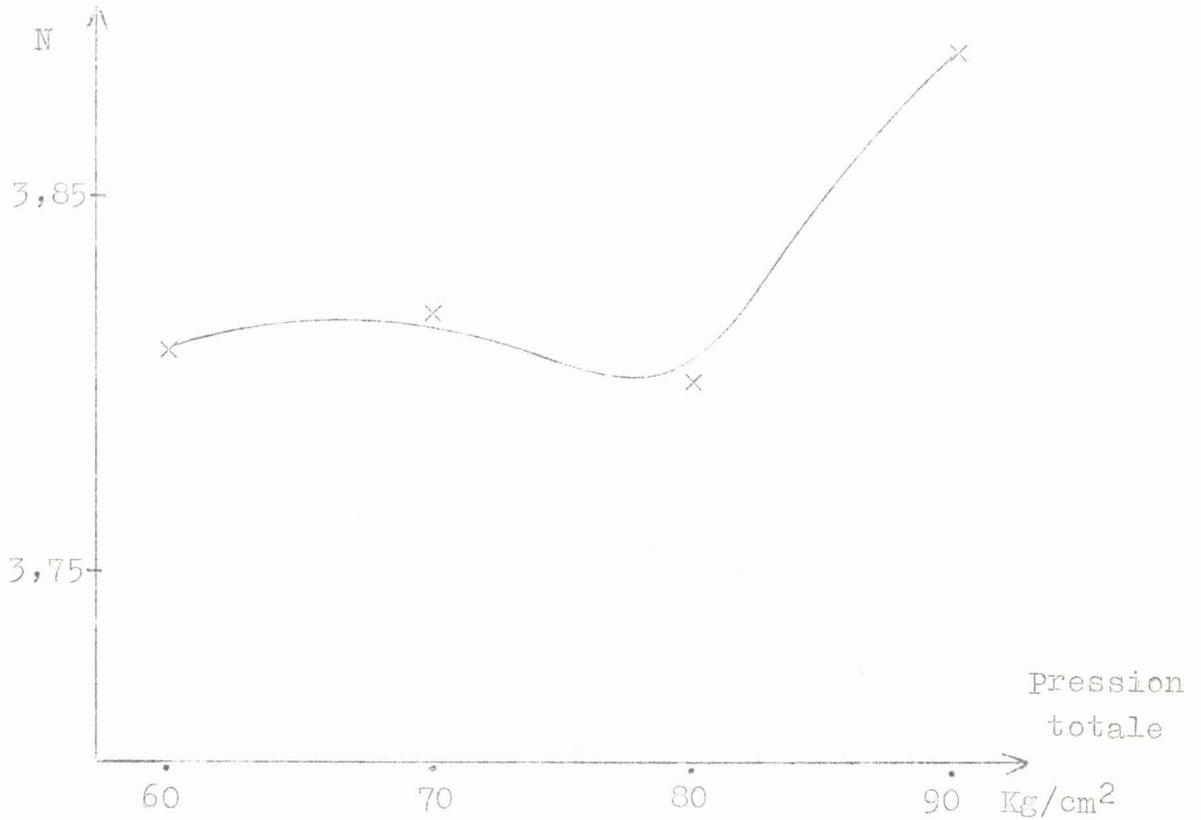


FIGURE 34

correspondantes et ceux obtenus dans l'étude précédente (page 60) sur l'effet de la pression partielle de l'Oxygène ainsi que pour le cas de la teneur en acide oxalique (Fig.36)

nous constatons que , contrairement à ce qu'a affirmé MOREAUX , la pression totale d'oxydation est un facteur important . Ce facteur agit sur la marche de l'oxydation notamment en ce qui concerne la formation de l'acide oxalique .

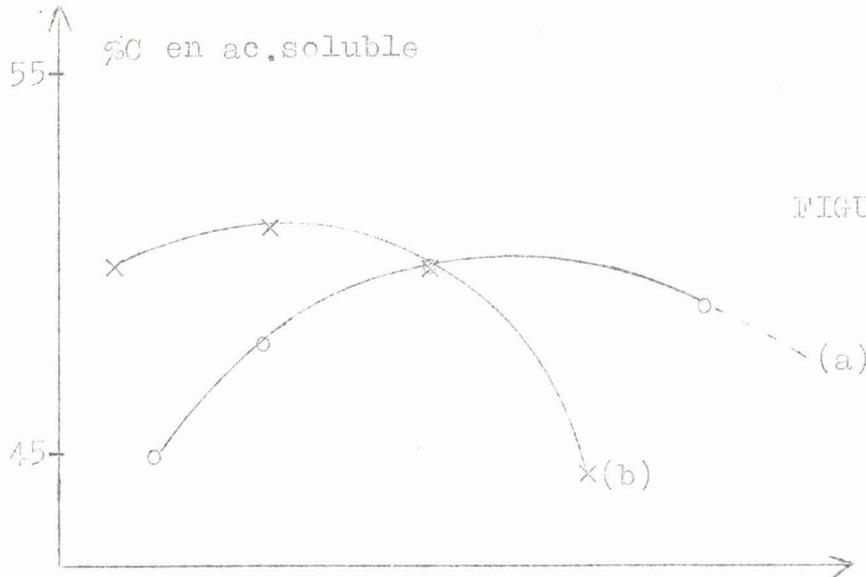


FIGURE 35

teneur en ac. oxalique

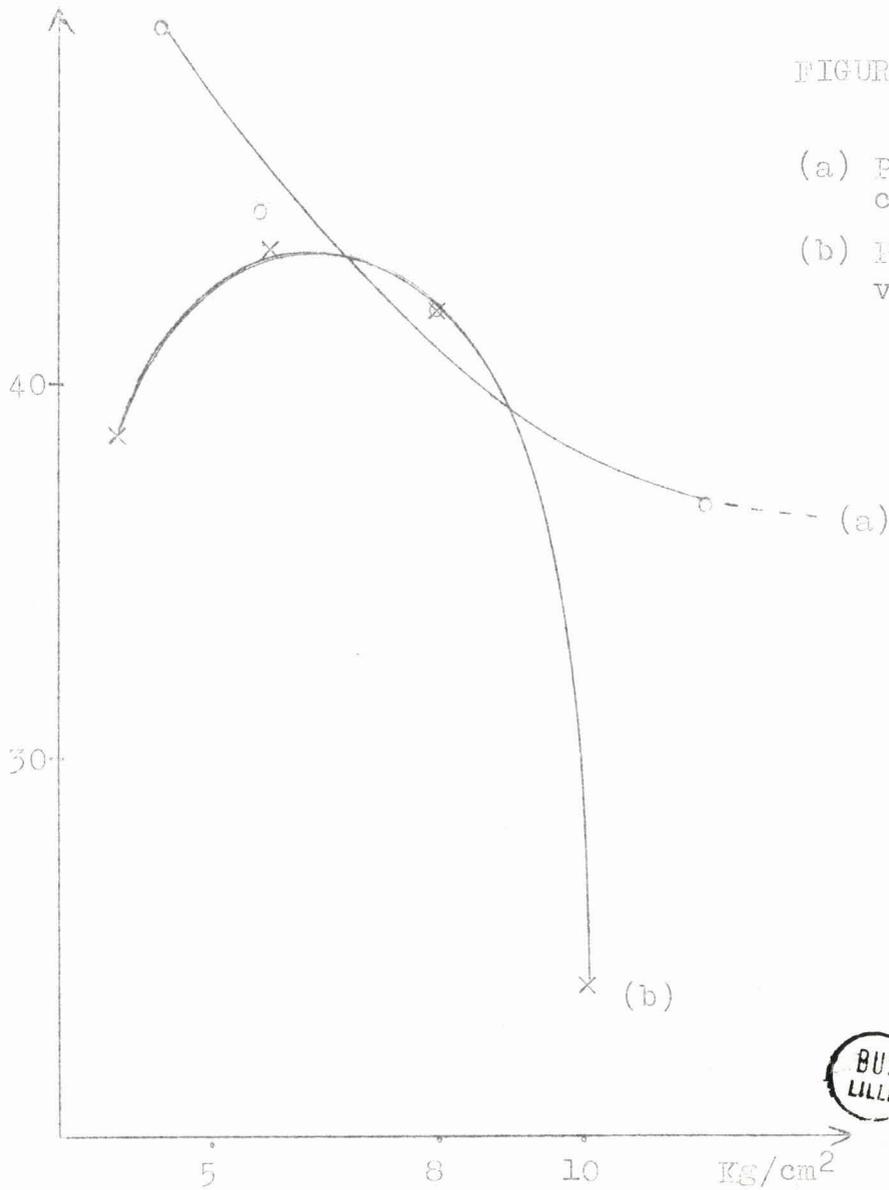


FIGURE 36

- (a) Pression totale constante
- (b) Pression totale varie



Pression d'Oxygene

G/ Effet du débit d'air d'oxydation

L'influence du débit d'air , qui a pour effet d'augmenter l'agitation du milieu réactionnel dans l'oxydation du charbon de Bruay à l'état solide, effectuée par MOREAUX , s'est montrée peu importante . Dans notre cas cet effet est encore beaucoup plus atténué à cause de l'état dissout du charbon , ce qui a été confirmé par l'expérience .

CONCLUSION

Notre étude sur la préoxydation du charbon de Bruay, la solubilisation de cette forme préoxydée dans la soude et son oxydation par la suite nous a permis d'aboutir à un certain nombre de conclusions :

Par études séparées de ces trois étapes nous sommes arrivés à déterminer le processus d'oxydation d'un charbon à l'état solide en milieu alcalin .

Les deux méthodes d'oxydation du charbon à l'état solide ou en dissolution ne donnent pas des résultats radicalement différents ; Cependant certains points méritent d'être retenus :

- L'oxydation est beaucoup plus uniforme et se fait avec une vitesse beaucoup plus grande avec le charbon en dissolution , ce point est intéressant au cas où on désire déterminer la structure du charbon de départ . Etant donné que les acides BPC se décomposent de facons différentes avec la durée de réaction , une oxydation brève et uniforme permettrait de donner un mélange d'acides qui reflète davantage la structure du charbon étudié .

- La teneur en $(\text{COOH})_2$ dans nos acides solubles est nettement plus importante que dans ceux obtenus par MOREAUX et REBOUCHE qui oxydent le charbon à l'état solide en présence du carbonate de Potassium (de 10 à 20 fois plus importante) .

Nous pensons que ce fait est dû d'une part importante à notre milieu réactionnel qui est de la soude plutôt que du carbonate de Potassium . (Des teneurs en $(\text{COOH})_2$ comparables aux nôtres ont été obtenues par DELATTRE qui oxydait le

charbon à l'état solide en suspension dans une solution de soude)

- La composition de nos acides BPC est à peu près identique à celle obtenue par l'oxydation directe sur le charbon solide ; elle serait certainement différente pour des faibles durées de réaction . Il est regrettable que la comparaison n'ait pas pu être effectuée d'une part par manque de résultats obtenus par MOREAUX et REBOUCHE dans ce domaine , d'autre part par l'inadaptation de notre méthode de dosage basée sur l'absorption des U.V. par les solutions d'acide ; cette absorption est perturbée par la présence des acides polynucléaires dans les acides solubles obtenus après de faibles durées d'oxydation .

- Dans le but d'optimiser les facteurs de l'oxydation , nous constatons qu'un maximum de rendement en acides solubles (53% du Carbone en dissolution) est obtenu dans les conditions suivantes :

| | |
|------------------------------|--|
| Normalité de la soude | : 4 N |
| Rapport alcali/charbon | : 6,4 |
| Durée d'oxydation | : 1 heure |
| Température | : 260°C (pour qu'il n'y ait plus d'acides polynucléaires) |
| Pression partielle d'oxygène | : 8 Kg/cm ² |
| Pression totale | : 80 Kg/cm ² |
| Débit d'air | : 200 litres/heure |

Ces conditions opératoires optimales restent identiques à celles pratiquées par REBOUCHE dans l'oxydation du charbon préoxydé à l'état solide , mis à part la normalité de la solution alcaline et le rapport pondéral alcali/charbon qui ne sont plus les mêmes à cause de l'utilisation de la soude à la place du carbonate de Potassium .

- Etant donné que 53% de Carbone solubilisé est transformé en acides solubles et que le résidu (21,5% du charbon de départ) est lui même oxydable comme a montré DELATTRE ; Le rendement global en acides solubles dans l'oxydation d u charbon , préoxydé à l'état dissout dans la soude , est donc nettement supérieur à ceux obtenus par MOREAUX et REBOUCHE (env. 39% du Carbone de départ) qui oxydent le charbon ,brut et préoxydé , à l'état solide en suspension dans une solution de carbonate de Potassium .

BIBLIOGRAPHIE

- 1 . Y. MOREAUX - Thèse de 3^e cycle Lille 1964
 - 2 . J.P. REBOUCHE - Thèse de 3^e cycle - Lille 1965
 - 3 . P. DELATTRE - Thèse d'ingénieur - docteur Lille 1962
 - 4 . P. FERRERO , A. GILLET , E. GRAND'RY - Compte rendu du 31^e congrès international de chimie industrielle .
Liège Septembre 1958 - Imprimerie MERCURIUS Anvers .
 - 5 . C. GEORGIADIS - Communication personnelle (R. 460
Mai 1953)
 - 6 . J. GUILLON - Thèse d'ingénieur-docteur Lille 1961
 - 7 . F. VALADON - Thèse d'ingénieur - docteur Lille 1959
 - 8 . J.E. GERMAIN , F. VALADON - Bull. Soc. Chim. 1960 11
 - 9 . P. CALIN - Thèse de 3^e cycle Lille 1966
 10. E.A. TERPOGOSOVA - Rudn. Aerogazodinam i Bezopasnost
Gorn. Rabot , Akad. Nauk SSSR , Inst. Gorn. Gela 1964
196-200
 11. H.C. HOWARD - Chemistry of coal utilization Vol I ch.IX
 12. Y. KAMIYA - Fuel 1961 , 40 , 149- 153
 13. J. BIMER , Z. BRUSZEWSKI , D.SALBERT , A. WIELOPOLSKI
Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim. 13(4) , 273-6
(1955)
-

SECONDE THESE

Propositions données par la Faculté

Acides durs et bases dures "acides doux et bases douces" .

Vu et approuvé

Lille, le 25 Avril 1967
Le Doyen de la Faculté des Sciences de Lille ,

Vu et permis d'imprimer ,

Lille, le 27 AVRIL 1967

Le Recteur de l'Académie de Lille ,

Pour le Doyen (copie)

J. HEUBEL



C. DEBEVERE