

UNIVERSITÉ DE NANCY - FACULTÉ DES SCIENCES

T H E S E S

PRÉSENTÉES À LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

pour obtenir

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

P A R

Paul MARCEL
Ingénieur ENSIC
Licencié ès-Sciences physiques

-
- 1^{ère} THESE - Contribution à l'étude des charbons sarro-lorrains
2^{ème} THESE - Propositions données par la Faculté :
Séparation des sels de niobium et de tantale

Soutenues le

devant la Commission d'examen

Président : M. R. CORNUBERT

Examineurs : MM. H. GUERIN
J. AUBRY

UNIVERSITÉ DE NANCY - FACULTÉ DES SCIENCES

T H E S E S

PRÉSENTÉES À LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

pour obtenir

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

P A R

Paul MARCEL
Ingénieur ENSIC
Licencié ès-Sciences physiques

1^{ère} THESE - Contribution à l'étude des charbons sarro-lorrains

2^{ème} THESE - Propositions données par la Faculté :
Séparation des sels de niobium et de tantale

Soutenues le

devant la Commission d'examen

Président : M. R. CORNUBERT
Examineurs : MM. H. GUERIN
J. AUBRY

UNIVERSITÉ DE NANCY - FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen : M. URION
Assesseur : M. RÉMY
Doyens honoraires : MM. HUSSON, CORNUBERT

Professeurs honoraires :

MM. DARMOIS (E.), GUTTON, CROZE, DARMOIS (G.), RAYBAUD, FALLOT, LAFFITTE, BOUIN, LERAY, HUSSON, MAUDUIT, DONZELOT, JOLY, COURTOT, LAPORTE, EICHBORN, CAPELLE.

Maîtres de Conférences honoraires :

MM. DELATOUR, RAUX, LIENHART.

Professeurs :

MM. CORNUBERT	Chimie organique
LONGCHAMBON	Minéralogie
DE MALLEMANN	Physique
CHEVALLIER	Physique
URION	Chimie biologique
DELSARTE	Analyse supérieure
RÉMY	Zoologie
ROUBAULT	Géologie
LETORT	Chimie minérale
DIEUDONNÉ	Mécanique rationnelle
GUÉRIN	Chimie industrielle
GAUTHIER	Mathématiques appliquées
DODÉ	Chimie physique et Electrochimie
VEILLET	Biologie animale
ECHÉVIN	Botanique
WAHL	Chimie organique et Industrielle
BARRIOL	Chimie théorique
GODEMENT	Calcul différentiel et intégral
GOUDET	Electrotechnique
OLMER	Physique appliquée
BIZETTE	Physique
GUILLIEN	Physique

Maîtres de Conférences :

MM. LEGRAS	Mathématiques	MM. FAIVRE	Physique de l'état métallique
DUDOIS	Chimie	GIBERT	Physico-chimie industrielle
AUBRY	Chimie	BOLFA	Minéralogie
WARNER	Botanique	FRUHLING	Radioréologie
DESSON	Chimie minérale	GAYET	Physiologie
CHAPELLE	Physique	MILLOT	Géochimie
DAVID	Chimie biologique	COMOLET	Mécanique physique

Secrétaire : M. LAPOINTE

A MES PARENTS

Témoignage d'affection et de reconnaissance

A MA FEMME

Témoignage de profonde affection

A MES FILS

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur H. GUERIN

Hommage respectueux

AVANT - PROPOS

Le travail que je vais exposer m'a été proposé par Monsieur le Professeur GUERIN. Il a été exécuté sous sa haute et bienveillante direction dans son laboratoire de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques.

Je prie mon Maître de bien vouloir trouver ici l'expression de ma profonde gratitude. Je lui suis reconnaissant de m'avoir donné, par son exemple, la formation morale, intellectuelle et technique sans laquelle on ne peut aborder les travaux de recherche.

Je remercie Monsieur le Professeur LETORT, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de la compréhension avec laquelle il m'a toujours accueilli pendant mes années d'Ecole.

Je tiens à assurer de ma gratitude Monsieur le Doyen CORNUBERT et Monsieur le Professeur AUBRY qui ont accepté de faire partie de mon jury d'examen.

Mes remerciements vont encore à tous ceux qui, par leur générosité, leur compétence et leur amabilité, ont facilité ma tâche : le Centre National de la Recherche Scientifique qui m'a apporté l'aide matérielle indispensable, le Centre d'Etudes et de Recherches des Charbonnages de France qui m'a fourni les échantillons de charbons nécessaires à mon travail, Monsieur ARNU, Ingénieur en Chef aux Cokeries de Neuves-Maisons, Professeur de Physique Industrielle à l'E.N.S.I.C, qui s'est toujours intéressé à nos recherches, enfin la Compagnie PECHINEY dans les personnes de Messieurs GROLEE et PRUVOT, à qui je dois l'impression de ce travail.

Je ne saurais terminer sans dire à mes camarades d'Ecole et de Laboratoire, en particulier Mesdemoiselles MASSON et MATTRAT et Messieurs DUC-MAUGE, MONNIER, FILLET et BONNETAIN que je leur suis reconnaissant de l'ambiance si sympathique qu'ils ont su créer et dont je garderai un très agréable souvenir.

I N T R O D U C T I O N

Le Bassin houiller de Lorraine est actuellement en plein développement et son importance dans l'économie nationale est de plus en plus grande puisque sa production qui était de 6,7 millions de tonnes en 1938, est passée à 11,5 en 1951 et doit atteindre 15 millions de tonnes en 1955.

Cette extension due surtout à la possibilité d'utilisation de matériel d'extraction moderne, serait plus considérable encore si le gisement pouvait fournir un charbon facilement utilisable par les cokeries alimentant l'industrie sidérurgique voisine.

Malheureusement les houilles extraites, grasses et flambantes, ne sont pas cokéfiables dans les conditions habituelles et ne peuvent, de ce fait, être utilisées qu'en mélange avec des charbons importés.

C'est donc à la fois dans un but économique et scientifique qu'ont été entreprises dès 1946, d'importantes recherches visant à déterminer les possibilités d'utilisation des charbons lorrains pour fabriquer du coke métallurgique.

Ces recherches se sont développées dans deux directions :

1° sur le plan industriel : à la station expérimentale de Marienau et dans certaines cokeries, l'étude systématique de divers facteurs (séchage, pilonnage, granulométrie, composition pétrographique, etc) a permis d'obtenir uniquement, à partir des houilles de la région, un coke parfaitement utilisable dans les hauts-fourneaux (Pamart - Congrès A.T.G. 1949-1950; Pamart et Langlois - Congrès A.T.G. 1951) (Burstlein - Chaleur et Industrie, septembre 1950);

2° dans les laboratoires : (Marienau, Carling, Thionville, CERCHAR) où les recherches ont porté sur l'application à de très nombreux échantillons, de méthodes classiques, parfois modifiées (analyses élémentaires et pétrographiques, indice de gonflement, courbes dilatométriques).

De l'ensemble de ces travaux il ressort que de nombreuses propriétés semblent liées à la teneur en oxygène. L'importance de ce facteur est telle que M. Jully le qualifie "d'élément directeur de l'étude des charbons lorrains" (Congrès A.T.G. 1949).

C'est cette dernière considération qui nous a suggéré le travail que nous allons exposer, travail au cours duquel nous avons fait une étude descriptive comparée de différents types de charbons sarro-lorrains en nous attachant plus particulièrement à l'examen de l'influence de la teneur en oxygène sur les résultats de nos essais.

Notre travail comprend cinq parties :

PREMIERE PARTIE (p. 2)

Définition des échantillons : provenance, échantillonnage, préparation, analyses immédiates et élémentaires, classification.

DEUXIEME PARTIE (p. 4)

Fractionnement thermique des produits gazeux de la pyrogénéation sous vide effectuée suivant la méthode de Lebeau.

TROISIEME PARTIE (p. 11)

Mise au point d'un dosage direct de l'oxygène dans les houilles, dérivé de la méthode Ter Meulen. Cette méthode présentant un certain nombre d'inconvénients qu'une étude détaillée nous a permis de réduire.

QUATRIEME PARTIE (p. 18)

Etude sur 4 échantillons des rapports O/C et H/C dans les cokes et semi-cokes fournis entre 300 et 1000°C.

CINQUIEME PARTIE (p. 23)

Préparation, analyse et pyrogénéation sous vide des pseudo-constituants classiques de Wheeler.

Première Partie

DEFINITION DES ECHANTILLONS

Nous avons étudié 6 échantillons :

a) 4 charbons lorrains: Gargan, La Houve I, Simon et Saint-Charles, qui nous ont été fournis par le Centre d'Etude et de Recherche des Charbonnages de France et livrés en échantillons de 10 kg constitués par des morceaux de 50-80.

b) 1 charbon sarrois provenant de Reden (Veine Theile) qui nous a été fourni par la Régie des Mines de la Sarre sous forme de fines.

c) A ces 5 échantillons représentant les différents types de combustibles du bassin sarro-lorrain et non cokéfiabiles sans précaution spéciale, il nous a paru intéressant d'ajouter en vue d'éventuelles comparaisons, un véritable charbon à coke qui nous a été fourni par M. Arnou, Ingénieur en chef des Cokeries de Neuves-Maisons. L'échantillon livré sous forme de fines provient de Bergmannsgluck (Ruhr).

Echantillonnage

Nous avons procédé à l'échantillonnage suivant la méthode normalisée des secteurs (M.03.001) et les parties conservées de l'ordre de 500 g ont été broyées de manière à passer entièrement au tamis de 60 mailles par pouce linéaire (tamis n°25, NF.X.11.501). Une partie de ces échantillons a été conservée sous azote pour les déterminations devant être effectuées dans un avenir éloigné.

Analyse immédiate

Les différentes déterminations ont été exécutées conformément aux normes en vigueur.

HUMIDITÉ. Nous avons déterminé l'humidité à l'étuve à 100-105°C sur des échantillons de 2 g environ avec une durée de dessiccation de l'ordre de 1 h 30 (M.03.002).

CENDRES. Les cendres ont été obtenues en calcinant à 750°C des quantités de charbon voisines de 2 g (M.03.003).

MATIÈRES VOLATILES. La teneur en matières volatiles a été évaluée par la méthode du double cneuset à 960°C \pm 10° (M.03.004).

INDICE DE GONFLEMENT. Nous l'avons mesuré suivant la norme (M.11.001).

ANALYSE ELEMENTAIRE

TENEUR EN CARBONE - HYDROGÈNE

Ces deux éléments sont dosés simultanément par la méthode de combustion organique classique en utilisant une grille électrique analogue à celle utilisée par Boivin (1).

L'anhydride sulfureux formé au cours de la combustion est retenu sur une colonne de chromate de plomb. La précision obtenue est supérieure à 0,5% pour le carbone et de l'ordre de 1% pour l'hydrogène.

TENEUR EN AZOTE

Nous avons dosé l'azote par la méthode de Kjeldahl en utilisant le mercure comme catalyseur. Pour un même charbon les résultats diffèrent entre eux au plus de 5 % en valeur relative ce qui donne une erreur très faible en valeur absolue puisque nos charbons contiennent entre 1 et 1,5 % d'azote.

TENEUR EN SOUFRE

Nous avons déterminé le soufre total par la méthode d'Eschka en suivant les prescriptions de la norme (M.03.008).

TENEUR EN OXYGÈNE

La teneur en oxygène a été évaluée par différence.

Les résultats de ces analyses ainsi que le rapport H/C sont consignés dans le tableau suivant :

	Humidité	Cendres (sur sec)	Matières volatiles (sur pur)	Indice de gonflement	S (sur sec)	C	H	N	O par dif.	H/C
						(sur pur)				
La Houve	5,85	6,75	41,1	1	0,90	78,4	5,32	1,25	14	0,068
Simon	3,21	6,94	40,1	2,5	1,12	79,6	5,35	1,50	12,3	0,067
Gargan	3,15	5,18	41,2	3,5	1,09	80,7	5,48	1,4	11,3	0,068
Saint-Charles	2,51	6,60	38,2	5,5	0,96	82	5,34	1,48	10,2	0,065
Reden	1,19	5,00	35,8	7	1,08	85,2	5,34	1,24	7,1	0,062
Bergmannsgluck	1,48	8,05	20,8	7	1,32	87,8	4,75	1,74	4,3	0,05

L'examen de ce tableau appelle les considérations suivantes :

1° Les indices de matières volatiles et de gonflement nous permettent de classer nos échantillons conformément à la norme française M.10.001.

1. La Houve flambant sec
2. Simon flambant gras B
3. Gargan flambant gras A
4. Saint-Charles gras B
5. Reden gras A
6. Bergmannsgluck charbon à coke.

Nous conserverons cet ordre au cours de notre exposition.

2° Les 4 charbons lorrains sont très voisins les uns des autres et ne peuvent être caractérisés par le rapport H/C. Ce rapport décroît nettement lorsqu'on passe au charbon sarrois et au charbon de la Ruhr.

3° La teneur en oxygène diminue considérablement lorsqu'on passe de 1 à 4, cette diminution s'accroît entre 5 et 6.

4° L'indice de gonflement nul pour l'échantillon n°1, croît lorsque la teneur en oxygène diminue.

Deuxième Partie

FRACTIONNEMENT THERMIQUE DES PRODUITS GAZEUX DE LA PYROGENATION

Après avoir déterminé les caractéristiques analytiques de nos échantillons, nous avons entrepris l'examen du comportement de ces combustibles au cours de la carbonisation. De nombreuses méthodes s'offraient à nous :

étude de la perte de poids en fonction de la température soit en discontinu (1) (2), soit en continu (3), méthode de la cornue Fischer (4), méthode de Lebeau (5), etc ...

c'est cette dernière méthode que nous avons retenue.

PRINCIPE DE LA METHODE DE PYROGENATION DE LEBEAU

Le chauffage progressif de 200° à 1000°C sous vide de 1g de substance carbonisable par paliers de 1 heure à des températures différant de 100° conduit, pour chaque stade, à la formation de fractions gazeuses de volume et de composition définis. Les résultats obtenus peuvent être représentés par des graphiques qui donnent les volumes gazeux totaux et ceux des principaux constituants en fonction des températures des paliers. Les courbes tracées, reproductibles avec une précision supérieure à 5% et qui atteignent souvent 2%, caractérisent d'une façon générale les produits examinés.

Cette méthode utilisée presque uniquement comme critère de classification des combustibles solides, nous a semblé en outre très pratique et surtout très sensible pour suivre le comportement des charbons entre 500° et 1000°C. Bien que cette zone soit en dehors de la zone de fusion qui, on le sait, se trouve entre 400° et 500°, elle n'en présente pas moins un grand intérêt pour l'étude des propriétés cokéfiantes : en effet il semble bien établi que les réactions dont le semi-coke est le siège entre 500° et 1000°C, ont une importance considérable dans les propriétés mécaniques du produit final.

APPAREILLAGE ET MODE OPERATOIRE

On place 1g de charbon sec dans un tube de silicé fondue fermé à une de ses extrémités et conçu spécialement pour permettre l'écoulement sans craquage des goudrons formés au cours de la pyrolyse (*Figure 1*). Ce tube est disposé dans la zone de chauffe homogène d'un four électrique maintenu à la température voulue par un régulateur potentiométrique MECI. Un couple chromel-alumel relié à un

millivoltmètre précis indique la température à moins de 2° près. L'extrémité ouverte du tube est en relation avec une trompe à mercure qui permet de faire le vide, d'extraire et de recueillir les gaz formés au cours de l'opération. Sur le trajet des gaz on dispose un piège maintenu à - 80°C par un mélange acétone - glace carbonique et destiné à retenir les produits condensables.

L'élévation de température d'un palier à l'autre se fait en 15 minutes suivant une loi linéaire. La durée du palier (1h) est telle que la quantité de gaz recueillie représente à très peu près la totalité des gaz susceptibles de se former à la température considérée.

ANALYSE DES MELANGES GAZEUX

L'analyse des mélanges gazeux a été exécutée suivant la technique mise au point par Lebeau et Damiens (6).

Les gaz sont fractionnés en deux parties : l'une incondensable, l'autre condensable dans l'air liquide.

Dans la partie incondensable dans l'air liquide, on dose successivement :

- a. l'oxyde de carbone par absorption à l'aide du réactif de Lebeau et Bedel (7) et volumétrie;
- b. l'hydrogène et le méthane par combustion eudiométrique en présence d'oxygène pur. Le résidu est constitué par de l'azote.

Dans la partie condensable dans l'air liquide, on dose successivement par absorption et volumétrie :

- a. l'hydrogène sulfuré par une solution acétique d'acétate de cadmium;
- b. le gaz carbonique par de la potasse à 40 %;
- c. les carbures éthyléniques supérieurs et l'acétylène par SO_4H_2 à 60°B;
- d. l'éthylène par le réactif sulfo-vanadique de Lebeau et Damiens (8);
- e. le résidu est constitué par des carbures saturés supérieurs (essentiellement de l'éthane).

Remarques

1. Dans certains cas les volumes gazeux disponibles sont trop faibles pour se prêter à l'analyse complète : on fait figurer la portion non analysée dans la colonne "indéterminée".
2. Les volumes gazeux sont exprimés en centimètres cubes (à 0 degré, 760 mm de mercure) par gramme de charbon pur et sec.

INTERPRETATION DES RESULTATS

L'interprétation particulière de chaque graphique de pyrogénéation est en elle-même impossible en raison de notre ignorance presque totale du mécanisme de dégradation thermique des charbons. C'est surtout la comparaison de graphiques qui permet de tirer des conclusions valables et de dégager éventuellement des remarques susceptibles de généralisation.

Volume gazeux recueilli (Planche 1)

Le volume total recueilli entre 200 et 1000°C augmente lorsqu'on passe du flambant sec de Lorraine au charbon à coke de la Ruhr alors que l'indice de matières volatiles diminue.

Les courbes ont la même allure générale avec un maximum très net à 700°C. Elles s'emboîtent à peu près régulièrement les unes dans les autres.

Remarquons toutefois que lorsqu'on passe de 6 à 1, la valeur du maximum diminue tandis que le volume gazeux recueilli à 400° augmente. Ce dernier volume est en effet directement lié à la température du seuil de décomposition thermique donc au degré de houillification.

Dégagement de méthane

Dans tous les cas le maximum de dégagement a lieu à 500° et les courbes bien qu'ayant la même allure générale ne présentent pas de loi de déformation que l'on puisse lier à la classification établie.

Dégagement d'hydrogène (Planche 2)

L'hydrogène est le constituant principal des gaz de pyrogénéation (60 à 75 %). Dans tous les cas étudiés le dégagement ne commence pratiquement qu'à 500° et atteint son maximum à 700°. Les courbes présentent la même allure générale et semblent déduites les unes des autres par une affinité ayant pour axe l'axe des températures. Si au lieu de rapporter, comme on le fait toujours, les volumes d'hydrogène recueilli à chaque palier à 1g de charbon, nous les rapportons au carbone pur restant dans le coke à 1000° nous constatons que les courbes obtenues se superposent presque. Il est certain que la superposition serait encore meilleure si l'on pouvait tenir compte de l'hydrogène éliminé sous forme d'eau.

Nous avons ainsi une première preuve de l'identité du comportement des semi-cokes au-dessus de 500°. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par GILLET (1) au moyen d'essais tout à fait différents.

Dégagement de gaz oxygénés (Planche 3)

Une partie de l'oxygène contenu dans le charbon (en moyenne 40 %) s'élimine sous forme de gaz : oxyde de carbone et gaz carbonique. La construction du graphique $\frac{1}{2} CO + CO_2$ en fonction de la température, laisse apparaître des différences notables d'allure.

Jusqu'à 400° les gaz oxygénés représentent la majeure partie des gaz recueillis. Leur volume augmente lorsque le rang du charbon diminue.

Pour la houille à coke de la Ruhr le maximum de dégagement se produit dès 500° (4,5 cc par gramme de charbon pur et sec), la courbe correspondant au charbon sarrois comporte un palier entre 500 et 600° (5,8 cc) et pour les 4 charbons lorrains le dégagement est maximum à 600° (8 cc).

Il semble ainsi que l'évolution des combustibles fossiles se poursuit dans deux directions :

- a. une élimination progressive d'atomes d'oxygène faiblement liés et appartenant à des groupes OH et COOH;
- b. une élimination progressive d'atomes d'oxygène fortement liés c'est-à-dire appartenant à des groupements hétérocycliques ou liant entre elles 2 unités cycliques.

On peut supposer que les atomes du premier groupe n'ont pas une grande importance dans la cokéfaction car ils sont en grande partie éliminés lorsqu'on atteint la température de fusion et n'ont qu'un rôle minime dans la structure générale des houilles.

Il n'en est pas de même des atomes d'oxygène qui ne s'élimine qu'au-delà de 500°. Ces atomes reliant entre eux les groupes élémentaires créent de grosses molécules qui sont d'autant plus difficilement fusibles que leur poids moléculaire est plus élevé. Cette hypothèse explique la différence de comportement des échantillons 4 et 5, voisins par leur indice de MV (38 et 36), mais différents par leur teneur en oxygène. Ils présentent des courbes de dégagement de gaz oxygéné voisines jusqu'à 500°, mais nettement différentes au-dessus : le charbon n°5 qui perd beaucoup moins d'oxygène au-dessus de 500° que le n°4, possède des propriétés cokéfiantes supérieures. Pour avoir confirmation de cette hypothèse il faudrait naturellement opérer sur un grand nombre d'échantillons, travail qui peut entrer dans le cadre de nos recherches.

ESSAI DE RECHERCHE D'UNE LOI GENERALE

Un examen comparatif détaillé des graphiques de pyrolyse nous a permis de constater que pour nos six échantillons la quantité de gaz éliminée durant un palier est proportionnelle à de faibles écarts près (ces écarts étant en général inférieurs à ceux que l'on admet dans les études comparatives des charbons) à la quantité de gaz restant à éliminer, quantité que l'on peut définir comme une sorte de "concentration" en gaz. Cette expression n'est là bien entendu que pour faire image car, comme on le sait, les gaz et les matières volatiles ne préexistent pas dans le charbon mais sont produits par la pyrolyse. Nous pouvons donc écrire :

$$V_{\theta} = K(t) \left[a - \sum_{t=0}^{t=\theta-100} V_t \right]$$

- V_{θ} volume de gaz recueilli au palier θ°
- $K(t)$ constante de proportionnalité dépendant uniquement de la température.
- a quantité totale de gaz recueilli au cours de la pyrolyse.

$\sum_{t=0}^{t=\theta-100} V_t$ somme des volumes recueillis depuis le début de l'essai jusqu'au palier $\theta - 100$.

Une loi identique régit le dégagement de l'hydrogène et celui des gaz oxygénés. Dans ce dernier cas cependant, la loi est moins bien vérifiée en particulier pour le charbon de la Ruhr.

Le tableau ci-contre indique les valeurs de K aux diverses températures pour les différents dégagements gazeux.

VALEURS DE K TROUVEES

1. Dégagement gazeux total

	<u>900°</u>	<u>800°</u>	<u>700°</u>	<u>600°</u>	<u>500°</u>
LA HOUVE	0,55	0,58	0,49	0,27	0,17
SIMON	0,58	0,57	0,42	0,25	0,17
SAINT-CHARLES	0,61	0,57	0,46	0,26	0,17
GARGAN	0,58	0,58	0,43	0,25	0,16
REDEN	0,60	0,53	0,47	0,25	0,18
BERGMANNGLUCK	-	0,54	0,46	0,26	0,15

2. Dégagement d'hydrogène

	<u>900°</u>	<u>800°</u>	<u>700°</u>	<u>600°</u>	<u>500°</u>
LA HOUVE	0,56	0,56	0,45	0,18	0,04
SIMON	0,60	0,57	0,39	0,19	0,06
GARGAN	0,58	0,57	0,41	0,19	0,05
SAINT-CHARLES	0,59	0,55	0,43	0,18	0,05
REDEN	0,59	0,53	0,43	0,20	0,05
BERGMANNGLUCK	0,56	0,53	0,46	0,20	0,04

3. Dégagement de gaz oxygénés

	<u>800°</u>	<u>700°</u>	<u>600°</u>	<u>500°</u>	<u>400°</u>
LA HOUVE	0,56	0,66	0,42	0,28	0,13
SIMON	0,59	0,55	0,41	0,26	0,06
GARGAN	0,63	0,56	0,44	0,25	0,07
SAINT-CHARLES	0,56	0,64	0,43	0,27	0,06
REDEN	0,59	0,63	0,41	0,29	0,06
BERGMANNGLUCK	0,54	0,55	0,35	0,31	0,02

VARIATION DE K EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

L'examen des tableaux ci-dessus ne nous a pas permis d'établir une relation de forme simple entre les coefficients K de la température.

En conclusion nous pouvons dire qu'une telle loi empirique ne peut avoir qu'un caractère indicatif. Il faudrait, pour que sa valeur soit certaine, opérer sur un très grand nombre d'échantillons et dans des conditions toujours identiques. Cependant telle que nous l'avons formulée, elle indique l'identité probable du mécanisme de décomposition thermique des semi-cokes provenant de charbons différents.

Troisième Partie

DOSAGE DIRECT DE L' OXYGENE DANS LES CHARBONS

Les résultats analytiques des chapitres précédents nous ont indiqué l'intérêt que présente la connaissance de la teneur en oxygène des charbons, en particulier, des charbons lorrains.

Dans la plupart des analyses de houille on se contente d'évaluer l'oxygène par différence après détermination directe des cendres, du carbone, de l'hydrogène, du soufre et de l'azote par les méthodes classiques. En procédant ainsi on risque de commettre une erreur relative extrêmement importante : en effet, si au cours des cinq dosages nécessaires on fait une erreur relative de 1% sur chacun; comme ces cinq éléments représentent environ plus de 90% des éléments du charbon on a donc une erreur absolue de 1% sur la teneur en oxygène, soit une erreur relative de 10% pour un charbon contenant 10% d'oxygène, teneur moyenne des houilles de Lorraine. Cette simple remarque nous montre l'intérêt d'un dosage direct de l'oxygène.

Malgré de nombreuses recherches un tel dosage n'est pas encore classique. Les modes opératoires jusqu'ici proposés dérivent de deux méthodes :

1° Méthode de Schutze (1), Unterzaucher (2) appliquée au charbon par Spooner (3)

Le charbon est pyrolysé dans un courant d'azote et les gaz sont entraînés sur une colonne de carbone chauffée à 1200° où tous les composés oxygénés sont transformés en oxyde de carbone. Ce dernier est alors oxydé en anhydride carbonique par passage sur un catalyseur convenable, en général, l'hopcalithe. Cependant ce catalyseur présente de nombreux inconvénients (nécessité de régénération) ce qui a conduit M. Bastick (4) à utiliser un catalyseur constitué par des billes de pyrex platinées.

2° Méthode de Ter Meulen (5)

Le charbon est pyrolysé dans un courant d'hydrogène pur. Les gaz sont craqués sur une colonne d'amiante et chauffée à 1000° où tous les composés oxygénés sont transformés en un mélange de vapeur d'eau, d'anhydride carbonique et d'oxyde de carbone. Les gaz passent alors sur un catalyseur à base de nickel réduit chauffé vers 350°C et sont transformés en eau que l'on recueille dans des absorbeurs garnis de chlorure de calcium ou d'anhydride.

Cette méthode n'est applicable qu'à des produits pauvres en soufre car cet élément empoisonne rapidement le catalyseur.

Etant donné que les houilles de Lorraine répondent à cette condition, nous avons étudié l'application de la méthode d'hydrogénation.

ETUDES PRECEDENTES

La méthode mise au point par Ter Meulen et Heslinga pour le dosage direct de l'oxygène dans les produits organiques purs fut étendue et appliquée par de nombreux chercheurs, aux houilles; nous pouvons citer :

Schuster (6), Bolch et Will (7), Bleck et Ward (8), Inaba (9),
Toraki-Kimoto (10), Afanas'ev (11), Georgiadis (12) .

Malgré ces études qui semblent avoir donné de bons résultats, la méthode suscite de nombreuses critiques qui ont été récemment rappelées par Mayott et Lewis (13) et par Wildenstein (14) :

1° Critique de la réalisation du craquage

Le craquage s'opère généralement sur de l'amiante préalablement calcinée. Après quelques analyses le carbone qui, petit à petit, se dépose sur les fibres, finit par obturer le tube. Il faut alors effectuer un nettoyage avant de procéder à de nouvelles déterminations.

2° Critiques relatives à la catalyse

Le catalyseur est constitué par du nickel réduit in situ. L'oxyde de nickel utilisé doit provenir de nitrate de nickel calciné : on peut faire à l'emploi de ce catalyseur les objections suivantes :

a) Mise à poids constant de l'appareil. Certains auteurs prétendent qu'après quelques heures de réduction les blancs sont nuls alors que d'autres affirment le contraire.

b) Faible durée d'activité du catalyseur. Tous les auteurs ont déploré la rapidité avec laquelle le catalyseur s'empoisonne sous l'action du soufre toujours contenu en faible quantité dans les charbons. Après une dizaine d'opérations les réactions ne sont plus quantitatives et il faut renouveler le catalyseur, ce qui nécessite une nouvelle réduction assez longue.

c) Manque de sûreté de la méthode. Il est nécessaire de se rendre compte de la baisse d'activité du catalyseur. Pour ce faire, Ter Meulen conseille de placer à la suite de l'absorbeur à eau un absorbeur à gaz carbonique. Tant que ce dernier n'augmente pas de poids on peut considérer que le catalyseur est actif. En effet, on considère généralement, d'après les travaux de Sabatier (15) que c'est seulement lorsque la réaction $\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4$ ne se fait plus que la réaction $\text{CO} + 3 \text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4$ commence à ne plus se faire et que l'on a des pertes.

Cependant certains auteurs, en particulier Wildenstein (14) contestent cette opinion.

En présence d'une telle divergence de vues et considérant l'intérêt de l'application de la méthode de Ter Meulen au dosage de l'oxygène dans les charbons, il était nécessaire de rechercher systématiquement les meilleures conditions de réalisation pratique du dosage.

*

1 - APPAREILLAGE (Figure 2)

L'appareillage que nous avons utilisé est voisin de celui utilisé par Georgiadis (12).

Il comprend trois parties distinctes :

- a- le système de purification de l'hydrogène,
- b- le tube laboratoire,
- c- le système absorbeur.

A. PURIFICATION DE L'HYDROGENE

L'hydrogène utilisé est de provenance électrolytique, il contient entre 1 et 2% d'oxygène qu'il faut éliminer.

Après un compte-bulles et une soupape à mercure l'hydrogène passe sur une colonne d'amiante palladiée de 30 cm de long chauffée à 180°. L'oxygène est transformé totalement en eau qui est retenue dans une colonne de ponce et d'anhydride phosphorique. Cette purification est à peu près suffisante; cependant pour plus de sûreté nous faisons subir à l'hydrogène un traitement analogue à celui qu'il subira dans le tube laboratoire et sur les absorbeurs, passage sur nickel réduit chauffé à 325° et séchage sur une colonne d'anhydride.

B. TUBE LABORATOIRE

C'est un tube en silice translucide de 1,30 m de long dont les deux extrémités sont en silice transparente.

Sur son parcours on rencontre les zones suivantes :

- a. 10 cm de silice transparente;
- b. une zone de 25 cm de long pouvant être portée progressivement jusqu'à 1000°C, c'est la zone de pyrolyse;
- c. une zone de 30 cm de long chauffée en permanence à 950° et garnie de débris de silice fondue calibrés entre 2 et 3mm, c'est la zone de craquage;
- d. une zone de 10 cm de long où les gaz sortant de la zone de craquage se refroidissent;
- e. une zone de 20 cm de long où du nickel réduit in situ chauffé à 150° retient la presque totalité des composés sulfurés susceptibles d'empoisonner le catalyseur;
- f. la zone de catalyse. Le catalyseur à base de nickel réduit est déposé dans une nacelle du même métal. Cette zone est chauffée à 325° et mesure 30 cm de long;
- g. une zone de 5 cm en silice fondue transparente.

C. DISPOSITIF D'ABSORPTION

Tout l'oxygène a dû être transformé en eau que l'on recueille dans un absorbeur garni d'anhydron. Cependant il faut tenir compte de petites quantités d'ammoniac formées au cours de la pyrolyse et que le desséchant retient aussi. Pour ce faire on utilise un tube de forme spéciale (voir Figure 3). Les gaz barbottent dans une quantité connue d'acide sulfurique titrée qu'ils neutralisent en partie avant de passer sur la colonne d'anhydron. La quantité d'ammoniac retenue (de l'ordre de 1 à 2 mg pour 1 g de charbon) est mesurée par volumétrie puis retranchée de l'augmentation totale de poids de l'absorbeur.

A la suite de ce premier tube est placé un deuxième tube garni, lui aussi, d'anhydron et qui sert de tube témoin.

Enfin, on trouve un tube en U garni d'ascarite et destiné à retenir l'anhydride carbonique qui a pu échapper à la catalyse et dont la présence indique une baisse d'activité du nickel.

2- MISE AU POINT DE L'APPAREIL

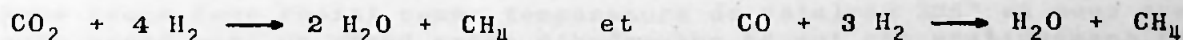
La recherche des conditions optima de fonctionnement de l'appareil a nécessité les essais suivants :

A. EFFICACITE DU CRAQUAGE

Nous avons remplacé l'amiante préconisée par Ter Meulen par des grains de quartz calibrés de 1 à 3mm et chauffés à 950°. L'efficacité est aussi grande et on n'a pas le risque de voir le tube laboratoire obturé par les dépôts de carbone après un petit nombre d'essais. Nous avons pu ainsi effectuer plus de 50 analyses sans nettoyage.

B. CONDITIONS DE LA CATALYSE

Nous avons fait passer des quantités connues de gaz carbonique et d'oxyde de carbone sur différents types de catalyseurs et étudié pour chacun d'eux les meilleures conditions de température et de débit pour que les réactions :



soient quantitatives.

a) TYPES DE CATALYSEURS

Nous avons étudié 4 types de catalyseurs tous à base de nickel réduit in situ. La réduction a toujours été faite entre 350 et 360°. Il faut remarquer que cette réduction n'est jamais totale car les couches profondes d'oxyde sont très longues à réagir. On suit l'avancement de la réaction en pesant les tubes absorbeurs toutes les deux heures. Après une vingtaine d'heures l'augmentation de poids de ces tubes se stabilise autour de 1mg par heure : il faudra donc tenir compte de ce "blanc" au cours des analyses.

- 1° Oxyde de nickel RP Prolabo réduit à 350° : l'activité catalytique est très faible.
- 2° Oxyde de nickel préparé par calcination du nitrate à 450°. Les réactions sont quantitatives entre 320 et 330°, mais le catalyseur est rapidement empoisonné par des traces de soufre. Il est pratiquement hors d'usage après 10 analyses effectuées sur des charbons titrant 1 à 2% de cet élément.
- 3° Nickel à 2% de thorium préparé suivant la méthode de Russel et ses collaborateurs (16); ce catalyseur utilisé par les auteurs pour doser directement l'oxygène dans les produits sulfurés s'est avéré particulièrement intéressant dans le cas des charbons. Les réactions sont quantitatives entre 320 et 330° et la durée d'utilisation est très grande : on a pu effectuer plus de 30 analyses sur des charbons ordinaires et 12 sur des charbons très sulfureux (4 à 10% de S) avant de constater une baisse d'activité.
- 4° Nickel à 2% de thorium sur support de silice. Les résultats sont analogues aux précédents. Cependant il faut noter que la réduction est plus rapide mais la durée d'utilisation, moins longue.

b) RESULTATS

Nous indiquerons seulement les résultats obtenus avec le catalyseur n°3. Nous avons examiné l'influence de la température et des quantités relatives d'hydrogène et de gaz oxygénés.

- 1° Mélange contenant 91% de CO et 9% d'air envoyé à raison de 1 cc/minute.

POURCENTAGE DE GAZ TRANSFORME

Température	avec un débit d'hydrogène de 25 cc/minute	avec un débit d'hydrogène de 10 cc/minute
300°C	100 %	100 %
325°C	100 %	100 %
350°C	100 %	98 %

- 2° Gaz carbonique pur envoyé à raison de 1 cc/minute.

POURCENTAGE DE GAZ TRANSFORME

Température	avec un débit d'hydrogène de 25 cc/minute	avec un débit d'hydrogène de 10 cc/minute
300°C	95 %	90 %
325°C	100 %	98 %
350°C	100 %	95 %

Nous avons donc choisi comme température de catalyse 325° et nous avons toujours opéré avec un grand excès d'hydrogène ce qui est pratiquement réalisé avec un débit de 2 litres/heure.

3- ESSAIS SUR PRODUITS ORGANIQUES PURS

Avant d'utiliser l'appareil, nous avons vérifié son bon fonctionnement en dosant l'oxygène dans des produits organiques purs. La précision obtenue est de 1 à 2 %.

TABLEAU I
DOSAGE DE L'OXYGENE DANS DES PRODUITS ORGANIQUES PURS

PRODUIT	% d'oxygène d'après la formule	Valeurs trouvées	Erreur relative
Acide adipique	43,8	43,4	- 1 %
		43,0	- 2 %
		44,0	+ 0,5 %
Acide succinique	54,2	54,0	- 0,4 %
		54,7	- 1 %
Dibenzylcyclohexanone	5,76	5,67	- 1,5 %
		5,92	+ 2 %
Glucose	53,4	53,0	- 0,8 %
		53,2	- 0,4 %
		53,8	+ 0,8 %
		54,2	+ 1,6 %
Amidon	49,4	49,1	- 0,6 %
		49,8	+ 0,8 %

ESSAIS SUR DES CHARBONS

Les prises d'essais de charbon sec sont de 1 à 2 g. La pyrolyse doit être lente et régulière. Il faut 2 h pour atteindre 1000°C.

Il est probable que de faibles quantités d'oxygène organique restent encore dans le coke à cette température: elles sont inférieures à 1% de la quantité dégagée avant 1000°, comme l'a montré Georgiadis (12) en chauffant ses échantillons jusqu'à 1200°C.

D'autre part les résultats obtenus n'indiquent pas d'erreurs systématiques par défaut lorsqu'on les compare à ceux obtenus par H. Guérin et M. Bastick (17) dans la méthode Schutze-Unterzaucher où pourtant la pyrolyse s'effectue à 1200°.

Nous nous occuperons ultérieurement des perturbations apportées par les matières minérales.

TABLEAU II
DOSAGE DE L'OXYGENE DANS LES CHARBONS LORRAINS

	Teneur en oxygène				Calculé par différence
	Dosage direct				
La Houve	13,4	13,6	13,5	13,6	13,2
Simon	10,9	11,2	11,2		11,9
Gargan	11,2	11,4	11,4		10,9
Saint-Charles	10,2	10,0	10,0		9,95
Reden	7,9	7,8	7,8	7,85	7,85
Ruhr	4,0	4,10	4,05		4,25

4 - APPLICATIONS AUX CHARBONS A FORTE TENEUR EN SOUFRE

Russel et ses collaborateurs (16) ont réussi en utilisant un catalyseur au nickel-thorium sur support de silice, à doser par la méthode de Ter Meulen, l'oxygène des produits organiques sulfurés. Nous sommes aussi parvenus à ce résultat, mais il est nécessaire de prendre un certain nombre de précautions :

1° Désulfurer aussi complètement que possible, avant le catalyseur, les gaz de pyrolyse; on y parvient en les faisant passer sur du nickel réduit maintenu à 150°.

2° Etudier et tenir compte des essais à blanc qui sont plus importants que dans le cas des composés faiblement sulfurés. La pyrolyse de produits sulfurés non oxygénés tels que les pyrites, produit une formation d'eau d'environ 5 mg pour un essai de 2 heures, ceci peut s'expliquer par le fait que l'hydrogène sulfuré activerait la réduction de l'oxyde de nickel toujours présent dans le nickel réduit (16). Tenant compte de ces remarques nous avons pu doser avec une précision convenable, l'oxygène dans des produits organiques assez riches en soufre tel que l'acide sulfosalicylique.

Nous avons ensuite étendu l'emploi de la méthode à des charbons fortement sulfurés. Les résultats sont comparables entre eux à 3% près et assez voisins de ceux donnés par la méthode de Schutze-Unterzaucher où le soufre n'apporte pas de perturbation (17). Notre catalyseur s'est avéré très résistant, il a permis de faire une douzaine d'essais avant de perdre son activité.

TABLEAU III

DOSAGE DE L'OXYGENE DANS DES CHARBONS A FORTE TENEUR EN SOUFRE

	Teneur en S	Teneur en O ₂		
	SAINT-MENGE	12	15,4	15,5
GEMMELAINCOURT I	7,9	17,1	16,9	16,7
GEMMELAINCOURT II	3,55	17,6	17,5	17,7

PERTURBATIONS APPORTÉES PAR LES CENDRES

Les conditions des dosages sont telles qu'il est évident que les matières minérales du charbon vont apporter des perturbations.

En ajoutant à des échantillons certains composés minéraux susceptibles d'exister dans les combustibles, nous avons vérifié que dans ces conditions expérimentales :

- 1° les carbonates sont entièrement décomposés;
- 2° les oxydes de fer sont réduits à l'état de fer;
- 3° le sulfate de calcium donne de la chaux;
- 4° la silice n'apporte pas de perturbation.

Il est bien évident que ces essais ne peuvent avoir que la valeur d'une simple indication car les matières minérales que nous avons introduites dans les échantillons se trouvent vraisemblablement sous des formes très différentes de celles qu'elles ont réellement dans les charbons.

Remarque

Au cours d'essais ultérieurs (4^{ème} partie), nous avons trouvé de 0,1 à 0,3% d'oxygène dans les cokes préparés à 1000°C sous vide. Cette quantité d'oxygène me peut venir que de la réduction de composés minéraux puisque la température de la pyrolyse effectuée au cours du dosage ne dépasse pas la température à laquelle les cokes ont été préparés.

CONCLUSION

L'ensemble de nos essais montre que la méthode de Ter Meulen est applicable aux charbons. Les principales critiques qu'on lui opposait perdent leur valeur lorsqu'on prend certaines précautions : en particulier l'emploi de catalyseur au nickel-thorium, très résistant au soufre, permet de longues séries d'analyses. Les résultats obtenus sont reproductibles à 2 %.

Cependant cette méthode présente de gros inconvénients auxquels il est impossible de remédier : faible taux de conversion $O/H_2O = 0,888$ et surtout longue durée de l'essai (2 h 30), ce qui peut être un handicap sérieux pour un laboratoire industriel.

Dans nos analyses la teneur en oxygène calculée par différence n'est en général pas très éloignée de la teneur déterminée directement; dans certains cas cependant, l'écart atteint 0,8 en valeur absolue ce qui correspond à une erreur relative de 8%. La possibilité d'une telle erreur suffit à montrer l'intérêt qu'il y a à effectuer, quand on le peut, le dosage direct. Cet intérêt augmente lorsque les recherches entreprises ne nécessitent que la connaissance des teneurs en carbone, hydrogène et oxygène (4^{ème} partie) : à l'augmentation de précision s'ajoute un gain de temps important; on évite, en effet, les dosages du soufre et de l'azote qui sont particulièrement fastidieux.

*

Quatrième Partie

ETUDE DE LA COMPOSITION ELEMENTAIRE DES COKES ET SEMI-COKES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE PYROLYSE

Lorsqu'on carbonise une houille à l'abri de l'air on recueille différentes fractions : une phase gazeuse, une phase condensable (eau et goudrons), une phase solide (coke ou semi-coke suivant la température).

Le mode de pyrogénéation imaginé par Lebeau ne nous a permis d'étudier et de comparer que les produits gazeux. Aussi nous a-t-il paru intéressant de compléter nos résultats par l'examen de l'analyse élémentaire des résidus de carbonisation : coke et semi-coke produits à différentes températures. Cette méthode de travail a déjà été utilisée par Gillet (1) (2) et a fourni d'importants résultats qu'il est nécessaire de rappeler. Après avoir mis au point un mode de pyrolyse graduée qui a donné de précieux renseignements sur la molécule de houille et le mécanisme de décomposition thermique, Gillet et ses collaborateurs l'ont appliqué à divers charbons d'un même bassin. La comparaison des résultats a permis les constatations suivantes :

1° " La composition centésimale de tous les résidus obtenus vers 600°C tend vers les mêmes valeurs quelle que soit la houille d'origine."

2° " Le rapport H/C de l'hydrogène au carbone est le même en première approximation dans tous les résidus produits par n'importe quelle houille à la même température."

3° " Chaque houille commence à dégager des matières volatiles à des températures différentes. La température de décomposition apparente est précisément celle pour laquelle la composition de la houille essayée correspond à celle des semi-cokes produits par les houilles plus grasses.

" Ces résultats suggèrent une conclusion très importante. Les choses se passent comme si la pyrolyse produisait très rapidement, dans les houilles essayées, les mêmes transformations qu'elles subissent très lentement dans le sol au cours des âges géologiques : dans un même groupe géologique les houilles maigres ne seraient pas autre chose que le semi-coke des houilles plus grasses produit par l'évolution chimique lente de ces dernières au cours des âges géologiques aux températures régnant naturellement dans ces couches."

Nous avons recherché dans quelle mesure ces conclusions pouvaient s'étendre aux houilles du bassin sarro-lorrain plus riches en matières volatiles que celles étudiées par Gillet. Si ces conclusions restaient valables on pourrait espérer qu'un simple préchauffage améliorerait grandement les propriétés cokéfiantes.

MODE OPERATOIRE et PRESENTATION DES RESULTATS

Bien que, très voisine dans son principe, de la méthode de Gillet (pyrolyse graduée et analyse élémentaire des résidus), notre méthode en diffère sensiblement par son mode opératoire :

- 1° La pyrolyse a lieu sous vide,
- 2° La loi de chauffe adoptée est celle utilisée dans la méthode de Lebeau. Nous avons choisi ces deux conditions de manière à comparer nos résultats avec ceux obtenus dans la deuxième partie de notre travail,
- 3° Nous avons dosé directement l'oxygène,
- 4° Nos résultats sont présentés de façon différente.

1. APPAREIL DE PYROLYSE

L'appareil est constitué par un tube en silice transparente de 25 cm de long et de 22 mm de diamètre, relié à une pompe à palettes. Un piège à azote liquide placé à la suite du tube retient les produits condensables et corrosifs qui risquent de détériorer la pompe.

2. CONDUITE DE LA PYROLYSE

La prise d'essai de 5 g environ de charbon sec est placée dans un tube de silice de 8 cm de long et 16 mm de diamètre. Le tube est fermé par un tampon d'amiante préalablement lavée et calcinée. Ce tampon laisse facilement passer les gaz et les goudrons et empêche les particules de charbon d'être entraînées lors du chauffage sous vide.

La prise d'essai ainsi préparée est placée au fond du tube de pyrolyse.

Le chauffage progressif se fait alors suivant la loi utilisée dans la méthode de Lebeau.

Lorsque la température voulue est atteinte, on la maintient pendant une heure puis on laisse refroidir toujours sous vide.

Quand l'ensemble de l'appareil est froid on retire le tube contenant la prise d'essai et l'on procède aussi rapidement que possible aux déterminations nécessaires.

3. ANALYSES ELEMENTAIRES

Après avoir calculé les pertes de poids qui sont reproductibles à moins de 3 % près, on procède aux analyses élémentaires : carbone, hydrogène, oxygène.

Le dosage du carbone ne présente aucune difficulté, la reproductibilité est très bonne et la valeur que nous donnons (moyenne de 4 déterminations) ne comporte pas une erreur supérieure à 0,5 %.

Le dosage de l'hydrogène est facile quand la teneur en cet élément est supérieure à 3 % et devient plus délicat quand cette teneur tombe à 1 % ou moins. Le nombre que nous donnons est la moyenne de 4 déterminations.

Le dosage de l'oxygène effectué par la méthode que nous avons décrite dans la troisième partie, présente quelques difficultés lorsque les teneurs en cet élément sont faibles : 3 % ou moins. Si dans les dosages ordinaires nous pouvions espérer une précision de 2 %, nous avons constaté des erreurs relatives atteignant 10 % dans les cokes de 700° et 50 % dans les cokes de 1000°. Notons que dans ce dernier cas l'eau recueillie provient uniquement de la réduction par l'hydrogène de certains composés minéraux puisque la température utilisée au cours du dosage ne dépasse pas la température de la pyrolyse antérieure.

4. PRESENTATION DES RESULTATS (Planche 4)

Dans le tableau suivant les résultats de nos analyses sont rapportés au charbon sec. Nous avons placé les points représentatifs de la composition élémentaire des cokes et semi-cokes sur un diagramme comportant en abscisse le rapport atomique O/C et en ordonnée le rapport atomique H/C. Les avantages d'un tel diagramme ont été récemment mis en valeur par Van Krevelen (3); d'une part, tous les charbons se placent à l'intérieur d'une zone bien définie que nous appellerons "bande des charbons" (coal band), d'autre part, les réactions principales telles que : oxydation, déshydratation, déméthanisation, décarboxylation, sont représentées par des droites.

LA HOUVE

	Perte de poids	C	H	O	H/C	O/C
charbon	0	74,6	4,95	13,5	0,81	0,137
300 ^a	0,9	74,5	4,85	13,0	0,78	0,131
400	18,6	75,1	4,0	10,9	0,64	0,101
500	30,0	78,4	3,07	8,0	0,47	0,076
600	35,0	82,6	2,27	4,0	0,33	0,036
700	37,4	84,0	1,31	2,5	0,18	0,022
800	39,6	85,1	0,80	1,8	0,11	0,016
900	40,6	86,0	0,75	1,1	0,10	0,01
1000	40,8	86,5	0,70	(0,3)	0,09	(0,003)

SAINT - CHARLES

	Perte de poids	C	H	O	H/C	O/C
charbon	0	77,1	5,0	9,8	0,78	0,095
300 ^a	2,9	77,1	4,90	9,2	0,75	0,090
400	17,2	79,5	4,34	7,9	0,67	0,075
500	27,2	82,0	3,27	6,1	0,48	0,056
600	31,8	85,1	2,55	3,8	0,35	0,033
700	34,5	86,5	1,35	2,0	0,19	0,017
800	35,1	87,9	0,91	1,3	0,12	0,011
900	36,2	88,5	0,75	0,9	0,10	0,007
1000	36,5	88,8	0,61	(0,3)	0,09	(0,003)

R E D E N

	Perte de poids	C	H	O	H/C	O/C
charbon	0	81,0	5,05	7,8	0,75	0,073
300 ^a	2,5	81,1	5,02	7,7	0,74	0,071
400	17,4	81,4	4,46	7,1	0,66	0,064
500	27,6	85,0	3,36	5,2	0,47	0,046
600	32,0	86,6	2,42	3,0	0,33	0,026
700	33,3	88,0	1,43	1,8	0,19	0,015
800	34,6	90,6	0,95	1,2	0,12	0,010
900	34,8	90,8	0,78	0,8	0,10	0,007
1000	35,0	90,9	0,66	(0,2)	0,08	(0,002)

BERGMANNGLUCK

	Perte de poids	C	H	O	H/C	O/C
charbon	0	80,8	4,38	4,05	0,65	0,038
400 ^a	4,2	82,2	4,24	4,10	0,62	0,037
500	13,5	83,3	3,38	3,1	0,49	0,028
600	16,7	84,0	2,37	2,2	0,34	0,020
700	18,9	86,3	1,30	1,1	0,18	0,010
800	19,3	87,3	0,80	0,9	0,11	0,008
900	19,6	88,1	0,75	0,8	0,10	0,007
1000	19,8	88,8	0,58	0,3	0,08	0,003

INTERPRETATION DES RESULTATS

L'examen du tableau et du graphique nous permet de faire les remarques suivantes :

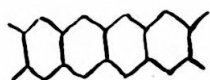
1° En comparant nos courbes de perte de poids en fonction de la température à celles établies par Gillet et Van Krevelen, nous avons pu constater que le fait d'opérer sous vide ne modifie pas sensiblement l'allure des courbes, tout au plus pour des charbons du même rang s'il se produit une légère translation vers les basses températures.

Exemple. Charbon semi-bitumineux à 35 % de MV (cité par Van Krevelen) :
perte à 500°C : 20 %
Charbon de Reden à 35 % de MV :
perte à 500°C : 27 % .

2° Les conclusions de Gillet concernant le rapport H/C restent valables dans le cas de la pyrolyse sous vide et s'étendent aux différents types de charbons sarro-lorrains.

Les cokes produits à température donnée par les 4 charbons étudiés présentent le même rapport H/C. A partir de 500° ce rapport est uniquement fonction de la température et ne dépend plus du charbon initial.

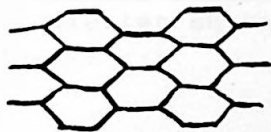
Ce résultat est à rapprocher de celui trouvé au chapitre 2 lorsque nous avons montré que les courbes de dégagement d'hydrogène sous forme gazeuse se ramenaient toutes à une courbe à condition de le rapporter non au charbon initial, mais au carbone fixe. Sans vouloir faire d'hypothèse sur la structure des cokes nous pouvons remarquer cependant avec Van Krevelen, que les rapports H/C trouvés à partir de 500° passent successivement par des ordres de grandeur de ceux des carbures aromatiques linéaires suivants :



H/C \rightarrow 0,5 lorsque le nombre n d'atomes de carbone $\rightarrow \infty$



H/C \rightarrow 0,4 lorsque n $\rightarrow \infty$



H/C \rightarrow 0,285 lorsque n $\rightarrow \infty$



H/C = $2,45 / \sqrt{n}$

Il semble donc probable que la carbonisation, comme l'évolution naturelle, produise à la fois un allongement et un groupement de chaînes en parallèles de manière à former un réseau bidimensionnel de plus en plus étendu.

3° Les points figuratifs de la composition des cokes et semi-cokes provenant du charbon de la Ruhr sont situés sur une droite entièrement contenue dans la "bande des charbons". Pour cet échantillon nous pouvons dire, en accord avec Gillet, que la pyrolyse semble produire des transformations chimiques analogues à celles qui se sont produites au cours des époques géologiques.

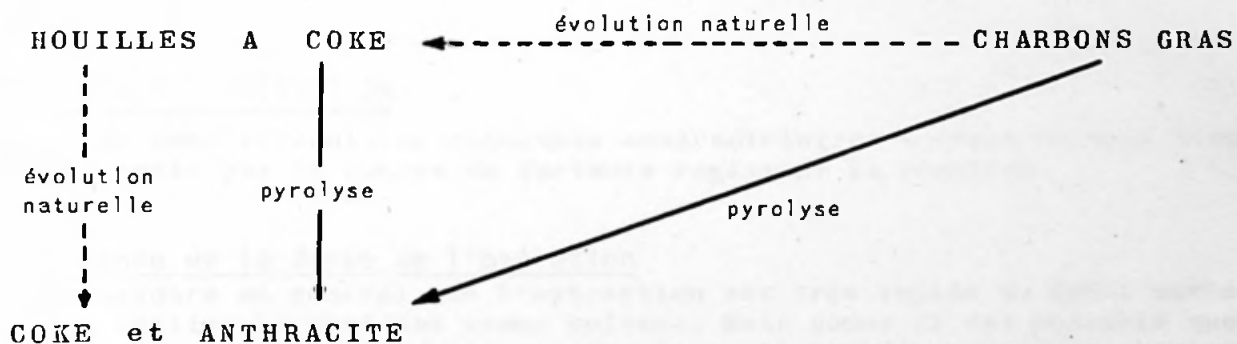
Cette conclusion ne s'étend pas aux autres charbons étudiés. En effet, les points figuratifs de la composition des cokes et semi-cokes provenant des houilles sarro-lorraines, s'alignent bien sur des droites, mais celles-ci sont situées nettement en dehors de la bande des charbons.

L'écart est d'autant plus grand que le charbon initial est plus riche en matières volatiles.

Pour de tels charbons l'évolution géologique n'est plus du tout comparable à l'évolution rapide qui se produit au cours de la pyrolyse; elle semble se faire par deux transformations consécutives et de nature différente comme le montre le changement de direction de la bande des charbons.

a) Une transformation qui se fait surtout par élimination d'oxygène (déshydratation et décarboxylation) et qui conduit à des houilles à 20% de matières volatiles.

b) Une transformation qui se fait surtout par élimination d'hydrogène (déméthanation) et qui conduit aux anthracites. Au cours de la pyrolyse, ces deux réactions se font simultanément ce que l'on peut schématiser de la façon suivante :



La pyrolyse simple se montre donc incapable de reproduire l'évolution des combustibles fossiles et il faudrait y ajouter d'autres influences qui ont dû se manifester au cours des âges géologiques telles que : pression, présence d'eau, etc...

REALISATION DES EXTRACTIONS

Au cours de cette étude nous nous sommes appliqués à travailler toujours dans les mêmes conditions car l'intérêt de nos manipulations provient davantage de la comparaison des résultats que de leur valeur absolue.

Appareil

Nous n'avons pas procédé à une véritable extraction suivant les méthodes classiques, nous n'avons pas pu nous procurer des cartouches convenables : celles en cellulose éclataient sous l'effet du gonflement du charbon, celles en alundum se colmataient et devenaient rapidement inutilisables. Nous avons utilisé comme Lebeau et Leroux (5) un ballon de 1 litre, muni d'un réfrigérant ascendant et d'un agitateur entraîné par un moteur électrique et dans lequel le solvant est directement au contact du charbon. Le ballon est maintenu à la température d'ébullition de la pyridine (115°C) par un bain de paraffine.

Réactifs

- a) Charbon : nous avons toujours utilisé des charbons passant entièrement au tamis de 60 (NF.X.11.501) et séchés à l'étuve à 105°C.
- b) Pyridine : la pyridine utilisée a été chauffée pendant 2 heures au réfrigérant ascendant en présence de soude, puis rectifiée.

Mode opératoire

Nous avons travaillé sur des prises d'essai de 100 g de charbon sec, le ballon contenant 500 cc de pyridine. La durée de ces essais a été de 200 heures ce qui correspond à une action à peu près totale.

Après 5, 10, 20, 50 et 100 heures, les solutions ont été retirées du ballon au moyen d'un filtre plongeur et remplacées par des quantités égales de solvant neuf.

Les solutions pyridiques ont été ensuite concentrées par distillation sous vide puis soumises au traitement acide dans les conditions données par Wahl (6).

Le résidu insoluble que l'on désigne sous le nom de fraction α a été également lavé afin d'éliminer la majeure partie de la pyridine retenue.

L'extrait pyridique a été soumis ensuite à un épurement par le chloroforme au Soxhlet. Le résidu constitue la fraction β tandis que le produit soluble constitue la fraction γ (7).

Résultats

Le résidu α a un aspect analogue à celui du charbon initial. La fraction β se présente sous forme de poudre brune très fine et l'extrait γ est constitué par des paillettes foncées d'aspect laqué et qui fondent à 100°C.

TABLEAU I
RENDEMENT DES EXTRACTIONS

	α	β	γ
La Houve	89,4	6,7	3,0
Saint-Charles	88,1	7,5	4,4
Reden	91,1	5,2	3,7
Bergmannsgluck	93,5	4,3	2,2

Comme la plupart des auteurs nous ne trouvons pas de relation définie entre les taux d'extraction et le rang des charbons. En effet, un flambant sec (La Houve) donne moins d'extrait qu'un charbon gras (St-Charles). Nous pouvons simplement dire que la houille à coke de la Ruhr a un comportement sensiblement différent de celui des houilles sarro-lorraines : diminution de la fraction β et surtout de la fraction γ .

Nous obtenons des résultats plus faibles que ceux indiqués en général pour des charbons de rang correspondant. Le faible rendement est vraisemblablement une conséquence de notre mode opératoire; malgré la substitution de pyridine vierge à la pyridine usagée au cours de l'extraction, une partie de produits passés en solution a pu soit se refixer sur le charbon, soit précipiter à nouveau par suite d'oxydation ou de polymérisation.

ETUDE DES EXTRAITS

I. Analyses élémentaires

Nous avons effectué sur chaque fraction le dosage du carbone et de l'hydrogène ainsi que le dosage direct de l'oxygène. Nous avons ensuite placé sur le diagramme H/C en fonction de O/C dont nous avons signalé l'intérêt dans la quatrième partie, les points figuratifs des charbons initiaux et des différents constituants. (Planche 5)

Remarques

La pyridine toujours retenue dans les charbons et les extraits malgré les lavages, provoque une légère erreur : elle augmente le rapport H/C et la teneur en azote. Nous avons rencontré de grosses difficultés dans le dosage de l'oxygène : les traces d'acide chlorhydrique provenant des traitements antérieurs empoisonnent le catalyseur d'hydrogénation et le rendent rapidement inactif ce qui nous a obligé à changer le nickel après chaque détermination.

RESULTATS

TABLEAU II
ANALYSES ELEMENTAIRES
(sur produits purs)

	LA HOUVE	SAINT-CHARLES	REDEN	BERGMANNSSLUCK	
Charbon initial	C	78,4	82,0	85,2	87,5
	H	5,32	5,34	5,30	4,75
	O	14,7	10,7	8,40	4,35
	O/C	0,14	0,093	0,074	0,038
	H/C	0,82	0,78	0,74	0,68
Produit α	C	76,1	78,8	84,0	86,5
	H	5,05	5,10	5,15	4,55
	O	15,8	12,2	9,80	5,5
	O/C	0,155	0,116	0,089	0,048
	H/C	0,80	0,78	0,74	0,62
Produit β	C	75,2	77,8	78,7	85,0
	H	5,02	5,2	5,3	4,70
	O	16,4	13,8	11,6	7,70
	O/C	0,165	0,133	0,111	0,068
	H/C	0,80	0,80	0,82	0,66
Produit γ	C	80,6	82,9	84,8	87,0
	H	6,85	6,7	7,85	6,75
	O	9,25	6,4	4,90	4,1
	O/C	0,086	0,058	0,044	0,035
	H/C	1,02	0,96	1,12	0,96

L'examen de ce tableau indique que les fractions α et β sont voisines et diffèrent peu du charbon initial. Cependant nous trouvons une augmentation de la teneur en oxygène assez faible pour α , plus forte pour β . Cette augmentation pour l'extrait α est due sans doute à l'oxydation superficielle inévitable qui se produit au cours des manipulations en particulier au cours des lavages : le bilan oxygène excédentaire que nous obtenons confirme cette hypothèse.

Les extraits γ se distinguent des précédents par un rapport H/C élevé et de faibles teneurs en oxygène.

2. Pyrogénations

Afin d'étudier le comportement de chacune des fractions au cours de la carbonisation, nous avons effectué sur chacune d'elles une pyrogénéation fractionnée suivant la technique indiquée dans la deuxième partie.

PYROGENATION DES CONSTITUANTS DU CHARBON DE LA HOUE

	CO	CH ₄	H ₂	N ₂ et non dosés	CO ₂	Carbures gazeux	T O T A L
PRODUIT α							
200°	0,50	-	-	0,14	2,70	-	3,34
300	1,05	0,09	-	-	3,95	0,41	5,5
400	4,12	1,82	0,26	-	4,74	2,26	13,2
500	11,0	14,0	2,80	1,26	3,14	3,10	35,3
600	13,6	11,7	27,8	0,6	2,2	-	55,9
700	13,3	2,6	58,3	1,6	-	-	75,8
800	4,85	0,85	43,5	0,3	-	-	49,5
900	1,2	-	20,6	-	-	-	21,8
1000	1,2	-	15,8	-	-	-	17,0
Totaux	50,82	31,06	169,06	3,90	16,73	5,77	277,34
Gaz et eau : 31,0 % Goudrons : 9,5 % Coke : 59,5 %							
PRODUIT β							
200°	0,17	-	-	-	0,93	-	1,10
300	0,92	0,10	-	-	3,62	0,22	4,86
400	2,72	2,24	0,20	-	4,29	1,80	11,25
500	9,8	20,5	5,5	1,4	2,3	3,7	43,2
600	14,2	11,7	31,6	-	-	-	57,5
700	13,8	7,3	60,8	2,0	-	-	83,9
800	6,0	1,9	43,9	1,2	-	-	53,0
900	1,9	1,6	22,3	-	-	-	25,8
1000	0,8	-	13,9	-	-	-	14,7
Totaux	50,31	45,34	178,2	4,6	11,14	5,72	295,31
Gaz et eau : 30,3 % Goudrons : 12,8 % Coke : 56,9 %							
PRODUIT γ							
300°	0,36	-	-	0,16	1,32	-	1,84
400	1,04	2,60	0,42	0,05	0,65	1,04	5,80
500	2,02	9,90	1,87	0,04	0,35	1,82	16,0
600	2,94	4,90	11,4	0,16	-	-	19,4
700	2,9	3,20	14,9	-	-	-	21,0
800	1,4	1,4	10,3	-	-	-	13,1
900	0,66	0,5	4,44	0,10	-	-	5,7
1000	0,40	-	4,0	-	-	-	4,4
Totaux	11,72	22,5	47,35	0,51	2,32	2,86	87,24
Gaz et eau : 10,2 % Goudrons : 64,0 % Coke : 25,8 %							

PYROGENATION DES EXTRAITS DE SAINT-CHARLES

	CO	CH ₄	H ₂	N ₂ et non dosés	CO ₂	Carbures gazeux	T O T A L
P R O D U I T α							
300°	-	-	-	0,16	2,20	-	2,36
400	3,76	2,44	0,24	-	3,10	1,46	11,0
500	10,3	21,3	6,7	-	2,10	3,6	44,0
600	13,5	14,0	34,7	0,3	0,60	0,1	63,2
700	14,8	3,8	68,2	0,5	0,50	-	87,8
800	4,8	1,0	43,0	-	-	-	48,8
900	1,4	0,4	20,3	-	-	-	22,0
1000	1,1	-	15,1	-	-	-	16,2
Totaux	49,66	42,94	188,34	0,96	8,50	5,16	295,56

Gaz et eau : 23,4 % Goudrons : 10,0 % Coke : 66,6 %

	CO	CH ₄	H ₂	N ₂ et non dosés	CO ₂	Carbures gazeux	T O T A L
P R O D U I T β							
300°	0,60	-	-	0,20	2,00	-	2,8
400	2,7	3,1	0,10	-	2,9	1,5	10,3
500	6,8	25,4	7,3	-	2,0	4,4	45,8
600	14,0	16,5	41,3	-	0,7	-	72,5
700	16,0	8,5	70,0	-	-	-	94,6
800	5,0	1,2	47,9	1,20	-	-	55,3
900	1,4	0,2	25,2	0,60	-	-	27,4
1000	0,7	-	13,0	0,40	-	-	14,1
Totaux	47,2	54,9	204,8	2,40	7,6	5,9	322,8

Gaz et eau : 25,4 % Goudrons : 12,6 % Coke : 62,0 %

	CO	CH ₄	H ₂	N ₂ et non dosés	CO ₂	Carbures gazeux	T O T A L
P R O D U I T γ							
300°	-	-	-	0,20	0,76	-	0,96
400	0,50	1,36	-	0,02	0,32	0,60	2,80
500	1,51	7,45	3,23	0,10	0,31	2,40	15,0
600	3,0	5,80	9,80	0,10	0,20	0,30	19,2
700	2,16	1,88	15,8	0,56	-	-	20,4
800	1,82	2,03	11,5	0,65	-	-	16,0
900	0,70	-	8,1	-	-	-	8,8
1000	0,55	-	6,75	-	-	-	7,3
Totaux	10,24	18,52	55,18	1,63	1,59	3,30	90,46

Gaz et eau : 10,1 % Goudrons : 63,0 % Coke : 26,9 %

PYROGENATION DES EXTRAITS DE REDEN

	CO	CH ₄	H ₂	N ₂ et non dosés	CO ₂	Carbures gazeux	TOTAL
P R O D U I T α							
300°	0,90	-	-	0,10	3,60	-	4,6
400	3,04	2,82	0,29	-	4,25	1,60	12,0
500	10,9	18,9	6,64	-	2,30	3,26	42,0
600	15,2	15,8	37,3	0,30	0,70	-	64,3
700	12,2	5,1	70,2	0,50	-	-	88,0
800	4,65	1,65	39,3	1,50	-	-	47,1
900	1,60	0,70	24,7	0,20	-	-	27,2
1000	0,90	-	14,1	-	-	-	15,0
Totaux	49,39	44,97	195,53	2,60	10,85	4,86	305,2

Gaz et eau : 24,2 %

Goudrons : 5,0 %

Coke : 70,2 %

	CO	CH ₄	H ₂	N ₂ et non dosés	CO ₂	Carbures gazeux	TOTAL
P R O D U I T β							
300°	0,70	-	-	0,18	1,84	-	2,72
400	2,68	2,20	0,02	-	2,16	1,24	8,30
500	6,40	21,9	9,3	0,50	1,30	6,1	45,5
600	14,6	14,3	44,4	0,40	1,50	-	75,2
700	16,4	8,6	68,1	2,2	-	-	95,3
800	4,5	1,7	47,9	0,4	-	-	54,5
900	1,75	-	23,05	-	-	-	24,8
1000	1,1	-	16,9	-	-	-	18,0
Totaux	48,13	48,7	209,67	3,68	6,80	7,34	324,32

Gaz et eau : 24,0 %

Goudrons : 9,4 %

Coke : 66,6 %

	CO	CH ₄	H ₂	N ₂ et non dosés	CO ₂	Carbures gazeux	TOTAL
P R O D U I T γ							
300°	-	-	-	0,13	1,20	-	1,33
400	0,43	1,96	-	-	0,41	1,0	3,80
500	1,23	9,60	0,82	0,25	0,30	1,30	13,5
600	1,49	5,56	9,10	0,45	-	-	16,6
700	1,72	1,55	16,9	0,23	-	-	20,4
800	1,03	0,17	12,5	-	-	-	13,7
900	0,30	-	5,7	0,1	-	-	6,1
1000	0,19	-	4,06	-	-	-	4,2
Totaux	6,34	18,84	49,08	1,16	1,91	2,30	79,63

Gaz et eau : 8,8 %

Goudrons : 64,0 %

Coke : 28,2 %

PYROGENATION DES EXTRAITS DE BERGMANNGLUCK

	CO	CH ₄	H ₂	N ₂ et non dosés	CO ₂	Carbures gazeux	TOTAL
P R O D U I T α							
300°	0,50	-	-	0,50	1,50	-	2,50
400	1,55	-	-	0,65	1,05	-	3,25
500	3,70	20,0	8,94	-	1,68	1,68	36,0
600	6,10	18,0	39,9	0,4	1,50	-	65,9
700	6,4	9,1	82,0	2,2	-	-	99,7
800	3,0	3,0	56,2	0,3	-	-	62,5
900	1,9	-	35,0	0,1	-	-	37,0
1000	1,1	-	21,3	-	-	-	22,4
Totaux	24,24	50,1	243,34	4,15	5,73	1,68	329,25

Gaz et eau : 17,5 %

Goudrons : 2,3 %

Coke : 80,2 %

	CO	CH ₄	H ₂	N ₂ et non dosés	CO ₂	Carbures gazeux	TOTAL
P R O D U I T β							
300°	0,59	-	-	0,31	1,68	-	2,58
400	1,18	-	-	1,0	0,79	-	2,97
500	4,70	26,0	12,4	0,6	1,05	2,75	47,5
600	8,60	19,3	46,5	0,4	0,40	-	75,2
700	8,20	10,3	72,0	5,5	-	-	96,0
800	3,68	0,72	51,1	0,7	-	-	56,2
900	1,38	-	30,5	0,12	-	-	32,0
1000	0,90	-	16,7	-	-	-	17,6
Totaux	29,23	56,32	229,2	8,63	3,92	2,75	330,05

Gaz et eau : 18,2 %

Goudrons : 4,9 %

Coke : 76,9 %

	CO	CH ₄	H ₂	N ₂ et non dosés	CO ₂	Carbures gazeux	TOTAL
P R O D U I T γ							
300°	0,16	-	-	0,16	0,52	-	0,84
400	0,52	1,02	-	-	0,72	0,30	2,56
500	1,05	11,6	2,26	0,09	0,22	0,58	15,80
600	1,38	8,0	14,6	0,30	0,12	-	24,4
700	1,48	1,97	28,0	0,95	-	-	32,4
800	0,60	-	14,9	0,10	-	-	15,6
900	0,32	-	7,28	-	-	-	7,6
1000	0,16	-	4,64	-	-	-	4,8
Totaux	5,67	22,59	71,68	1,60	1,58	0,88	104,00

Gaz et eau : 7,3 %

Goudrons : 70,0 %

Coke : 22,7 %

Résidus α

L'analogie des résidus α avec les charbons initiaux déjà constatée lors de la comparaison des analyses élémentaires, se retrouve dans les graphiques de pyrogénéation, les volumes totaux de gaz, d'hydrogène et de méthane sont très voisins. Il convient cependant de noter des différences sensibles : production plus faible de goudrons et de carbures saturés supérieurs et non saturés, augmentation des volumes gazeux recueillis à 300 et 400°C, augmentation importante des volumes de gaz oxygénés (sauf dans le cas du charbon de la Ruhr).

Cet accroissement de production de gaz carbonique et d'oxyde de carbone est trop considérable pour être due uniquement à une oxydation des résidus au cours de manipulations. La pyridine a certainement transformé les parties les plus fragiles des "molécules" de houille, probablement par une action de dégradation en donnant des produits plus sensibles à l'action de la chaleur (ce qui explique l'augmentation des volumes gazeux recueillis à 300 et 400°C) et dont l'oxygène est éliminé surtout sous forme gazeuse.

L'identité des dégagements gazeux au-dessus de 600°C laisse supposer que le squelette de la houille n'a pas subi de transformation.

Extraits β

La fraction soluble dans la pyridine et insoluble dans le chloroforme présente certaines différences avec le résidu.

Les volumes gazeux totaux formés au cours de la pyrolyse des extraits β sont supérieurs (sauf pour le charbon de la Ruhr) à ceux donnés par les charbons initiaux : cette augmentation est due surtout à une plus grande production d'hydrogène et de méthane.

Malgré une teneur en oxygène plus élevée les extraits β ne donnent pas plus de gaz oxygénés que les résidus α . On a donc une plus grande proportion d'oxygène éliminé sous forme d'eau et de goudrons.

Dans l'ensemble nous pouvons dire que les pseudo-constituants α et β ont à peu près le même comportement que le charbon initial au cours d'une pyrogénéation fractionnée.

Ces constatations permettent de penser que la pyridine n'effectue pas une réelle extraction mais produit, à côté de la dégradation que nous avons signalée, une dispersion colloïdale de la matière carbonneuse : le résidu α est constitué par les parties ayant résisté à cette dispersion, l'extrait β par les parties dispersées. Cette dispersion colloïdale est mise en évidence par de nombreux auteurs à la suite d'observations variées : viscosité des extraits en fonction de la concentration, impossibilité de redissoudre les produits d'extraction, etc...

Extraits γ

Les fractions γ solubles dans la pyridine et dans le chloroforme présentent des graphiques de pyrogénéation nettement différents de ceux donnés par les fractions α et β . La pyrogénéation est beaucoup plus difficile à conduire et la reproductibilité des essais est moins satisfaisante que dans les cas précédents : en effet, les constituants γ fondent entre 100 et 150°C, on a donc un risque d'écoulement qui dépend de la forme et de la disposition de l'ampoule de silice fondue utilisée; aussi faut-il toujours opérer avec le même tube, celui-ci doit garder en outre la même inclinaison d'un essai à l'autre. Les différences que nos résultats présentent avec ceux de Lebeau sont vraisemblablement dues au fait que l'ampoule dans laquelle on opère les pyrogénations, n'est pas exactement semblable à celle utilisée par cet auteur et que le craquage des goudrons ne s'y produit pas de façon identique.

Les extraits γ ne donnent que de faibles dégagements gazeux (moins de 100 cc par gramme). Le maximum de dégagement a lieu à 700°C. L'hydrogène est toujours le principal constituant, mais le méthane représente une part plus importante du dégagement total (20% au lieu de 15% dans le charbon initial). Le rendement en goudrons est très élevé (60 à 70%).

Les résultats obtenus ne permettent pas de se faire une opinion sur la question très controversée du rôle des constituants au cours de la cokéfaction.

C O N C L U S I O N S

L'étude physico-chimique comparée de 5 types de charbons sarro-lorrains (La Houve : flambant sec; Simon : flambant gras B; Gargan : flambant gras A; Saint-Charles : gras B; Reden : gras A) et d'une houille à coke de la Ruhr (Bergmannsgluck) nous a conduit à des résultats que nous pouvons résumer ainsi:

1° Les analyses élémentaires ont confirmé le fait déjà signalé que la teneur en oxygène est l'élément le plus caractéristique de ces combustibles.

2° L'application de la méthode de pyrogénéation fractionnée sous vide de Lebeau nous a permis d'établir pour chaque échantillon les diagrammes représentant les volumes et les compositions des mélanges gazeux, produits au cours de la carbonisation, en fonction de la température. La comparaison de ces diagrammes conduit à une classification analogue à celle basée sur l'application des normes françaises et suggère les remarques suivantes :

a) Le volume total de gaz recueillis au cours de la pyrolyse ainsi que la teneur en hydrogène augmentent lorsque le rang du charbon s'élève.

b) Les courbes de dégagement des gaz oxygénés présentent des différences sensibles : le maximum à 600°C qui caractérise les courbes relatives aux flam-bants lorrains fait place à un palier entre 500 et 600°C pour le charbon gras de la Sarre et à un maximum à 500°C pour la houille à coke de la Ruhr. Une telle évolution permet de supposer que l'oxygène non éliminée à 500°C est responsable au moins partiellement, de l'absence de propriétés cokéfiantes.

c) En ramenant les volumes d'hydrogène recueillis à partir de 500°C, non plus au charbon brut, mais au carbone fixe, on obtient des courbes identiques pour tous les charbons.

d) La quantité de gaz dégagée durant un palier est en première approximation proportionnelle à la quantité de gaz restant à éliminer, il semble ainsi que le mécanisme de décomposition thermique est le même pour tous les semi-cokes et qu'il est indépendant de leur origine.

3° La détermination de la composition élémentaire des cokes et semi-cokes obtenus à différentes températures met en évidence les faits suivants :

a) A partir de 500°C les rapports atomiques H/C sont les mêmes pour tous les charbons alors que les rapports O/C dépendent de la teneur en oxygène de l'échantillon considéré.

b) Les points représentatifs de la composition élémentaire indiqués sur un diagramme où l'on porte en abscisse le rapport H/C et en ordonnée le rapport O/C, sont situés hors de la "bande des charbons" (sauf pour le charbon de la Ruhr). En conséquence, l'hypothèse fréquemment formulée, selon laquelle la pyrolyse représente en raccourci l'évolution des combustibles fossiles ne s'applique pas à des charbons du type sarro-lorrain : l'écart est d'autant plus grand que la teneur en oxygène est plus élevée.

4° La préparation des pseudo-constituants :

α : insoluble dans la pyridine

β : soluble dans la pyridine, insoluble dans le chloroforme

et γ : soluble dans la pyridine et le chloroforme

n'a pas fait apparaître de relation entre les quantités relatives de chaque constituant et les propriétés classiques des houilles étudiées.

L'analyse élémentaire et la pyrogénéation des extraits obtenus montrent l'analogie des fractions α et β entre elles et avec le charbon initial. Cette analogie laisse supposer que la pyridine produit une dispersion colloïdale de la matière humique plutôt qu'une réelle extraction.

Les fractions γ diffèrent très nettement des précédentes : elles fondent, donnent peu de gaz et beaucoup de goudrons. Nos résultats ne nous ont pas permis de préciser le rôle qu'elles jouent au cours de la cokéfaction.

5° L'importance présentée par la teneur en oxygène des charbons étudiés et le manque de précision inhérent à la détermination par différence, nous ont incité à procéder au dosage direct de cet élément. Etant donné la faible teneur en soufre de nos échantillons, nous avons cherché dans le cadre d'une étude comparative (1) des deux méthodes jusque-là proposées, méthode de Spooner et méthode de Ter Meulen, à déterminer les conditions d'application optima de cette dernière méthode qui avait fait l'objet de diverses critiques.

Nous avons ainsi mis au point un mode opératoire donnant toute satisfaction et caractérisé notamment par l'emploi comme catalyseur d'hydrogénation, de nickel à 2% de thorium. Ce catalyseur très actif est particulièrement résistant à l'empoisonnement par le soufre de sorte que cette méthode de dosage de l'oxygène est susceptible d'être appliquée à des combustibles riches en soufre. Plus longue que la méthode de Spooner elle conduit à des résultats sensiblement aussi précis, ces résultats étant d'ailleurs perturbés dans un cas comme dans l'autre, par la présence de matières minérales.

(1) H. Guérin, M. Bastick et P. Marcel - Chaleur et Industrie, juin 1952, p 177

BIBLIOGRAPHIE

1ère PARTIE

- (1) Boivin - Mémorial des Services chimiques de l'Etat, 1943, p.9 à 18.

2ème PARTIE

- (1) Gillet - Bull. Soc. Chim. Belge, 1944, 53, p.27.
- (2) Audibert - Revue Industr. Min., 1926, p.115
- (3) Van Krevelen - Fuel, 1951, 30, p.253.
- (4) Fischer - Brenstoff Chemie, 1920, 1, p.87.
- (5) Lebeau - C.R. Acad. Sc., 1923, 177, p.319.
- (6) Lebeau et Damiens - C.R. Acad. Sc., 1913, 156, p.144, 325.
- (7) Lebeau et Bedel - C.R. Acad. Sc., 1924, 179, p.108.
- (8) Lebeau et Damiens - Ann. Chimie, 1917, 8, p.246.

3ème PARTIE

- (1) Schutze - Z. Anal. Chem., 1939, 118, p.245.
- (2) Unterzaucher - Berichte, 1940, 73, p.391.
- (3) Spooner - Fuel, 1947, 26, p.15.
- (4) M. Bastick - Bul. Soc. Chim. France, 1952, 19, p.308.
- (5) Ter Meulen et Heslinka - Nouvelles méthodes d'analyse chimique organique, Dunod, Paris, 1935.
- (6) Schuster - Gas und Wasserfach, 1930, 173, p.549.
- (7) Balch et Will - Brenstoff Chemie, 1931, 12, p.141.
- (8) Bieck et Ward - Brenstoff Chemie, 1931, 12, p.402.
- (9) Inaba - J. Soc. Chem. Ind. Japan, 1936, 39, p.91 (C.A.30.5390)
- (10) Toraki Kimoto - J. Chem. Soc. Japan, 1941, 62, p.1001 (C.A.41.2558)
- (11) Afanas'ev B.N. - Zavodok Lab., 1937, 6, p.551 (C.A.30.8431)
- (12) Georgiadis - Thèse d'ingénieur docteur, Lille 1945.
- (13) Mayott et Lewis - Analytical Chemistry, 1950, 22, p.1051.
- (14) Wildenstein - Chaleur et Industrie, 1951, 32, p.298.
- (15) Sabatier et Senderens - Ann. Chimie et Physique, 1905, 4, p.319.
- (16) Russel et collaborateurs - Engen. Chem. Anal. Ed., 1933, 5, p.384 ; 1934, 6, p.382 ; 1936, 8, p.543.
- (17) H. Guérin, M. Bastick, P. Marcel - Chaleur et Industrie, juin 1952, p.177.

4ème PARTIE

- (1) Gillet et collaborateurs - Bull. Soc. Chim. Belge, 1941, 50, p.239 ; 1944, 53, p.27 ; 1945, 54, p.5 ; 1945, 54, p.169.
- (2) Gillet - Revue Universelle des Mines, 1950, 6, p.18.
- (3) Van Krevelen - Fuel, 1950, 29, p.269.

5ème PARTIE

- (1) Kiebler - Chemistry of Coal Utilisation, Ed. Lowry, 1945, p.715-760.
- (2) I.G.C. Dryden - B.C.R.A. Monthly Bull., 1949, 13, p.113-138.
- (3) Wheeler et collaborateurs - J. of Chem. Soc., 1913, 103, p.1755; 1927, 1, p.700
- (4) Stopes et Wheeler - Fuel, 1924, 3, p.63.
- (5) Malanowicz - Chim. et Ind., 1932, 28, p.1277.
- (6) Lebeau et Leroux - Journal des Usines à Gaz, Nov. 1930; Janv. 1931.
- (7) Wahl - Bul. Soc. Chim. de France, 1917, 21, p.71.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

SUR LA SEPARATION DES SELS DE NIOBIUM ET DE TANTALE

Vu et approuvé :

Nancy le 8 juillet 1953

LE DOYEN DE LA FACULTE DES SCIENCES

E. URION

Vu et permis d'imprimer :

Nancy le 9 juillet 1953

LE RECTEUR DE L'ACADEMIE
PRESIDENT DU CONSEIL DE L'UNIVERSITE

J. CAPELLE

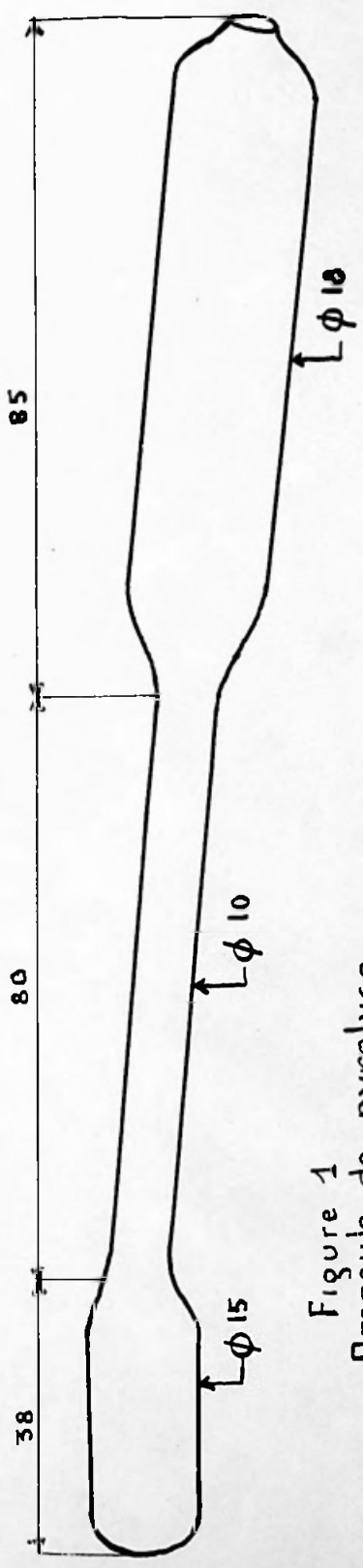


Figure 1
Ampoule de pyrolyse

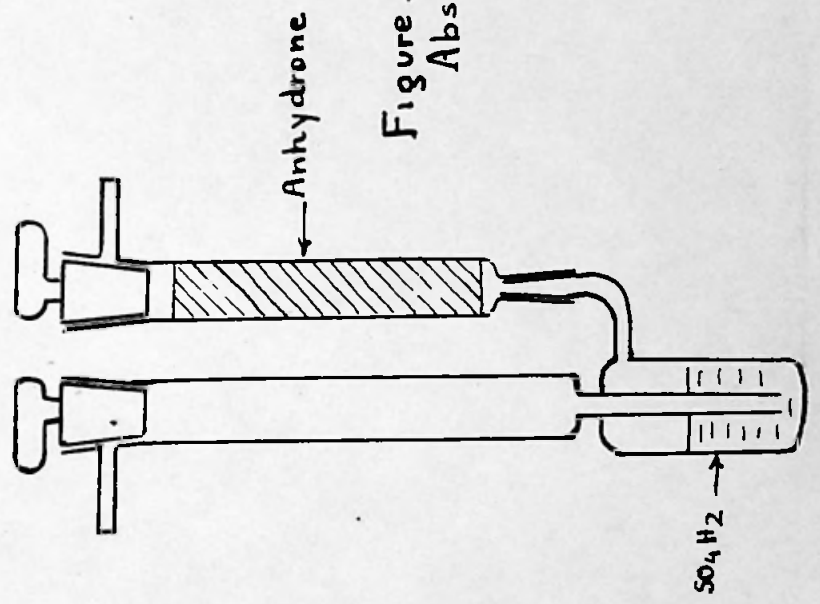
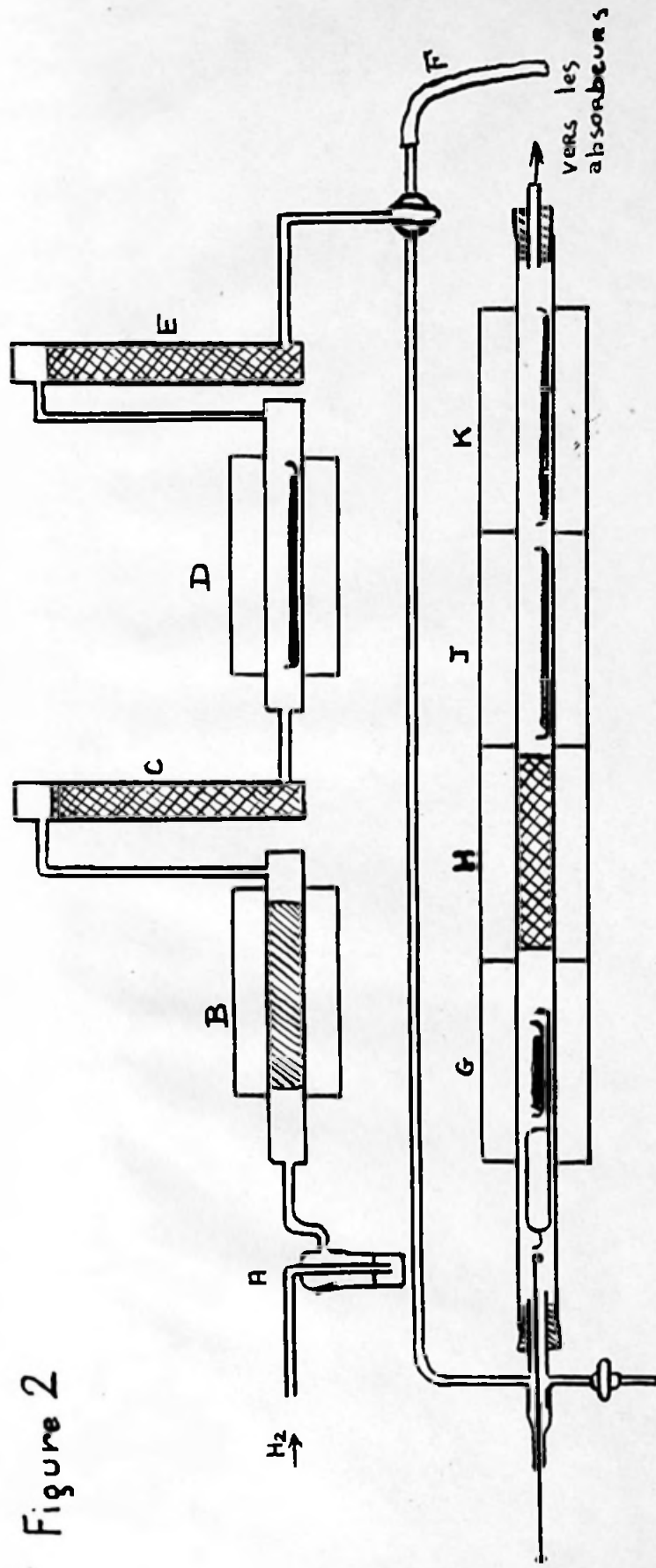


Figure -3
Absorbeur Special

Figure 2



A-Compte-bulles - B Four de purification de l'hydrogene sur amiante palladiée
 C-Colonne dessechant - D. Four de catalyse preventive - E Colonne dessechant
 F-Caoutchouc permettant d'inverser le courant d'hydrogene dans le tube
 laboratoire - G. Four de pyrolyse - H. Four de craquage - J Four de désulfuration
 K. Four de catalyse .

CC par g

Planche I

La Houve
Simon
Fieden
Bergmannsglucke

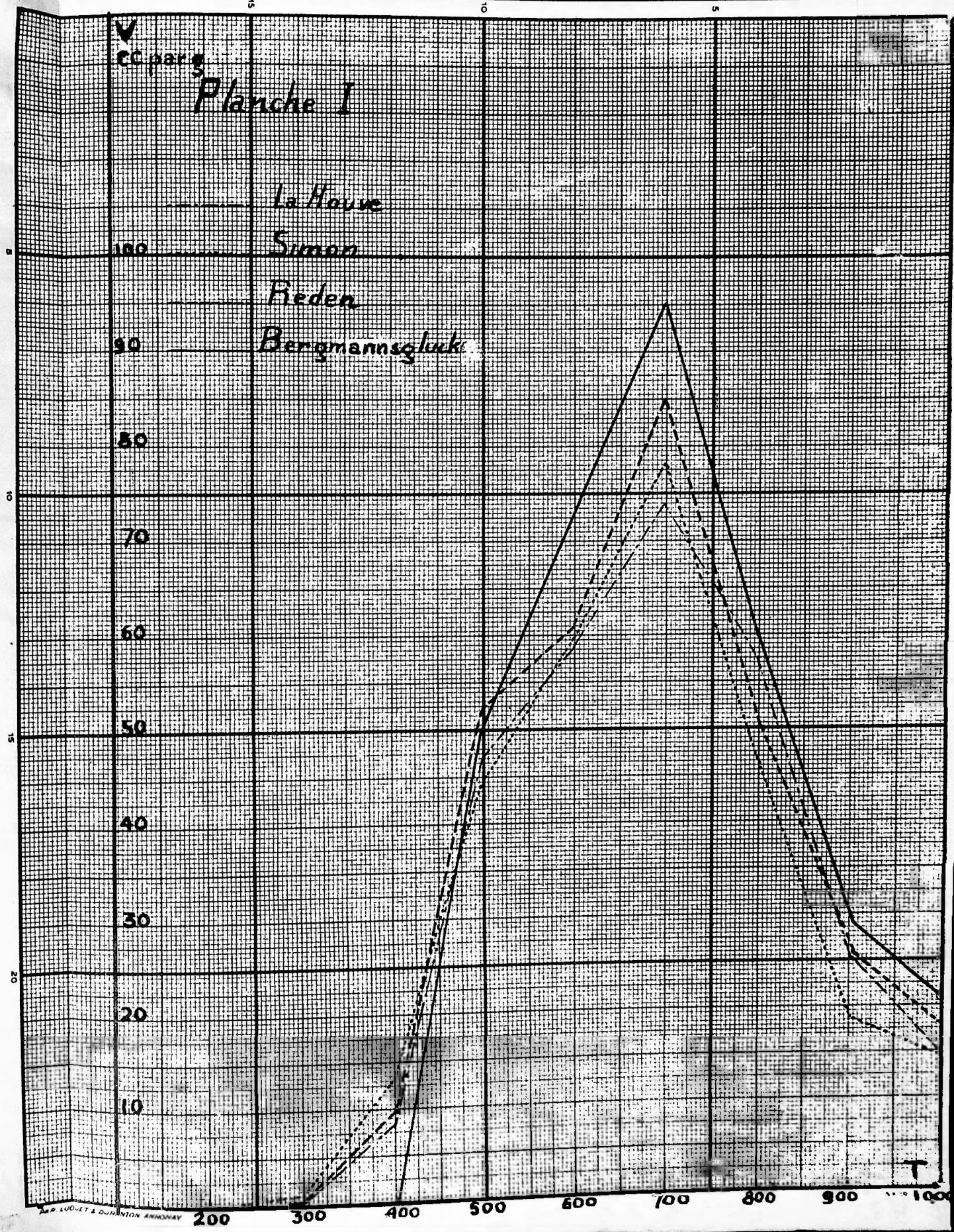


Planche II

La Houve

S' Charles

Flecken

Bergmannsgluck

V
cc par g de C fixe

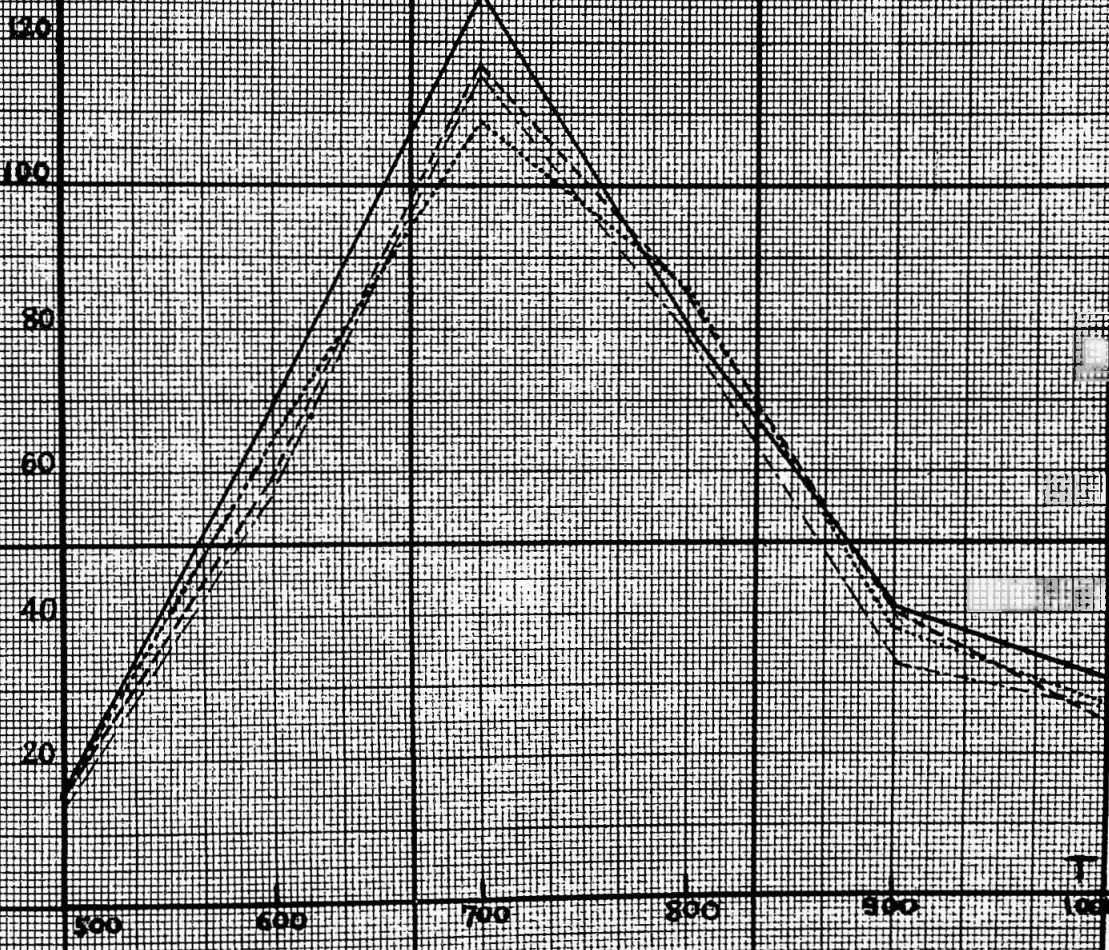


Planche III

La Houve

Gargan

S. Charles

Reisen

Fl. Mannusloch

$$\frac{CO}{CO_2} \frac{1}{2} CO$$

8

7

6

5

4

3

2

1

0

200

300

400

500

600

700

800

900

1000

T

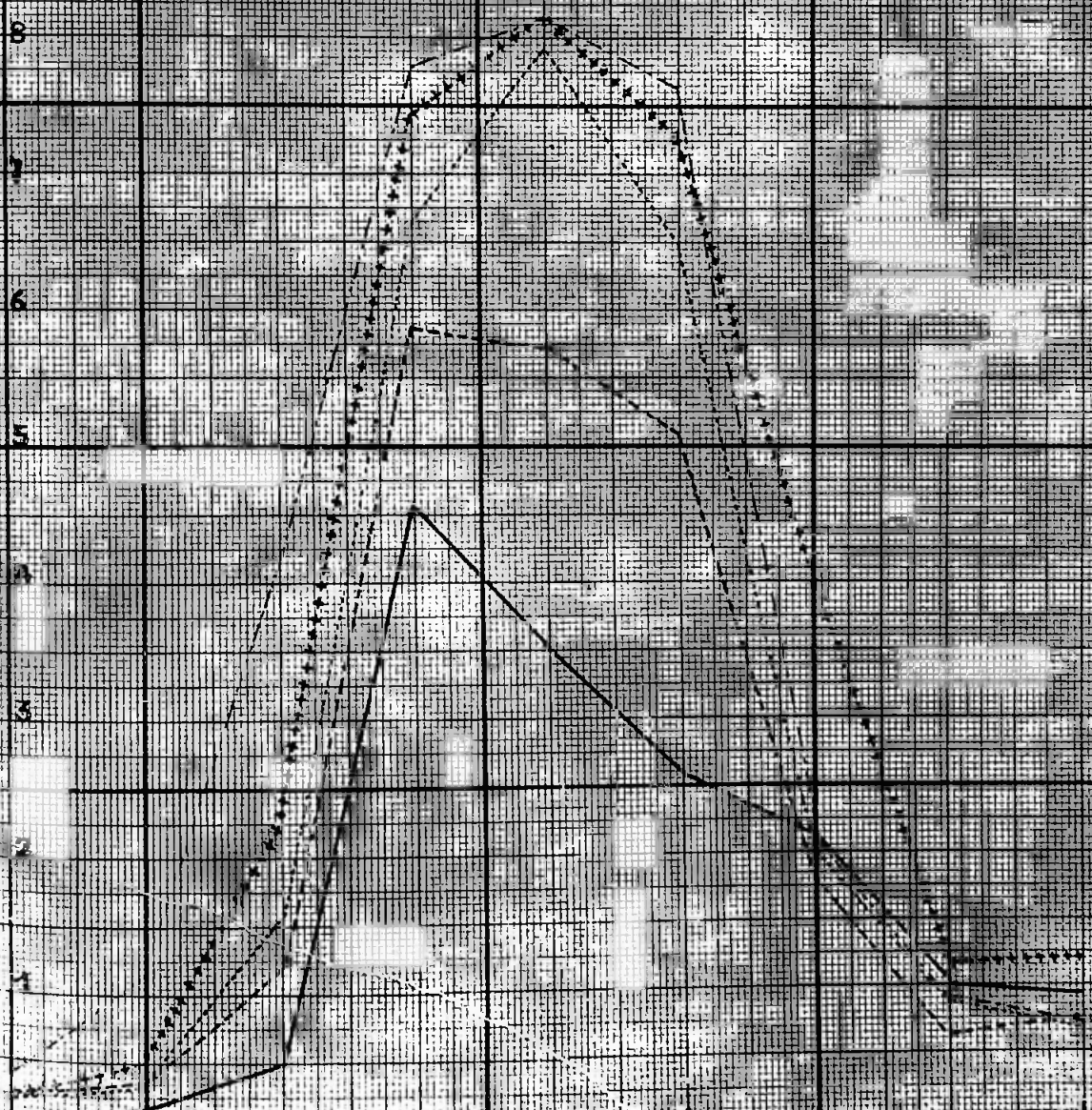
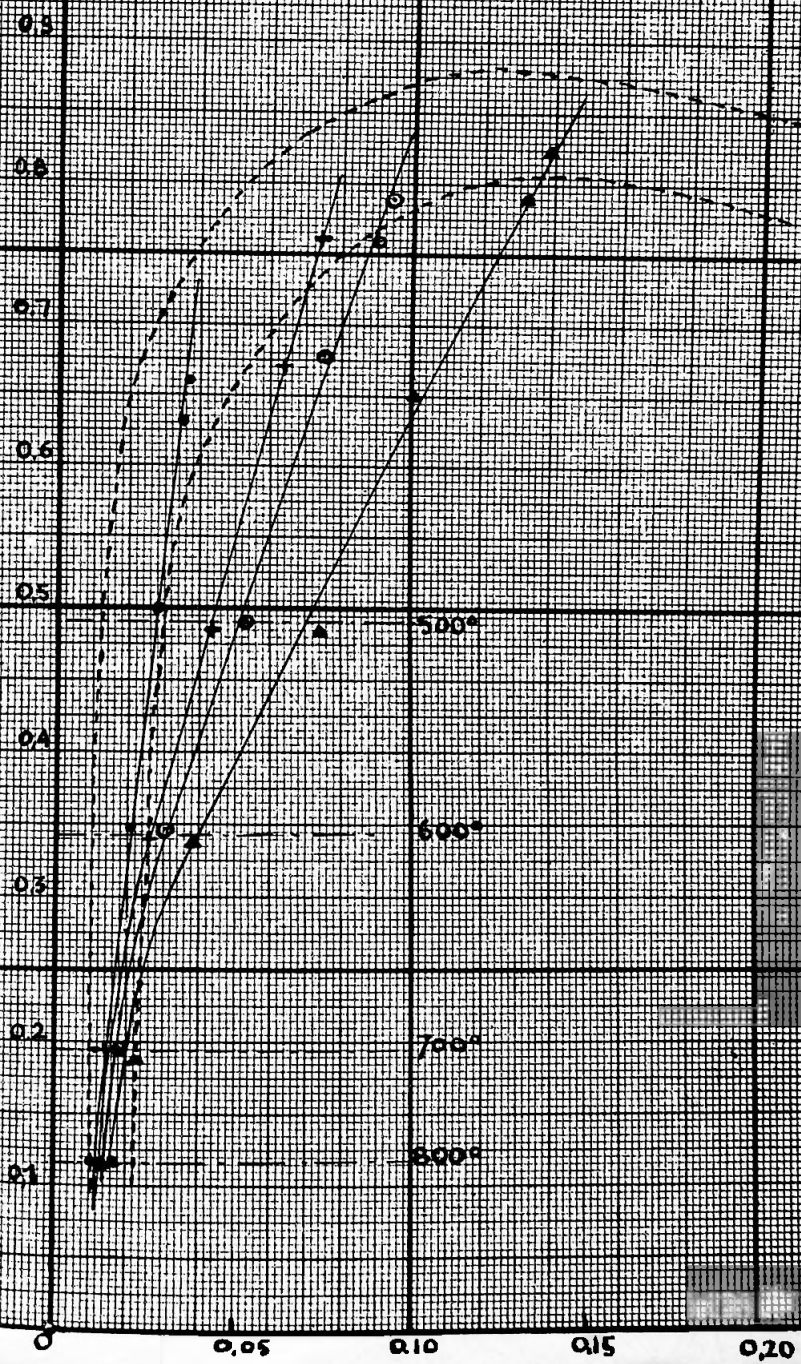


Planche IV

limites de la
Bande des charbons

- ▲ La Houve
- St Charles
- ▲ Redon
- Bergmannsgluck

$\frac{Mc}{C}$



H/e

1.4

1.0

0.4

0.2

0.1

0.05

0.05

0.4

0.3

0.1

0.1

274

275

276

277

278

279

280

Planche V

1 La Houve

2 St Charles

3 H. Jans

4 Baumannsgluck

limite de la
bande d'extension

0/c