

L'étude scientifique du Charbon

EN VUE DE LA RECHERCHE

DE

Matières premières nouvelles pour l'industrie

PAR

E. CONNERADE

Professeur à l'Ecole des Mines et de Métallurgie
(Faculté technique du Hainaut).

L'étude chimique des combustibles et de leurs méthodes de transformation industrielle a subi pendant ces dernières années des modifications importantes ; l'utilisation rationnelle des tourbes et des schistes bitumineux, le cracking des huiles lourdes en présence de catalyseurs, le cracking hydrogénant en présence d'hydrogène sous pression, l'absorption de l'éthylène des gaz industriels et sa fixation sous forme d'alcool, la fabrication industrielle de l'alcool absolu, la décomposition catalytique des huiles grasses, l'absorption des hydrocarbures liquides des gaz naturels, sont autant de questions destinées à acquérir une grande importance dans l'avenir.

Le charbon lui-même, dont l'étude avait semblé jusqu'à ce jour devoir se limiter au point de vue chimique à son rôle de matière première du coke métallurgique et de ses sous-produits, a fourni un domaine entièrement nouveau par son extraction au moyen de dissolvants, sa distillation à basse température et son hydrogénation directe sans pression.

Ces deux dernières méthodes doivent acquérir un très grand développement parcequ'elles sont capables de nous fournir les huiles combustibles.

Les travaux de A. Pictet à Genève, Wheeler et ses collaborateurs en Angleterre, Franz Fischer et ses nombreux collaborateurs de l'Institut pour l'étude du charbon à Mülheim-Ruhr, ont démontré que la distillation du charbon à une température inférieure à 500° donne un rendement en goudron triple de celui de la cokéfaction ordinaire et que ce goudron est caractérisé par l'absence totale des hydrocarbures aromatiques et la présence d'une grande quantité de phénols et d'hydrocarbures paraffiniques se laissant partager en huile légère, huile moyenne, huile lourde et lubrifiants analogues aux produits du fractionnement des pétroles.

D'autre part Fr. Bergius, en soumettant le charbon à l'action de l'hydrogène sous forte pression à la température de 400°, est parvenu à le transformer presque complètement en une huile lourde propre à être utilisée dans les moteurs Diesel.

Le charbon pourra donc remplacer le pétrole comme source des hydrocarbures pour moteurs à explosion.

Comme la Belgique ne dispose que de ses gisements de charbon comme seule richesse nationale, il est de notre devoir de développer dans les laboratoires de nos écoles des mines l'étude chimique de nos charbons et d'apporter notre collaboration aux travaux de recherches des laboratoires anglais, allemands et américains qui ont déjà donné des résultats pratiques si importants pour l'industrie de ces pays.

La désorganisation et l'arrêt de notre activité universitaire, la destruction de l'outillage scientifique et la suppression de toute documentation étrangère, conséquences de l'occupation de notre pays pendant plus de quatre ans, nous ont

mis dans l'impossibilité de suivre les travaux étrangers et de nous associer à ces recherches ; maintenant que la situation est redevenue presque normale il est urgent que nous puissions apporter notre contribution aux efforts énormes qui sont faits dans tous les grands pays industriels.

La réserve de pétrole. — Tous les renseignements de ces dernières années concordent pour fixer à 60 ans la limite d'existence des gisements de pétrole.

Le temps n'est donc pas éloigné où la pénurie du pétrole va commencer à se faire sentir et le problème du carburant national qui se pose partout avec une acuité caractéristique en est le signe avant-coureur.

Les Etats-Unis seront les premiers touchés, bien avant le terme fixé et leur disparition progressive comme facteur de production provoquera un trouble profond qui va se traduire pour les nations uniquement consommatrices par une élévation des prix qui sera fatalement restrictive dans les pays à change déprécié.

Les statistiques pour l'année 1921 du U. S. Geological Survey (1) ont montré que plus de 40 % de la réserve américaine étaient extraits au 1^{er} janvier 1921 et que la quantité disponible, fixée alors à 5.290.000 de barils, ne pourrait plus suffire que pour 12 années au taux d'extraction de 440.000.000 ; cette constatation devait être d'autant plus grave que les Etats-Unis ont une production équivalant aux 62 % de la production mondiale et qu'ils consomment eux-mêmes plus de la moitié de la production mondiale. Cet avertissement semble n'avoir eu aucune influence puisque l'on dut enregistrer une augmentation de l'extraction américaine de 79.014.000 barils pour l'année 1922 alors que l'ensemble de la production mondiale n'a augmenté que de 86.477.000 barils.

La production globale des autres pays est donc restée à peu près constante.

	1922	1921
Etats-Unis . . .	551.197.000	472.183.000
Mexique . . .	185.057.000	193.397.000
Russie . . .	35.091.000	29.150.000
Perse . . .	21.154.000	16.672.000
Indes néerland. .	16.000.000	16.958.000
Roumanie . . .	9.817.000	8.368.000
Indes . . .	7.980.000	8.000.000
Pérou . . .	5.382.000	3.669.000
Pologne. . .	5.110.000	5 167.000
Autres pays. . .	14.802.000	11.549.000
Total. . .	851.590.000	765.113.000

Le pourcentage appartenant aux Etats-Unis dans la production mondiale a donc passé de 61,9 à 64,7 %; les productions américaine et mexicaine réunies représentent 86 % de la production totale.

La consommation de la gazoline aux Etats-Unis est de 20.000.000 de mètres cubes ou 101.343.000 de barils et leur exportation ne s'élève qu'à 1/6 de la production totale du pays; ces chiffres s'expliquent par le nombre énorme d'automobiles en circulation, qui a passé de 700.000 en 1911 à 8,5 millions en 1921, sans compter 425.000 tracteurs et 200.000 bateaux à moteur.

Pendant que le nombre des autos croissait de 2.600 % la production de pétrole brut n'avait fait que doubler et celle de la gazoline s'élevait de 800 %.

Cette surproduction de la gazoline par rapport à la quantité de pétrole brut a pu être assurée :

1° en tranchant plus profondément, à la distillation, dans la fraction d'huile lampante; en 1915 une bonne essence d'auto n'était distillée que jusque 150° et la limite d'ébullition des produits plus lourds entraînés ne dépassait

pas 175-185°; actuellement la fraction est recueillie jusque 200° et l'entraînement atteint les produits lourds bouillant jusque 230°, température limite extrême pour une carburation encore passable en moteur léger;

2° par le cracking, spécialement d'après le procédé Burton, par surchauffe sous une pression de 20 atmosphères, la détente des gaz ne se produisant qu'après condensation des produits légers refroidis, obtenus à partir des résidus de distillation du pétrole. Ce procédé a permis à la Standard Oil Indiana de doubler son rendement en gazoline;

3° par l'extraction des hydrocarbures liquides des gaz naturels, par compression et détente; ce procédé donne de 40 à 100 litres de gazoline légère par 100 mètres cubes de gaz. En 1920 plus de 650 usines avaient extrait ainsi 1.664.540 mètres cubes, soit environ 1.165.178 tonnes.

Devant le développement croissant de la traction automobile dans le monde entier, (spécialement pour les poids lourds) et celui de l'utilisation du mazout pour le chauffage des chaudières marines, le problème du ravitaillement futur de notre pays en huiles combustibles se pose avec une acuité particulière et nous devons nous demander avec angoisse ce que deviendront nos industries mécaniques si un succédané nouveau du pétrole n'est pas trouvé à bref délai.

Le carburant nouveau, succédané du pétrole. — Des études très sérieuses ont déjà été entreprises aux Etats-Unis et en France sur l'utilisation possible de l'alcool comme carburant nouveau.

L'alcool présente de grands désavantages en comparaison de l'essence de pétrole;

son pouvoir calorifique notablement plus faible que celui de l'essence (66 %), sa chaleur latente de vaporisation très

grande et sa faible tension de vapeur, son insolubilité dans l'essence de pétrole sous la forme d'alcool industriel à 95° et sa miscibilité avec l'eau qui constitue toujours un danger dans l'entreposage des grandes masses.

La source principale de l'alcool est trouvée dans la fermentation des mélasses résiduelles de la fabrication du sucre et des jus sucrés obtenus par saccharification de l'amidon ; les solutions bi-sulfitées de la fabrication des pâtes de bois, ou l'hydrolyse du bois par l'action d'acides concentrés en donnant également des quantités importantes.

Les anciens procédés d'hydrolyse du bois ne donnaient que 92 litres environ par tonne de bois à 50 % de cellulose ; le procédé plus moderne Prodor, utilisé en France, pourrait en donner jusque 250 litres (2). Mais si ce dernier procédé, travaillant à l'acide chlorhydrique concentré, était généralisé, on peut se figurer le tonnage fantastique de bois sec qui serait nécessaire et qui s'élèverait à 150 millions de tonnes pour couvrir les besoins des Etats-Unis seulement ; il faudrait aussi une masse telle d'acide et d'alcali qu'elle excluerait toute possibilité de généralisation industrielle. La méthode par saccharification échouerait devant des difficultés analogues puisqu'elle absorberait toute la production de blé américaine pour produire une quantité d'alcool thermiquement équivalente à la consommation de gazoline des Etats-Unis.

Actuellement ce pays est encore loin d'une pareille production puisque sa fabrication d'alcool (372 millions de litres) ne représente que 2 % de sa consommation en carburants (3).

La situation de l'alcool est plus favorable en France puisque ce pays, grâce à ses industries vinicoles, peut déjà couvrir 10 % de ses besoins en carburant, qui s'élèvent actuellement à 650.000 tonnes.

Comme la production française d'alcool s'élevait, avant la guerre, à 3.000.000 Htl, il serait possible d'élever à 20 et 30 % la participation de l'alcool dans la composition du carburant national.

L'alcool commercial à 95° ne peut être mélangé qu'au benzol et ce mélange à 50 % constitue déjà, depuis 1907, le combustible utilisé par les sociétés des omnibus parisiens et londoniens.

La fabrication industrielle de l'alcool absolu, réalisée récemment par la méthode de M. Loriette (4), par déshydratation de l'alcool en vapeur en marche continue, permettra de mélanger l'alcool à l'essence de pétrole progressivement suivant les quantités d'alcool disponibles.

La Belgique ne dispose pas d'une industrie vinicole et sa production d'alcool ne pourra dépendre que de celle du sucre, comme sous-produit du traitement des mélasses ; elle ne pourra donc espérer une grande extension du pourcentage d'alcool dans son carburant national : 1° parce que sa production en mélasses reste sensiblement constante, en équilibre avec l'importance de celle de la betterave ; 2° parce qu'elle dépend déjà pour plus des 4/5, de l'importation des céréales étrangères pour son alimentation et que la dépréciation de son change doit tendre à réduire celle-ci au minimum ; son industrie de la production industrielle de l'alcool à partir des matières amylacées ne pourra donc se développer, car il serait économiquement illogique d'importer du maïs ou de l'orge à 60-65 % d'amidon, qui ne donne lui-même que la moitié environ de son poids d'alcool, plutôt que les benzines de pétrole, qui coûtent relativement le même prix que la céréale brute elle-même.

Comme la production belge actuelle d'alcool trouve tout entière son emploi, soit comme alcool de bouche, soit dans les industries de la soie artificielle, du vernis... etc., il ne peut être question de compter sur elle pour le carbu-

rant national, à moins que l'on en vienne à prendre la décision énergique de la suppression radicale de l'alcool de bouche comme aux Etats-Unis.

Nous nous trouvons donc dans l'obligation de chercher une autre source de carburant, qui ne pourra être trouvée que dans nos charbons gras par application des deux méthodes toutes récentes : l'hydrogénation à haute pression selon les procédés Bergius et la distillation du charbon à basse température.

Nous considérons donc la possibilité d'un carburant national de l'avenir comme un sous-produit naturel de nos trois grandes industries nationales : l'industrie agricole, qui pourra nous donner un pourcentage plus ou moins grand d'alcool; l'industrie métallurgique qui pourra nous céder l'excédent des benzols de récupération de la fabrication du coke, enfin l'industrie charbonnière qui nous permettra d'obtenir des goudrons, riches en paraffines, comme sous produit de la distillation préliminaire des charbons gras utilisés, soit dans les foyers des grandes centrales de force, soit dans les gazogènes des usines à gaz et des aciéries.

Un carburant vraiment national devra refléter dans sa composition les proportions de grandeur relative de chacune de ces industries. Nous croyons qu'il en sera de même dans l'avenir pour la France, puisqu'elle est appelée à devenir une des plus grands producteurs métallurgiques du monde, en raison de ses énormes gisements de minerais de fer.

L'Allemagne a résolu le problème d'une manière analogue pendant la guerre puisque son « Reichskraftstoff » se composait de benzines provenant de la distillation des lignites, d'alcool et de tétraline obtenue par hydrogénation catalytique de la naphthaline tombant comme sous-produit important de la rectification des goudrons de fours à coke,

dont les huiles lourdes étaient utilisées comme combustible pour moteurs Diesel.

La réaction d'hydrogénation de Bergius permettra la transformation intégrale des goudrons — goudron de coke ou pré-goudron de houille — en produits légers; appliquée aux charbons gras eux mêmes elle permettra dans l'avenir leur transformation directe en huiles pour moteurs.

En attendant, elle pourra être appliquée avec succès aux huiles lourdes de pétrole dont il est fait actuellement une débauche insensée comme huile de chauffage direct pour chaudières; le mazout et tous les résidus lourds de goudrons seront des matières premières à bon marché pour l'hydrogénation à haute pression et nous donneront, moyennant une exportation d'or plus faible, une quantité équivalente d'essences légères de valeur notablement plus élevée, jusqu'à ce que l'évolution industrielle qui se prépare permette de mettre sur le marché suffisamment de pré-goudron et que l'hydrogénation directe des charbons gras ait été mise techniquement au point.

La solution de ce problème vital ne sera donc réalisée qu'après un labeur de plusieurs années, mais elle devra l'être par notre génération; nous nous trouvons dans le même état d'anxiété collective qu'il y a une trentaine d'années, lorsque se posait le problème de l'azote devant l'échéance menaçante de l'épuisement des gisements de nitrate du Chili.

Il n'a pas fallu trente ans pour que la question de l'azote fût résolue : la quantité d'azote fixée sous forme de nitrate ou d'ammoniaque par l'Allemagne seule dépasse déjà actuellement toute la production du Chili de 1913.

Avant d'exposer les résultats de l'examen des charbons belges que nous avons soumis à ces nouvelles méthodes d'investigation, nous croyons utile de décrire celles-ci succinctement d'après les publications les plus importantes.

Nous envisagerons successivement l'extraction des charbons par dissolvants volatils, la distillation à basse température, la technique moderne d'analyse des charbons et les applications industrielles.

I. Extraction du charbon par dissolvants.

La composition chimique de la substance du charbon est une énigme qui n'est résolue jusqu'à présent que pour une très faible part, malgré le travail acharné auquel se sont livrés un grand nombre d'expérimentateurs. Elle présente un grand intérêt aussi bien pour la connaissance de la formation géologique des charbons que pour la recherche de composés qui auraient pu servir de matière première nouvelle dans l'industrie et dont la réserve aurait été pratiquement inépuisable; la cokéfaction en cornue et l'étude de ses sous-produits semble, en effet, avoir atteint la limite de ce qu'elle peut nous donner, l'industrie des colorants et des produits synthétiques est déjà tellement perfectionnée qu'elle semble ne plus devoir évoluer beaucoup dans l'avenir; sa matière première, le goudron de cornue, est connue à fond, mais elle ne représente qu'un produit de transformation de celle qui préexiste dans le charbon et qui lui a donné naissance par pyrogénéation. S'il était possible de saisir la matière initiale, de l'isoler par extraction au moyen de dissolvants volatils, la seule méthode qui pût être appliquée rationnellement, elle donnerait des corps dont la connaissance créerait peut-être une orientation toute nouvelle pour notre industrie chimique.

Mais ce problème n'est pas encore résolu parce que les mélanges obtenus se sont montrés extrêmement complexes et que le travail d'extraction est extrêmement difficile.

Les premiers essais entrepris par les chimistes anglais Baker, Bedson, Harker n'ont pu donner que de simples

résultats numériques exprimant le pourcentage global de la matière soluble, sans aucune indication quant à la nature des substances extraites, parce qu'ils se sont limités à des quantités de charbon beaucoup trop faibles pour que l'extrait obtenu ait permis une étude qualitative spéciale; cette étude est, en effet, hérissée de telles difficultés que seul un laboratoire pourvu de moyens matériels puissants et de main-d'œuvre scientifique abondante pouvait l'entreprendre. Si Pictet et Hofmann ont pu isoler et caractériser certains des composés qui constituent ces mélanges extrêmement complexes c'est parce qu'ils ont pu entreprendre, avec un outillage industriel, le traitement de plusieurs tonnes de charbon sélectionné.

Nous donnons ci-dessous une synthèse des travaux principaux parus sur cette question.

Les dissolvants les plus utilisés sont le benzol et la pyridine.

1° *La Pyridine* est un dissolvant extrêmement énergique qui dissout facilement la plupart des composés organiques qui résistent à l'action des autres dissolvants. Elle a été utilisée pour la première fois par Baker (5) qui opérait dans un appareil du type classique de Soxhlet sur 250 grs de charbon bitumineux du comté de Durham; les solutions obtenues sont vert-fluorescentes; distillées elles laissent un résidu dont on ne peut enlever la pyridine retenue que par lavage à l'acide chlorhydrique.

La quantité d'extrait obtenue s'élevait à 20,4 % du charbon.

Les analyses élémentaires portant comparativement sur l'extrait et sur le charbon primitif ne montrent pas grande différence dans les chiffres obtenus pour le soufre, l'azote, le carbone et l'hydrogène.

Le chiffre d'azote prouve que le dissolvant est absorbé énergiquement, sans doute à cause de son affinité bien

connue pour les molécules de fonction différente de la sienne, avec lesquelles il tend à former des combinaisons moléculaires complexes.

Bedson (6) a repris la méthode et l'applique à l'étude des charbons à gaz. Il constate un certain rapport de quantité entre le chiffre d'extrait et celui des matières volatiles du charbon.

Les échantillons tamisés, mélangés avec du sable pour faciliter l'extraction, sont extraits pendant plusieurs heures à la pyridine bouillante jusqu'à ce que le liquide s'écoule incolore; le résidu est séché dans le vide.

Le rapport de l'extrait aux matières volatiles et au rendement en gaz, calculé après défalcation des cendres, nous est donné pour une série de charbons à gaz anglais, dans le tableau suivant :

Charb. à gaz	Cendres	Matières volatiles	Extrait à la pyridine	Rendement en gaz
1	4,43	35,69	33,86	11,381 pieds cubes à la tonne.
2	3,83	34,60	34,93	11,392
3	8,28	34,78	26,80	11,646
4	5,25	33,47	24,08	11,108
5	7,56	36,39	32,42	10,913
6	7,75	33,48	24,43	10,730

Tout en indiquant une certaine concordance entre le rendement des matières volatiles et la quantité d'extrait obtenue, ce tableau montre qu'on ne peut encore comparer cette dernière donnée au rendement en gaz.

Le rapport est encore moins évident si on compare les charbons à gaz aux cannel-coals :

	Extrait	Volatiles	Carbone fixe	Cendres
Cannel. . . .	6,95	49,62	39,83	10,53
Blaydon burn. .	8,31	37,43	56,28	5,91
Canadian . . .	26,05	49,90	49,32	0,78
Barnsley . . .	28,90	34,37	63,52	2,11

Le rendement en extrait des Cannels est notablement inférieur à la moyenne des charbons à gaz; de plus il est très irrégulier et il serait permis d'en conclure que la composition de ces deux classes de charbon est mal délimitée, ou bien que l'essai à la pyridine, tel qu'il est pratiqué par Bedson, n'est pas concluant, ou bien encore que la constitution chimique des charbons à gaz et des cannels est complètement différente, puisque la matière bitumineuse destructible par la chaleur est notablement moins soluble dans le second cas.

Il nous semble que le cannel Barnsley devrait rentrer plutôt dans la série des charbons à gaz à cause de son rendement plus faible en matières volatiles et que, pour la même raison, le Blaydon burn est plutôt intermédiaire entre les deux classes de charbons; les exemples choisis ne sont donc pas concluants. D'autre part nous ne pouvons pas attacher une valeur absolue aux chiffres d'extrait, ceux-ci dépendant avant tout de la température à laquelle se fait l'extraction et qui ne nous est pas donnée clairement par l'auteur; l'action dissolvante de la pyridine est précédée d'une action dépolymérisante des matières extractives, d'autant plus profonde que la température est plus élevée et variable suivant l'origine des charbons, puisque le cannel anglais et le canadien, qui donnent tous deux la même quantité de matières volatiles, présentent des écarts notables dans le rendement en extrait.

Bedson a essayé de pousser l'étude de l'extrait plus avant en essayant sur lui l'action d'autres dissolvants pour le scinder en ses éléments, mais les nouvelles fractions solubles obtenues par le benzol et le chloroforme sont en quantité trop faible pour en permettre un examen comparatif approfondi; il observe aussi que l'extraction des matières solubles a enlevé au charbon tout pouvoir cokéfiant.

Harger (7) a confirmé ce travail dans ses grandes lignes, mais au lieu d'opérer à la température d'ébullition de la pyridine (116°) il opère à une température sensiblement plus élevée en autoclave et observe une augmentation notable d'extrait; un cannel coal ne donnant que 20,4 % à 116° en donne 40,5 % à 160°, soit le double de la quantité primitive.

On ne peut donc plus avoir une entière confiance dans les chiffres fournis par Bedson pour ses deux séries de charbons et il est serait très intéressant de voir reprendre ce travail systématiquement en déterminant la limite d'extraction des différentes classes de charbons gras à la pyridine, à des températures encore plus élevées, en autoclave et d'en faire éventuellement une méthode de recherche analytique.

Un Arley-Coal extrait successivement au chloroforme et à la pyridine a donné :

- 1° Au chloroforme bouillant 3,9 % d'extrait du charbon initial;
 - 2° A la pyridine à 116° 18,1 % d'extrait du charbon initial;
 - 3° A la pyridine à 160° 9,2 % 1^{re} extraction de 34 heures
 » 160° 1,3 % 2^{me} » 24 »
 - 4° Résidu — charbon insoluble 67,5 %.
- Le total extrait se monte donc à 32,5 %,

Cet extrait abandonne une partie soluble au chloroforme et au benzol; l'extrait 18,1 % obtenu à 116° contient 6,7 % (du charbon) soluble en chloroforme et à ajouter aux 3,9 % obtenus directement.

Toutes les fractions de l'extrait donnent des pourcentages presque constants de soufre, azote, carbone et hydrogène; l'azote provient en grande partie de la pyridine retenue avec énergie et cette circonstance ne permet pas de suivre le partage des matières azotées organiques du charbon dans les produits de l'extraction. La substance extraite s'enrichit en hydrogène et s'appauvrit légèrement en carbone et en oxygène; de ce que la composition du charbon insoluble se rapproche sensiblement de celle du mélange soluble on peut conclure que ce résidu est encore une matière organique de composition complexe et non, comme on serait tenté de le croire, du carbone élémentaire; il est même improbable qu'il en contienne quelque peu.

Il se compose de 5,14 % hydrogène, 1,42 % soufre, 14,26 % oxygène, 77,32 % carbone; soumis à la distillation sèche à température élevée il donne de grandes quantités de gaz et un coke pulvérulent.

Le pouvoir cokéfiant lui a été enlevé en même temps que ses matières solubles.

D'autres dissolvants, analogues à pyridine, ont été proposés par L. Vignon (8). Ce sont l'aniline bouillant à 182° et la chinoline bouillant à 232°; leur capacité d'extraction est comparable à celle de la pyridine et lui est même supérieure, sans doute à cause de la température plus élevée à laquelle on opère à leur point d'ébullition.

Un charbon de Montranbert (Loire) a donné à l'aniline 23,4 %, à la chinoline 47,3 % d'extrait; ce pourcentage élevé de matière soluble rendrait l'emploi de ce dernier dissolvant intéressant mais son prix est un obstacle sérieux à son emploi en grande quantité.

2° Le *benzol* a été utilisé comme dissolvant par A. Pictet et par Fr. Fischer parce que son emploi est plus commode en grande quantité.

Le *benzol* a été choisi de préférence à la pyridine parce que ces savants attribuaient à celle-ci une certaine action chimique sur les composés du charbon dont la grande action dissolvante n'était que la conséquence et parce qu'ils supposaient que les extraits ne contenaient plus les composés dans le même état que leur état naturel dans le charbon.

Cette opinion était rendue vraisemblable par la simple comparaison des rendements obtenus avec les deux dissolvants et par la solubilité d'une grande partie de l'extrait pyridique dans le *benzol* lui-même ; elle paraît cependant exagérée si l'on se rend compte que les composés naturels du charbon sont en grande partie d'origine hydroaromatique ou terpénique et possèdent la propriété de se polymériser à l'état de complexes par l'influence de leurs valences partielles libres. Le pouvoir dissolvant très élevé de la pyridine peut être attribué à son grand pouvoir absorbant pour les molécules unitaires simples qu'il libère à température élevée de leurs produits de polymérisation.

L'extrait pyridique permet donc encore, malgré cette action secondaire, de se rendre compte de la nature des composés dissous et cette action est assez heureuse si elle est vraie et nous permet de voir plus profondément dans la nature chimique du charbon.

Le *benzol* présente un grand désavantage : son pouvoir extractif est presque nul à température ordinaire (0,1 %) et à peine plus grand à l'ébullition (0,25 %), et les résultats de Pictet, si intéressants qu'ils soient, perdent de leur importance si l'on considère que les 998 millièmes échappent à l'examen ; ses recherches ont permis néanmoins de retrouver la première substance bien définie dans le charbon

et ce résultat est déjà d'une importance considérable au point de vue géochimique.

A. Pictet (9) a pu opérer à une échelle industrielle en épuisant 250 kilogrammes de charbon de Montrambert (Loire) au moyen du *benzol* bouillant dans un appareil à extraction d'usine ; il a obtenu ainsi 244 grammes d'extrait huileux brun distillant de 110° à 265° et laissant un résidu résinifié. Le distillat absorbe l'oxygène de l'air comme le feraient des hydrocarbures hydroaromatiques qui doivent être purifiés par ébullition en présence de sodium métallique.

Toutes les fractions ont même composition 90,54 % de carbone de 9,46 % d'hydrogène, répondant à la formule $C_{13}H_{16}$; le poids moléculaire croît d'une fraction à l'autre jusqu'à une limite correspondant au double de celui de la fraction initiale. Cette polymérisation se laisse reproduire à volonté en soumettant la première fraction, correspondant à la molécule la plus simple, à une ébullition prolongée, elle se transforme petit-à-petit en molécule double en augmentant notablement son point d'ébullition de 270 à 305° après 4 heures.

Les vapeurs de ce corps passant dans un tube surchauffé se décomposent en donnant un corps solide volatil, caractérisé comme fluorène et de l'hydrogène. Soumis à l'action du brome il donne du bromofluorène et par l'acide nitrique du nitrofluorène. Ces réactions le caractérisent suffisamment comme un dérivé hydroaromatique du fluorène, l'hexahydrofluorène, qui est donc le premier composé organique défini, extrait du charbon.

Mais nous ne pouvons oublier qu'il ne représente qu'une fraction infime de sa substance.

Dans un deuxième travail, beaucoup plus étendu, Pictet relate le résultat de l'extraction de 5 1/2 tonnes d'un charbon de la Sarre qui lui donna 13,3 kilogr. d'extrait benzoïque, soit 0,25 %.

Cet extrait est scindé, par traitement à l'éther de pétrole, en 2,7 kilogr. d'une poudre brune insoluble et 10,6 kilogr. d'un liquide mobile contenant 0,5 % de bases, 2 % de composés oxygénés. Le quart du produit restant était constitué par des hydrocarbures non saturés et les autres 3/4 par des hydrocarbures saturés.

Les hydrocarbures non saturés comprennent les dérivés dihydrogénés du toluène, du métaxylène, du mésitylène, du préhnitol et du fluorène.

Les hydrocarbures saturés contiennent des naphthènes $C_8 H_{16}$, $C_9 H_{18}$, $C_{10} H_{20}$, $C_{11} H_{22}$, $C_{12} H_{24}$, $C_{13} H_{26}$, et le composé solide fondant à 63° , $C_{30} H_{60}$ appelé le mélène, identique à celui qui a été retiré par Brodie de la cire d'abeilles.

Le professeur Fischer, directeur de l'institut pour l'étude du charbon de Mülheim, a essayé d'améliorer le rendement de l'extraction au benzol en opérant à une température voisine du point de décomposition de la matière organique du charbon, à 270° ; mais la tension de vapeur très élevée du benzol (55 atmosphères) l'a empêché de tirer profit de l'augmentation notable du rendement qu'il a pu observer ainsi parce qu'il en était réduit à opérer sur de très petites quantités, dans des autoclaves d'un petit volume, mais très résistantes.

Les charbons donnent ainsi, après quatre extractions successives, un rendement global de 6 1/2 %; le cannel coal donne 4 % et le lignite de Riebeck 25 %.

Un chauffage préalable à 270° du charbon destiné à l'extraction, a donné des résultats analogues si le charbon est extrait ensuite au benzol bouillant, sous pression ordinaire; ce chauffage a évidemment pour effet de dépolymériser les hydrocarbures complexes et de désagréger les combinaisons d'addition moléculaire.

La méthode d'extraction au benzol a été féconde en résultats dans l'examen de la très faible fraction du char-

bon qu'elle a permis d'explorer; il semble qu'elle a donné, entre les mains habiles de ces deux brillants expérimentateurs, tout le rendement qu'elle pouvait donner; c'est pourquoi le professeur F. Hofmann a choisi la pyridine pour ses nouvelles tentatives d'extraction entreprises sur de grosses masses de charbon dans le nouvel institut pour l'étude du charbon fondé récemment à Breslau (10).

Il l'a choisie en raison du fort pourcentage de matière soluble qu'elle parvient à extraire, atteignant presque la moitié de la masse des charbons les plus bitumineux et parce qu'il ne partageait pas les préventions des premiers expérimentateurs anglais et de F. Fischer au sujet de l'action chimique qu'elle aurait pu exercer sur la matière dissoute; cette action ne pouvait d'ailleurs aucunement diminuer l'intérêt capital qu'il y avait à isoler en solution les produits qui par leur polymérisation constituaient la matière bitumineuse du charbon.

L'extraction fut réalisée dans un appareil industriel comprenant deux extracteurs à double-fond criblé reliés à un appareil-distillatoire sous pression réduite, un réfrigérant et un réservoir.

Le charbon séché au préalable est traité d'abord à froid par fractions de 20 kilogrammes avec 70 kilogrammes de pyridine commerciale soigneusement déshydratée; après un contact prolongé on laisse filtrer la solution vers la cornue et on lave plusieurs fois le résidu.

L'extraction est reprise à chaud dans le même extracteur à la température de $80-90^\circ$ grâce aux double-parois dont il est muni et qui permettent une circulation intérieure d'eau chaude ou de vapeur.

Le résidu retient au moins son poids de liquide: une grande partie en est extraite par distillation sous pression réduite dans l'extracteur même, le restant est éliminé et

recupéré en lavant le résidu retiré des extracteurs au moyen d'acide chlorhydrique chaud. Cette opération est très pénible et exige le port du masque anti-gaz à cause de la toxicité des vapeurs.

500 kilogrammes de charbon sélectionné de Rybnik-mine Emma ont été travaillés en douze fractions avec plus de 1,000 kilogrammes de pyridine et fournirent 51,63 kilogrammes d'extract se partageant en 14,88 kilogrammes d'extract obtenu à froid et 36,58 kilogrammes obtenus à chaud, soit au total 10 % environ du poids du charbon.

Il eut été possible d'en obtenir davantage, mais l'auteur a préféré écourter l'opération laborieuse et pénible aux dépens du rendement parce qu'il était obligé de tenir compte de son prix de revient.

Le charbon foisonne fortement dès qu'il est mis en contact avec la pyridine et triple environ son volume; en même temps il perd son brillant et s'effeuille et les morceaux, qui ont gardé leur forme primitive, s'effondrent au moindre choc en poudre fine, quelle que soit leur dimension; ils absorbent plus que leur poids de pyridine, même en ne plongeant que par un bout dans le liquide et retiennent celui-ci avec une grande énergie.

Les extraits furent épuisés d'abord à l'éther, qui devient vert fluorescent en entraînant 22 % en solution et laissant le reste insoluble sous forme d'une poudre brune dont l'examen est réservé; la solution étherée est agitée avec un acide qui lui enlève les bases entraînées et celles provenant du charbon lui-même, ensuite avec une solution alcaline qui lui enlève les composés à fonction acide et les phénols.

L'action de l'acide provoque une formation abondante d'un corps insoluble gélatineux dont la séparation est laborieuse.

Les phénols sont régénérés de leur solution alcaline par neutralisation au moyen d'un acide et précipitent sous forme de masses plastiques fortement colorées qui deviennent pulvérulentes et sèches par dessiccation; leur rendement atteint 0,25 % du charbon extrait.

La solution étherée ainsi privée de bases et de phénols est évaporée et le résidu, maintenant de consistance huileuse, est soumis à une première distillation fractionnée dans le vide de 1 millimètre de mercure; il obtient :

jusque 100°	105 gr.
de 100 — 150°	513 —
150 — 200°	669 — cristallise par refroid.
200 — 250°	1018 — devient solide à froid.
250 — 290°	663 — cristallise par refroid.

Distillat. total 2960 gr.

Résidu, solide vitreux 3453 gr.

Perte 81 gr.

Il faut y ajouter 463 grammes du composé insoluble formé par l'action de l'acide et 1014 grammes de phénols solides.

Tous ces chiffres se rapportent à l'extract total fourni par 500 kilogrammes de charbon. Les fractions ci-dessus — 100°, 100 — 150°, 150 — 200° et 200 — 250° — dont l'analyse démontre qu'elles ne contiennent que des hydrocarbures, sont soumises à de nouveaux fractionnements, d'abord de 10 en 10°, puis de 5° en 5°; les fractions définitives, du moins celles qui ne cristallisent pas à basse température, sont soumises au traitement à l'anhydride sulfureux liquide, suivant la méthode d'Edeleanu appliquée à l'épuration des pétroles, afin de les scinder en composés saturés et non saturés; on obtient ainsi un dédoublement de chaque fraction dans le rapport de 2 pour les saturés à 5 pour les non-saturés.

Les fractions principales distillées sur du sodium métallique correspondent pour les hydrocarbures saturés : à $C_{11}H_{20}$, $C_{13}H_{24}$, $C_{14}H_{26}$, $C_{15}H_{28}$, $C_{16}H_{30}$, qui peuvent être des dérivés complètement hydrogénés de la naphthaline ;

pour les hydrocarbures non saturés à C_8H_{12} et les homologues à 9 jusque 14 atomes de carbone correspondant aux formules-types C_nH_{2n-4} , C_nH_{2n-6} et C_nH_{2n-8} .

La fraction des huiles extraites par l'éther des constituants du charbon solubles dans la pyridine, bouillant au dessus de 300° sous la pression ordinaire, contient aussi des hydrocarbures saturés et non saturés.

Dissoute dans l'acétone et la solution refroidie à très basse température, elle laisse cristalliser des paraffines solides ; les huiles déparaffinées sont scindées en corps saturés et non saturés par des traitements répétés à l'anhydride sulfureux liquide et à l'alcool méthylique qui ne dissolvent que les hydrocarbures non saturés.

Hofmann obtient ainsi 0,2 % de l'extrait total sous forme de paraffines solides, soit 0,02 % du poids du charbon, comprenant une série continue d'homologues bouillant de 185 à 255° sous une pression de 2 mm. Hg, dont $C_{21}H_{44}$, $C_{22}H_{46}$, $C_{23}H_{48}$, $C_{24}H_{50}$, $C_{25}H_{52}$, $C_{26}H_{54}$ et $C_{27}H_{56}$, mais non le Mélène $C_{30}H_{60}$ découvert par A. Pictet dans l'extrait du charbon de Montrambert.

Les constituants saturés des huiles comprenaient $C_{17}H_{30}$, $C_{17}H_{28}$, $C_{18}H_{28}$, $C_{18}H_{30}$, $C_{19}H_{30}$, $C_{22}H_{34}$, $C_{22}H_{36}$, $C_{23}H_{36}$, $C_{24}H_{40}$, appartenant aux séries C_nH_{2n-4} à C_nH_{2n-8} . Leur poids moléculaire croît régulièrement de 232 à 332 ; ils sont doués de fluorescence rouge-bleu, de plus en plus intense à mesure que leur point d'ébullition s'élève.

Les constituants non saturés, purifiés par ébullition sur du sodium métallique afin de leur enlever l'oxygène absorbé, présentent également une fluorescence très marquée jaune-vert.

La fraction non saturée $180-185^\circ$ (2 mm. Hg) laisse cristalliser un corps solide fondant à 206° qui a été déterminé comme méthyl-anthracène ; cette découverte présente un grand intérêt.

Il a été possible d'isoler toute une série d'hydrocarbures non saturés à 15, 16, 17, 18, 19 et 20 atomes de carbone, appartenant aux séries C_nH_{2n-10} à C_nH_{2n-16} .

Tous ces hydrocarbures comprennent des dérivés complètement ou partiellement hydrogénés de l'anthracène, du phénanthrène et des composés inconnus à plusieurs noyaux benzéniques conjugués, dont la présence dans le charbon contribue à expliquer la composition du goudron de cornue, par leur déshydrogénation à température élevée avec formation des composés aromatiques purs correspondants.

Ces conclusions sont évidemment à contrôler pour chaque fraction par des réactions d'identification, par l'analyse des picrates, leur cristallisation fractionnée, la séparation des isomères non cristallisables.

Des essais préliminaires faits par Hofmann, il résulte que certaines fractions ne sont pas homogènes, car elles ne précipitent que partiellement par l'acide picrique et laissent une huile dont l'analyse indique une composition centésimale légèrement différente.

Les nombreuses distillations fractionnées avaient cependant donné le droit de considérer ces fractions comme pures, mais il fallait tenir compte de la formation de mélanges à température d'ébullition constante, maxima ou minima, dont les constituants ne sont séparables que par la voie chimique.

La comparaison de ces résultats avec ceux de Pictet montre une certaine concordance pour certaines fractions isolées mais une discordance assez frappante pour d'autres ; les densités observées par Pictet sont notablement plus

fortes pour les hydrocarbures saturés, auxquels il attribue uniformément la structure de naphènes puisque la formule brute répond au type $C_n H_{2n}$.

Les hydrocarbures saturés de Hofmann répondent la plupart à des formules plus pauvres en hydrogène $C_n H_{2n-2}$ ou $C_n H_{2n-4}$ etc. appartenant à des dérivés complètement hydrogénés de la naphthaline et du diphenyle à chaînes latérales aliphatiques multiples ; peut être faut-il envisager les fractions élevées comme des dérivés analogues de l'anthracène et du phénanthrène.

Mais toutes ces fractions doivent être extrêmement complexes à cause de la similitude des constantes physiques des nombreux isomères de ces composés très mal connus et difficiles à caractériser.

Ce travail sera complété ultérieurement par l'étude des phénols, du résidu insoluble en éther et des corps colloïdaux formés par le traitement acide.

Influence de la température. — Le pourcentage d'extrait obtenu par la pyridine, et en général par tous les dissolvants, est très variable suivant l'origine des charbons et suivant la température à laquelle on opère ; Illingworth (11) a su expliquer ces anomalies.

Des échantillons de divers charbons, séchés dans le vide, ont été soumis à l'action de la pyridine à des températures croissantes et les extraits dosés après élimination du dissolvant en excès.

L'extrait est épuisé au chloroforme qui le partage en composés solubles et insolubles. Il existe une relation nette entre les poids de ces composés (et l'extrait total) et le rapport carbone : hydrogène du charbon.

Les chiffres d'extrait sont d'autant plus grands que ce rapport est plus petit et à partir de la valeur 17 de celui-ci ils diminuent notablement ; à partir de la valeur 20 ils deviennent presque nuls.

Certains charbons ne semblent pas obéir à cette relation mais il s'en rapprochent d'autant mieux que la température à la quelle est faite l'extraction est plus élevée et la limite de celle-ci est située à 450°.

Un charbon donne 13,88 % d'extrait à 116° — 30,20 % à 300° et 36,20 % à 450°.

Un charbon donne 13,88 % à 116° — 0,62 % à 300° et 9,24 % à 450°.

On peut en conclure que le bitume existe à des états de polymérisation plus ou moins avancée dans les différents charbons et que dans cet état il est de moins en moins soluble ; que l'action de la chaleur tend à simplifier de nouveau les molécules complexes en molécules plus simples, solubles.

Pour des charbons de rapport C : H supérieur à 21 la dépolymérisation n'est plus possible et leur degré de solubilité reste sensiblement nul, quelle que soit la température.

Tous les dissolvants ne possèdent pas cette propriété au même degré ; la pyridine, le phénol et l'aniline la possèdent à un très haut degré, c'est pourquoi leur action dissolvante est plus prononcée et quand un charbon a été dépolymérisé complètement par un chauffage prolongé à 450° en présence de n'importe quel dissolvant, le degré de solubilité devient le même, quel que soit le dissolvant.

Le phénol paraît être le meilleur aussi bien à cause de cette propriété fortement développée que parcequ'il peut être éliminé complètement de l'extrait obtenu.

II. Distillation du charbon à basse température.

Nous avons pu nous rendre compte que l'extraction du charbon au moyen de dissolvants est une opération des plus laborieuse ; son mauvais rendement, son prix de revient

excessif et la complexité des extraits obtenus qui ne peuvent être identifiés dans tous leurs détails qu'à la condition d'en posséder de grandes quantités, ont rebuté plusieurs expérimentateurs qui ont préféré utiliser une autre méthode de travail, la distillation du charbon à basse température, pouvant leur donner l'espoir de nouvelles applications industrielles plus immédiates, en même temps qu'un aperçu de la composition initiale du charbon par l'analyse de ses produits de décomposition pyrogénée primaires.

La distillation à basse température garde encore une grande importance théorique puisqu'elle donnera tous les produits volatils fournis par l'extraction pyridique ou benzolique en quantité presque illimitée et si l'analyse des goudrons parvient à y déterminer quantitativement tous les produits de décomposition des composés non volatils fortement polymérisés, elle contribuera à la détermination de leur constitution, comparativement avec les données de la méthode par extraction.

La distillation à basse température avait été pratiquée déjà en 1857 par Williams et Schorlemmer qui avaient découvert dans le goudron le pentane, l'hexane, l'heptane et l'octane, ainsi que des paraffines cristallisables; ce n'est qu'en 1906 que l'attention de l'industrie commence à être attirée de ce côté et les travaux de Börnstein sur la cokéfaction à basse température, comparativement avec la cokéfaction ordinaire, montrent que les premiers goudrons obtenus à 450° contiennent des crésols et xylénols, des bases pyridiques, des huiles légères sans benzols aromatiques, des huiles lourdes sans naphthaline ni anthracène, pas de thiophène ni de cyanures et très peu d'ammoniaque; il put en isoler 1,7 % de paraffines cristallisables.

De son côté Christie constate que le rendement en ammoniacque commence à 350°, est maximum de 5 à 700° et s'arrête à 800°, que la production du goudron se fait

entre 3 et 500° et que les gaz sont très riches en homologues supérieurs du méthane.

On doit encore citer les expériences très intéressantes qui ont été entreprises par la firme Koppers à Essen qui essaye de saisir les produits intermédiaires de la distillation en four à coke à différentes températures en aspirant les gaz distillés à diverses profondeurs dans la couche de charbon et celles de Mathias Stinnes, à Essen, qui fait distiller de grandes quantités de charbon gras (150 kilos) dans le vide en cornue distillatoire, en receillant les goudrons obtenus.

Dans ces dernières recherches le goudron atteint un rendement de 9 à 10 %, soit le triple de celui que donne la cokéfaction ordinaire, celui du gaz 100-150 m³ à la tonne, avec un pouvoir calorifique de 6.000 calories.

Les huiles légères de ce goudron sont analogues aux essences de pétrole, le brai est en petite quantité et le rendement en ammoniacque n'est que le quart du rendement ordinaire.

Les premières recherches scientifiques sérieuses ont été faites presque immédiatement avant la guerre par A. Pictet (12) à Genève et R. Vernon Wheeler en Angleterre et leurs collaborateurs; si ces savants n'ont pu pousser très loin leurs investigations sur les produits obtenus, parce que leurs moyens étaient limités matériellement et qu'ils n'ont pu distiller que de très petites quantités de charbon à la fois, du moins ont-ils pu déterminer quelques constituants des goudrons et montrer le grand intérêt que cette méthode de distillation pouvait avoir pour l'industrie en montrant quelles matières premières nouvelles pouvaient en être tirées.

Les travaux de Pictet et Ramseyer se rattachent aux premiers essais d'extraction du charbon au moyen du benzène et ont eu pour but principal de rechercher si les cons-

tituants solubles pouvaient être retrouvés dans les produits volatils; ce but n'a pu être réalisé que très imparfaitement parce que l'appareillage de fortune qu'ils avaient dû utiliser ne leur avait donné qu'une quantité minime de goudron ou pré-goudron.

Ils eurent néanmoins la chance de pouvoir y retrouver leur hydrofluorène dont il a été question plus haut.

Ils eurent cependant l'impression que la distillation, même à basse température, ne pouvait leur donner que des débris de molécules provenant de la destruction des matières bitumineuses.

Dans un travail plus complet Pictet et Bouvier, opérant sur 2-5 kilogrammes de charbon de Montrambert (Loire) jusque 450°, obtinrent 4 % de goudron; cette quantité assez minime montre que leur distillation doit avoir été très incomplète.

Les fractions du goudron lavées aux acides, ne contiennent ni naphthaline, ni anthracène, mais des corps oxygénés que l'on enlève par ébullition sur du sodium métallique sous forme de combinaisons sodées qui se forment avec dégagement d'hydrogène.

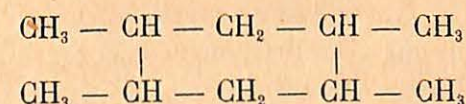
Ces combinaisons insolubles proviennent de la présence d'alcools complexes qui ont pu être caractérisés comme tels mais non identifiés à cause des très faibles quantités isolées.

Cette constatation est d'un grand intérêt et peut expliquer, si elle est confirmée, la genèse d'une grande partie des phénols qui ne préexistent pas dans le goudron.

Les hydrocarbures analysés correspondent à $C_{10}H_{20}$ et $C_{11}H_{22}$, bouillant respectivement à 173° et 190°; ils semblent identiques avec les fractions analogues retirées des pétroles du Caucase, quoique les densités de celles-ci soient un peu plus fortes et se confondent encore mieux avec les mêmes

fractions tirées par Mabery du pétrole canadien et qui possèdent les mêmes constantes physiques.

L'hydrocarbure $C_{10}H_{20}$, isolé par Pictet et Bouvier, fut soumis à des recherches plus approfondies et caractérisé comme tétraméthyl cyclohexane,



ou hexahydrodurol; le $C_{11}H_{22}$ fut identifié lui-même comme pentaméthyl cyclohexane.

Les fractions lavées à l'anhydride sulfureux liquide permirent encore d'isoler C_9H_{18} ou triméthyl cyclohexane symétrique (dérivé hydrogéné du mésitylène), enfin $C_{12}H_{24}$ et $C_{13}H_{26}$.

Les huiles lourdes, distillées dans le vide, fournissent le mélène $C_{30}H_{60}$ fusible à 62°, intéressant également, parce qu'il fut retrouvé déjà par Pictet dans l'extract benzolique, qu'il fut trouvé également dans les paraffines du pétrole de Galicie et les produits de distillation sèche de la cire d'abeilles par Brodie.

Tous ces hydrocarbures constituent donc des traits d'union entre les constituants du charbon et ceux des pétroles.

Pictet et Bouvier ont pu prouver également que le pré-goudron est bien le produit initial du goudron de cornue, car soumis à la pyrogénéation dans des tubes chauffés à 8-900°, il se transforme en goudron de cornue aromatique, semblable à celui des cornues à gaz.

Cette constatation affaiblit la théorie de Berthelot sur la formation des hydrocarbures aromatiques basée sur la polymérisation de l'acétylène sans toutefois en exclure la possibilité, puisque celle-ci a été démontrée tout récemment dans une suite de beaux travaux de Meyer (13) qui

établit même la possibilité de la fabrication industrielle du goudron aromatique uniquement à partir de l'acétylène.

Dans une série de communications faites à la Société chimique de Londres R. Vernon Wheeler (14) nous présente un des travaux les plus complets sur la distillation du charbon parce qu'il envisage non seulement l'analyse du goudron et du coke résiduel, mais encore celle des gaz distillés à différentes températures.

Ce travail avait pour but la recherche des causes qui facilitaient l'explosion des poussières dans la mine.

Dans une première communication, Wheeler avait établi rigoureusement le débit des divers constituants du gaz de houille à des températures croissant de 450 à 1100°.

Jusque 500° le débit de chaque constituant est très faible et ne représente que 10 % du volume total.

Le total du gaz dégagé croît suivant la courbe.

Température	450°	500°	600°	700°	800°	900°	1.000°	1.100°
Volume	12	30	99	124	218	268	305	327

pour un gramme de charbon Silkstone bitumineux; on voit que le dégagement se ralentit entre 600 et 700°, il devient ensuite très rapide et abondant jusque 800° indiquant la décomposition très tardive d'une matière organique qui avait résisté jusque là.

En analysant les gaz entre chaque limite de température il put observer l'augmentation prédominante de l'hydrogène; le méthane croît plus lentement jusque 800° puis reste sensiblement constant, de même que l'éthane; quant aux autres gaz leur débit croît relativement faiblement.

La distillation du charbon marque donc deux zones caractéristiques, de 300 à 450° pour la formation du goudron et vers 700° environ pour la plus grande production du gaz et cette dernière zone est très caractéristique pour

l'hydrogène, l'oxyde de carbone et le méthane dans la distillation du cannel, du semi-bitumineux et de l'antracite.

La distillation du charbon n'a pu être faite, pour l'obtention du goudron, que sur des quantités de 1 kilogr. à la fois, en ballon de verre chauffé en four électrique; le chauffage a été prolongé dans chaque zone de température aussi longtemps que des gaz se dégagent et ceux-ci étaient aspirés sous un vide de 1^{mm} au moyen d'une pompe automatique et recueillis.

L'opération a duré 16 jours.

Jusque 107° Wheeler recueille 34 cent³ pour 100 gr. de charbon (Silkstone), contenant 7 % Co₂, des traces de H₂ et 85 % d'hydrocarbures paraffiniques;

de 107 à 200° il recueille 65 cent³, avec 81 % de paraffines, 3 % d'oléfines dont 1 % d'éthylène, des traces de H₂ et Co et 9 % Co₂.

La composition des gaz dégagés est sensiblement constante; il semble qu'ils étaient simplement occlus par la substance absorbante du charbon, et remis en liberté par l'action de la chaleur.

En continuant le chauffage il n'observe plus aucun dégagement jusque 270°; cette zone de température 200-270° est donc une zone de stabilité relative de la matière organique du charbon et si même les hydrocarbures obtenus par extraction pyridique et bouillant de 100 à 270° ne se dégagent pas par distillation c'est qu'ils sont eux-mêmes retenus énergiquement par absorption dans la matière bitumineuse.

De 270 à 300° le dégagement reprend et donne 59 cent³ avec 19 % de paraffines 13 % H₂, 10 % CO, 19 % d'hydrocarbures non saturés, 35,5 % H₂S + CO₂ et 1 % d'éthylène.

Nous remarquons une différence de composition très nette qui marque le début d'une décomposition; du butane peut être condensé à -70° .

De 300 à 350° le débit de gaz est de 1 litre pour 100 gr. de charbon et de 350 à 400° il est de 5 litres.

La composition des gaz est :

	à 350°	à 400°
Paraffines	37,22 %	46,5 %
Hydrogène	15,35	39,0
Oxyde de carbone . .	3,4	3,4
Non saturés	17,9	6,15
CO ₂	21	2,85
H ₂	1,7	0,7

On remarque que les paraffines augmentent de nouveau, sans doute par arrachement des chaînes latérales, de même que l'hydrogène, que les non-saturés diminuent et que l'anhydride carbonique tombe brusquement, ce qui semblerait indiquer que des acides organiques sont décomposés vers 350° déjà.

Le mélange des gaz sépare à -70° des hydrocarbures liquides bouillant de 35 à 125° et contenant 40 % de non saturés, le restant étant un mélange de naphthènes et de paraffines de C₅ H₁₂ à C₈ H₁₈. Les non saturés n'ont pas été examinés.

Les huiles recueillies dans les condenseurs sont partagées en fractions et lavées à la soude et à l'acide; elles contiennent des hydrocarbures à odeur désagréable, un mélange de phénols et des naphthènes.

La recherche des hydrocarbures lourds aromatiques a été effectuée au moyen d'acide picrique qui a donné dans les fractions élevées de faibles précipitations cristallines dont on a pu isoler une diméthyl naphthaline.

Les goudrons obtenus à 350° sont identiques comme composition à ceux que l'on obtient à 430° ; les proportions respectives des composés éthyléniques, naphthéniques, paraffiniques ou phénoliques y étant les mêmes.

R. V. Wheeler, comparant les données de l'extraction par dissolvants et celle de la distillation, donne une théorie séduisante de la composition et de l'origine du charbon.

Il suppose que la matière la plus riche en goudron est la matière bitumineuse, qui a pour origine les résines végétales; c'est aussi celle qui se laisse extraire avec le plus de facilité par les dissolvants, qui est donc la plus soluble.

Le produit insoluble dans la pyridine, la substance résiduelle du charbon, proviendrait plutôt des substances humiques qui sont les produits de transformation de la cellulose. Nous avons vu de plus, d'après les recherches de Harger, que l'extrait pyridique se laisse scinder par le chloroforme en une partie soluble et une partie insoluble. Il faut donc envisager :

- 1° la partie la plus soluble de l'extrait, d'origine résinoïde;
- 2° le résidu de l'extrait, insoluble en chloroforme;
- 3° le résidu humique du traitement à la pyridine.

De ces trois substances la partie soluble 1° donne seule une certaine activité actinique sur les plaques photographiques.

Soumises à la distillation sèche à basse température les trois substances donnent des produits différents pour le 1°, presque identiques pour les deux résidus.

1° Soluble en chloroforme (1/3 de l'extrait pyridique) fusible à 102° , donnant 86 % de matières volatiles, dont 56 % de goudron; celui-ci ne contient pas de phénols, mais il est riche en hydrocarbures saturés et non saturés et

paraffines lourdes; le résidu est fortement aggloméré; c'est la substance cokéfiante du charbon;

2° Partie 2/3 de l'extrait pyridique insoluble en chloroforme; dégage des gaz jusque 200°, 32 % de matières volatiles, peu de goudron de 390 à 450°; il contient 40 % de phénols, le distillat non phénolique est résineux; le coke n'est pas aggloméré, c'est une masse finement pulvérulente.

3° Résidu insoluble en pyridine, donne 32 % de matières volatiles, distille à partir de 390°; le distillat est soluble en soude et ne contient que des produits à fonction acide, acides et phénols; le goudron ne contient que très peu d'hydrocarbures, le coke est pulvérulent.

La composition des gaz est également très différente pour 2° et 3° qui donnent 15 à 19 % H_2 et 60 % de paraffines et 1° qui ne contient pas d'hydrogène mais 88 % de paraffines. Comme la cellulose soumise à la distillation sèche donne du phénol, l'auteur se croit en droit de conclure que la partie 1° est d'origine résinoïde tandis que 2° et 3° sont d'origine cellulosique.

Cette opinion est étayée par l'analogie existant entre les hydrocarbures terpéniques ou naphthéniques et certaines résines mais elle ne tient aucun compte de la lignine qui doit jouer un rôle dans la formation du charbon puisqu'elle est notablement plus résistante que la cellulose aux actions microbiennes.

Wheeler admet que la formation des paraffines libres peut provenir de la décomposition de naphthènes à noyaux simples ou conjugués portant de nombreuses chaînes latérales plus ou moins complexes; la chaîne latérale méthyle, éthyle propyle, butyle... etc, se détache en même temps qu'un atome d'hydrogène du carbone voisin en formant un hydrocarbure saturé en même temps que le noyau forme une double soudure d'hydrocarbure hydro-aromatique.

Cette réaction a été observée expérimentalement sur des dérivés hydrogénés de la naphthaline à chaîne latérale.

La perte d'hydrogène du noyau n'est d'ailleurs pas indispensable et la chaîne latérale peut s'éliminer aussi sous forme d'oléfine, laissant intact le noyau naphthénique.

Nous pouvons ajouter que l'on peut attribuer une origine similaire aux phénols (crésols, Xylénols...) obtenus dans le goudron; ceux-ci préexistent à l'état d'alcools naphthéniques complexes, à chaînes latérales lourdes, disposées symétriquement; chacune d'elles, entraînant un atome d'hydrogène voisin, engendre une double-soudure, dont trois, disposées symétriquement sur un hexagone, impriment à l'ensemble le caractère aromatique pur et au groupement OH celui d'un phénol.

Le charbon n'abandonnant rien à la soude et les alcools ayant été trouvés par Pictet dans le produit distillé on peut admettre la non-préexistence des phénols et leur formation par destruction pyrogénée de ces groupements alcools complexes de nature naphthénique.

La formation des noyaux cycliques saturés par l'action de la chaleur est inadmissible; ces naphthènes préexistent, soit alourdis par des chaînes latérales, soit à l'état fortement polymérisé, comme par exemple l'hexahydrofluorène de Pictet qui double son poids moléculaire par association de deux molécules simples sous l'effet d'une ébullition prolongée.

Les résultats si intéressants des expérimentateurs ne peuvent cependant nous satisfaire complètement parce qu'ils ne donnent pas encore une vue très exacte, ni très complète, de la composition des goudrons qui constituent en réalité le côté important du problème et qu'ainsi nous ne pouvons nous représenter le grand intérêt qu'ils pourront avoir pour l'industrie.

Néanmoins la grande industrie anglaise a appliqué presque immédiatement la méthode de distillation à basse température dans la pratique, dans le but d'obtenir un coke complètement privé de goudron et donnant une bonne combustion dans les foyers domestiques sans dégager les torrents de fumée et de suie qui sont la plaie des grandes villes anglaises; elle ne s'est pas inquiétée outre mesure des goudrons qui étaient encore considérés comme un sous-produit sans valeur dans un pays si bien pourvu de sources de pétrole.

Il en fut autrement en Allemagne; en juillet 1914 fut inauguré à Mülheim le premier institut pour l'étude du charbon qui mit aussitôt cette question à son programme sous l'impulsion énergique du professeur F. Fischer, son directeur.

L'industrie allemande s'était sentie dépassée dans ce domaine par l'industrie anglaise et, instruite par les études scientifiques étrangères, elle avait résolu de regagner le temps perdu, mais dans un but tout différent, afin de tirer profit le plus rapidement possible des grandes quantités de goudrons, constituant les sous-produits des gazogènes à récupération installés peu de temps après, comme sources nouvelles de carburants et d'huiles de graissage dont elle allait être privée à la suite du blocus de ses côtes par les flottes alliées.

Le pré-goudron fut étudié dans tous ses détails à l'Institut de Mülheim par F. Fischer et ses principaux collaborateurs les docteurs Glud, Schneider et Schrader, lesquels ont su créer un matériel d'étude semi-industriel extrêmement bien conçu, qui leur a permis de déterminer en peu de temps le rendement en goudron des principaux charbons gras allemands et d'obtenir les grandes quantités de pré-goudron qui leur furent nécessaires pour son examen complet au point de vue technique.

Les recherches de cet institut (15) et sa documentation scientifique ont été des plus utiles aux industriels; ceux-ci ont pu profiter des suggestions qui leur étaient données pour la création des premiers fours et gazogènes à récupération.

Outillage pour la production du pré-goudron. — La distillation à basse température a été opérée en four rotatif formé d'un cylindre en tôle épaisse fermé par deux couvercles fortement boulonnés; le four était calculé pour recevoir de 10 à 15 kilogr. de charbon suivant sa richesse en matières volatiles et son degré de boursoufflement pendant le chauffage.

Le panneau d'avant communique avec les condenseurs par manchon terminé en surface conique lisse, s'emboîtant à glissement doux dans le tube récepteur des vapeurs; l'entraînement des particules solides était empêché par une série de tôles parallèles, percées d'un trou, disposées dans la partie antérieure du four.

Le panneau d'arrière reçoit une injection de vapeur par un tube fixe communiquant avec la branche tournante par un emboîtement à glissement doux.

La condensation se fait en deux fois; les produits lourds se déposent dans un condenseur chauffé à la vapeur et les goudrons légers dans un condenseur refroidi à l'eau froide.

Le four est chauffé par brûleurs alimenté au gaz surpressé à 12 centimètres. Il repose sur deux tringles mobiles qui lui communiquent leur mouvement de rotation lent à raison de 3 à 4 tours par minute.

Marche d'une opération; le four ayant reçu sa charge de charbon et son couvercle garni d'un lut à l'argile silicatée étant fortement serré, la température est amenée lentement à 200°; pendant ce temps, l'eau d'humidité distille et il ne se dégage que peu de gaz. On introduit le courant

de vapeur et on pousse la température jusque 300°. A partir de ce moment l'opération doit être conduite prudemment parce que la décomposition commence assez brusquement de 300 à 340° en dégageant beaucoup de gaz et de goudron.

Le gaz est filtré à travers une couche de laine de verre qui retient le brouillard entraîné, il est mesuré dans un compteur et conduit aux gazomètres.

Le courant de vapeurs de goudron se ralentit à partir de 425° et cesse complètement à 500°. En général toutes ces observations sont conformes aux résultats des travaux de Wheeler.

Le goudron, dont la densité est voisine de celle de l'eau, ne peut être séparé par simple décantation de l'eau de condensation; on est obligé d'alourdir celle-ci par dissolution de sel marin et de malaxer intimement le mélange afin de saturer en même temps l'eau qui est retenue en solution dans la couche huileuse; après décantation celle-ci est soumise à une centrifugation énergique qui sépare les dernières traces de solution saline.

Le rendement varie avec la nature du charbon; alors que le charbon gras ne donne que 3 %, le charbon gras longue flamme en donne de 10 à 12 % et le cannel jusque 37 %.

Voici quelques exemples types :

	Matières volatiles	Cendres	Humidité	Carbone	Hydrogène	Goudron
Charbon gras	22	4,1	0,9	84,39	5,93	3 %
Charbon gras l. fl. Lohberg .	39	1,65	1,8	81,08	5,54	10 %
Charbon Cannel Lohberg.	42	10,94	0,92	74,10	4,68	14 %

L'Institut de Mülheim a pu entreprendre en très peu de temps l'examen complet de tous les charbons allemands grâce à la collaboration de nombreux chimistes et d'un atelier de mécanique supérieurement outillé dans lequel était construit le matériel d'étude conçu par son directeur Fr. Fischer reconnu comme un expérimentateur de premier ordre.

Nous donnons ci-dessous un aperçu des résultats de l'étude des divers bassins houillers allemands.

1° *Haute-Silésie*. — 25 échantillons ont été prélevés suivant la diagonale Czernitz-Birkental rencontrant les couches typiques de ce bassin :

Soit de bas en haut : à Czernitz, les couches d'Ostrau qui sont les plus profondes, mais venant affleurer dans cette localité; à la Lauragrube, vers Kattowitz, les couches immédiatement supérieures du Sattelflöss; à Cedervienka, à la Dubenskogrube, les couches de Schatzlar, enfin à Lazisk et Birkental, centre du bassin, les couches supérieures de Lazisk.

En calculant les rendements du charbon en pourcentage de la matière pure, défalcation faite des cendres et de l'humidité, on obtient les rendements de goudron suivants comparativement au chiffre de matières volatiles vrai, rapporté également à la substance charbon pure.

		o/o de char- bon vrai	Matières volatiles en o/o de char- bon vrai	Rendement en gou- dron calculé sur charbon vrai		
				sans vapeur	avec vapeur	
Couches Ostrau à Czernitz	1	92,38	34,7	9,2	10,5	Leo Fl.
	2	84,34	41,9	10,43	12,21	Charlotte Fl.
	3	94,26	39	8,59	10,61	Frieda Fl.
	4	91,38	38,9	11,82	10,94	Flöss.XXII
Couches de Sattelflöss	1	96,12	32	5,98	7,39	K. Luise Gr.
	2	91,60	38,1	6,33	8,19	Ficinus Sch.
	3	92,33	39,3	8,12	8,77	id.
Couches de Schatzlar	1	92,72	38,5	11	11,86	Dubensko
	2	96,20	37,6	10,74	12,09	id.
	3	87,66	42,2	6,27	6,85	Fürsten Grube
	4	78,81	42,7	7,74	7,99	Preemsa Grube
Couches de Lazisk	1	85,36	44	5,39	6,44	HeinrichsFreude
	2	68,66	44,3	13,17	14,86	Brade Fl.
	3	74,28	43,6	7	7	AugustenFreude
	4	86,1	42,1	10,45	11,38	Theresien Fl.

L'examen de ce tableau nous inspire immédiatement la conclusion que le chiffre de matières volatiles, déterminé rationnellement sur le charbon sec et sans cendres, n'est pas en rapport avec les rendements en goudron obtenus et que seule la distillation du charbon à basse température constitue une méthode d'appréciation exacte de la valeur du charbon.

Nous voyons que les couches d'Ostrau, qui sont les plus profondes, donc les plus anciennes, présentent une grande

homogénéité comme charbons gras longue flamme, tandis que celles qui les couvrent immédiatement doivent être considérées plutôt comme des charbons gras à 7-9 p. c. de goudron malgré les chiffres comparables de matières volatiles.

Les couches de Schatzlar et de Lazisk, les plus élevées, ont des moyennes inférieures en goudron mais elles présentent en plusieurs points des localisations à rendement en goudron pouvant atteindre 13,5 et 16 p. c.

Bassin houiller de la Ruhr. -- Les échantillons ont été prélevés dans les couches successives se succédant en profondeur :

Gasflammkohle (de Westerhoff à Gelsenkirchen),
Gaskohle (Lippe, Emscher Mulde, Essen et Bochum),
Fettkohle,
Obere et untere magerkohlen,

De plus deux échantillons de Cannels (Mattkohlen) ont été examinés, mais cette espèce est très rare en Allemagne et l'analyse n'est donnée qu'à titre documentaire.

Le rendement extraordinairement élevé des cannels fera de ces charbons la matière première la plus riche pour la distillation à basse température; les Etats-Unis et l'Angleterre sont encore favorisés en ce domaine, comme en beaucoup d'autres, car ils en possèdent des gisements puissants tandis que les pays continentaux en seront réduits, pour leur goudron, à distiller les charbons gras.

La composition des goudrons de cannel est elle-même bien plus favorable à leur exploitation au point de vue des carburants, car leur pourcentage en phénols est minime et ils se composent presque intégralement d'hydrocarbures riches en paraffines cristallisables et la valeur énorme que peuvent acquérir ces goudrons ne sera pas diminuée par la valeur inférieure du semi-coke obtenu comme sous-produit de la distillation.

		°/o de charbon vrai	Matières volatiles °/o du charbon vrai	Rendement en gou- dron du charbon vrai		
				sans vapeur	avec vapeur	
Pseudocannel	1	85,3	46,2	15,8	18,3	Lohberg (Dins- laken)
Cannel vrai	2	80,6	56,1	31,8	36,9	Rhein I Zeche
Gasflamm Kohlen	1	88,2	39,7	11	12,5	Lohberg
	2	92,7	38	11,9	12,9	Fürst Léopold IV
	3	94,2	33,5	13,9	14,3	Fürst Léopold X
	4	95,6	34,1	12	12,5	F. Bismärk fl. (Ewald)
	5	92,5	36,6	14	15,7	Zeche Bismark
	6	91,6	33,3	5,7	9,8	Rheinbaben, Fl. Sedan
Gaskohlen	1	95,4	33	8,4	10,7	Fl. Zollverein
	2	97,4	22	4	4,2	Fl. Laura
	3	96,8	22,6	3,9	4,7	Fl. Viktoria
	4	95,6	24,7	5,2	6,8	Z. Concordia
	5	93,3	30	8,9	9,2	Z. Rheinpreus- sen
Fettkohlen	1	98,7	22,3	3,5	5,4	Fl. Röttgers- bank
	2	98,10	20,2	3,9	3,9	Z. Rheinpreus- sen
	3	97,1	25,5	3,6	5,4	Z. Westfalen
	4	97,7	20,4	3,6	3,7	Fl. Albert
	5	98,2	14,7	1,4	—	Fl. Sonnenschein

Les charbons gras longue flamme (gasflammkohlen) ont une composition analogue à celle des charbons correspondants silésiens et ils sont très homogènes, sauf le dernier, qui se rapproche plutôt du groupe suivant; cette variation localisée de la composition des charbons d'une même couche est fréquemment observée dans la Ruhr et la déter-

mination des matières volatiles ne suffit pas pour s'en apercevoir; on remarque d'ailleurs par la comparaison des résultats de la distillation combien cette méthode d'analyse est impuissante pour apprécier la valeur exacte d'un charbon, en comparaison de la détermination du prégoudron, la variation de celui-ci pouvant aller du simple au double pour des rendements presque constants de matières volatiles. Un désavantage marqué du prégoudron de ces charbons est sa haute teneur en phénols, qui atteint près de 45 % de sa masse. Ce pourcentage tombe avec le rendement en goudron; il influence fortement la densité, qui passe de 0,925 pour les goudrons de cannel à 1,01 pour les goudrons de cette série.

Les résidus de semi-coke ont une dureté variable; ils sont tantôt faiblement, tantôt fortement agglomérés et il arrive fréquemment, comme pour les charbons silésiens, qu'un charbon cokéfiant mal, donne un semi-coke assez dur pouvant servir comme bon combustible pour foyers. Ces charbons non cokéfiants, mais fournissant un bon semi-coke, sont donc tout désignés pour cette méthode de distillation.

La série des charbons à gaz présente des variations assez frappantes, qui indiquent des transitions vers l'une ou l'autre des autres séries; le pourcentage du goudron est abaissé à 7-8 %, mais le pouvoir cokéfiant du semi-coke est notablement plus prononcé.

L'intérêt de l'opération est plus faible en ce qui concerne les charbons gras, qui ne donnent qu'un faible rendement en goudron, compensé par une teneur plus faible (25 %) en phénols.

Quant aux charbons maigres, leur rendement en goudron est nul.

Dans le bassin de la Sarre le groupe des gasflammkohlen comprend au sommet les couches d'Ottweil à

39-40 % de matières volatiles (du charbon pur, sans cendres et sec), qui donnent de 9 à 10 % de goudron sur charbon vrai;

Les couches de Sarrebrück supérieures, de 37 à 40 % de matières volatiles (idem) donnant de 8,5 à 10,6 % de goudron (une exception à 14,6 %);

Les couches inférieures donnant de 9,4 à 11,6 % de goudron.

Le groupe des charbons gras (Fettkohlen partie) comprend les couches les plus basses dont la première donne environ les mêmes résultats que ci-dessus, avec des rendements de 9,3 à 15,6 % de goudron correspondant à 34 jusque 40 % de matières volatiles;

La couche de base du gisement donne 7,8 à 9,7 de goudron pour 32 de matières volatiles.

Les charbons de la Sarre sont en général très riches en goudron puisque la moyenne générale de tout le bassin fournit 10 % environ, calculé sur charbon vrai. Ce résultat est très rapproché du résultat pratique, car le pourcentage humidité et cendres de ces charbons est, en général très faible, mais le semi-coke obtenu est presque toujours de faible consistance, boursoufflé.

Charbons américains. — Un travail analogue a été fait par le professeur Parr (Illinois) (16) pour les charbons originaires de cet Etat; ces charbons sont très riches en oxygène (9 %), ils cokéfient très mal en donnant un coke boursoufflé, mais fournissent, en général, un bon pourcentage de goudron.

Comme leur réserve excède largement celle des autres Etats, ils sont particulièrement désignés pour subir la distillation à basse température.

Les essais furent faits dans un four électrique sur 12-17 kilogrammes, qui furent chauffés jusqu'à 750°.

Les rendements sont donnés ci-dessous.

Charbons	Humidité	Matières volatiles	Cendres	Carbone	Hydrogène	Soufre	Litres/1016 kgr goudron
Herron	6.07	33.6	10.10	69.26	4.74	2.79	74.6
Harrisburg II . .	4.83	35.3	7.0	70.94	5.01	2.11	83.1
Harrisburg III . .	4.02	35.3	6.3	71.20	5.1	2.20	89.0
Georgetown . . .	15.09	32.7	9.5	59.83	4.18	1.61	52.3
Fairmont	3.38	35.3	7.3	75.84	4.94	1.28	107.1
Id.	1.32	35.6	7.3	78.15	4.73	1.40	94.5
Jenner Coal . . .	1.84	15.8	6.8	82.24	4.10	0.78	27.0
Id.	1.32	16.2	6.3	82.06	4.21	0.72	26.5

Les rendements en goudron sont douteux parce qu'il n'y est pas tenu compte de l'eau entraînée en dissolution; ils paraissent trop faibles pour les chiffres très élevés de matières volatiles. Par distillation ils ne donnent que 1,4 à 2,8 % de produits légers bouillant jusque 190°, mais un très fort pourcentage de résidu bouillant au delà de 300° et variant de 53 à 76 %. Les gaz contiennent du benzène.

Ces résultats démontrent que les hydrocarbures légers ont été craqués et détruits par la température élevée du four et que les produits plus élevés ont été fortement polymérisés. Ces goudrons sont donc de très mauvaise qualité et inexploitablement industriellement, du moins de la manière suivant laquelle ils furent obtenus.

Etude chimique du pré-goudron. — Le goudron obtenu à basse température est un liquide rougeâtre assez fluide, d'une densité voisine de 1.

Il entraîne des quantités variables de charbon et dissout beaucoup d'eau à cause de la grande quantité de phénols

qu'il contient. Fr. Fischer le déshydrate partiellement par malaxage prolongé avec une saumure saturée et centrifugation, ou bien encore au moyen du sulfate de magnésium anhydre.

La composition de ce goudron est toute différente de celle du goudron de cornue ordinaire car il ne contient aucun des hydrocarbures aromatiques benzol, toluène, xylène, naphthaline, anthracène, phénanthrène, caractéristiques de celui-ci et se compose d'environ 50 p. c. d'hydrocarbures paraffiniques et naphténiqes et 35 à 50 p. c. de phénols et autres composés à fonction acide, à chaînes latérales saturées ou non saturées.

Le goudron est distillé dans la vapeur surchauffée.

On recueille jusque 100°, température de la vapeur mixte, les produits légers bouillant jusque 200° environ; puis jusque 180° ceux qui correspondent au pétrole lampant, bouillant jusque 300° et riches en phénols entraînés.

La température est poussée alors progressivement jusque 260°; les fractions d'abord huileuses deviennent peu à peu pâteuses à cause de la paraffine qui cristallise.

Le résidu qui reste dans la cornue est un brai sec et cassant de nature résineuse dont le rendement est de 32,6 p.c.

Fraction légère. — Cette fraction ne comprend pas seulement les hydrocarbures obtenus dans cette première distillation mais encore ceux qui sont entraînés à l'état de vapeur dans les gaz et que l'on peut recueillir partiellement par condensation à très basse température ou par les méthodes connues de récupération des solvants volatils, c'est-à-dire :

1. Par la méthode ordinaire de débenzologie du gaz, par lavage au moyen d'huiles lourdes du goudron de cornue; Fischer a obtenu ainsi 300 grammes d'hydrocarbures très volatils, bouillant de 35° à 125°, pour 100 kilogrammes de

charbon Lohberg, par traitement du gaz en autoclave sous pression de 20 atmosphères en présence du dissolvant et distillation ultérieure des fractions légères condensées, par la vapeur d'eau. Par la détente des gaz l'huile écume fortement en perdant les hydrocarbures les plus légers bouillant jusque 20° (propane, butane). Le rendement est donc de 0,3 p. c. de benzines légères du poids du charbon traité. Le gaz débenziné brûle encore avec flamme fuligineuse et possède un pouvoir calorifique de 8480 à 9400 calories, comparable à celui du méthane pur.

La densité de ces benzines du gaz est de 0,687 à 0,689 à 20°; elles contiennent des paraffines et des composés éthyliques dont l'étude n'a pas encore été faite complètement jusqu'à présent.

2. L'absorption pourrait être faite aussi au moyen du charbon de bois activé, d'après les procédés Runkel rachetés par les usines Bayer; ce charbon de bois activé est obtenu par calcination à 600° des parties fines du bois imprégnées de chlorure de zinc; ce charbon absorbe 50-55 p. c. de son poids de benzol en s'échauffant de la chaleur latente de vaporisation du dissolvant condensé et de la chaleur d'imbibition qu'il dégage au contact d'un corps poreux.

Les fractions obtenues sont lavées à la soude caustique pour retenir les phénols entraînés, puis à l'acide sulfurique dilué pour isoler les composés azotés à fonction basique, puis redistillées.

On obtient ainsi, jusque 200°, pour 150 kilogrammes de charbon de Lohberg (10 % de goudron) 1400 grammes de benzine séparée du goudron et 450 grammes du gaz, soit au total 1,23 % du poids du charbon distillé.

Un charbon gras de Minden, remarquable par l'odeur très forte d'hydrocarbures paraffiniques qu'il dégage, ayant

fourni 4 % de goudron, a donné au total 1 % du poids du charbon traité.

Ces benzines sont absolument comparables aux fractions légères du pétrole; elles sont assez riches en composés non saturés.

Elles contiennent des composés sulfurés qui leur communiquent une odeur spéciale et dont on ne peut les séparer, sans attaquer en même temps les composés non saturés, que par l'action du chlorure d'aluminium anhydre, d'après la méthode préconisée par Heusler, à froid; cependant déjà par ce traitement une petite quantité des hydrocarbures non saturés se transforme en huile rouge par polymérisation.

L'analyse des diverses fractions que donne le produit purifié de cette manière laisse présumer :

de 20 à 60° la présence de paraffines (pentanes et hexanes);

de 60 à 100° la présence de naphènes;

de 100 à 190° la présence de naphènes mélangés à d'autres hydrocarbures inconnus d'origine terpénique.

Ces résultats sont comparables à ceux de Wheeler et Jones et à ceux de Schorlemmer, cités ci-dessus.

La recherche du benzol a été négative, aussi bien par la cristallisation à 50° de la fraction 60 à 80° et détermination de la densité à 15° des produits séparés ainsi, que par la méthode de Markownikoff au triphénylméthane, avec lequel il donne des produits d'addition cristallisés et facilement dissociables à température élevée.

Fraction 200-300°. — Le distillat obtenu par la vapeur surchauffée, purifié par les lavages alcalins et acides, est refractionné et fournit de 9 à 10 %, du poids du goudron, soit encore environ 1 % du poids du charbon distillé.

Cette fraction possède une odeur caractéristique qu'elle doit à des composés hydroaromatiques et à des traces de

composés sulfurés; elle se colore lentement à l'air à cause de l'oxydation que subissent les hydrocarbures non saturés.

Les autres fractions de la distillation en vapeur surchauffée, passant de 180 à 260°, soumises à un lavage alcalin et acide, sont extrêmement visqueuses; par refroidissement elles s'épaississent en laissant cristalliser les paraffines.

Afin de les en débarrasser presque complètement après lavages alcalin et acide elles sont diluées dans un grand volume d'acétone et lentement refroidies jusque — 13°; la cristallisation de la paraffine se fait alors en cristaux facilement séparés par une filtration dans le vide. Les solutions acétoniques évaporées sont fractionnées à nouveau dans la vapeur surchauffée qui fournit 3 fractions : soit 4 % d'une huile plus légère, 15,20 % d'huiles très visqueuses, 4 % de produits résineux et 2,5 % de brai.

Les huiles visqueuses sont rougeâtres, avec fluorescence verte; elles s'enflamment à 120°; leur degré de viscosité est de 15,5 degrés, Engler à 20° t. et 2,6 degrés E. à 50°; elles se solidifient à — 19° sans séparer de cristaux.

On obtient en moyenne 15 % d'huile visqueuse pour le goudron de charbon gras (à 30 % de rendement) et 10 % pour le goudron des charbons gras à longue flamme.

Ce procédé de traitement du goudron à la vapeur surchauffée n'avait pour but que la récupération de ces huiles visqueuses dont l'Allemagne avait un pressant besoin (en 1916). Un autre procédé de traitement du goudron avait été calqué de celui des goudrons de lignite avec lequel, le pré-goudron présente de nombreuses analogies.

Les goudrons de lignite sont distillés directement jusque 300° à feu nu, afin d'économiser le traitement coûteux à la vapeur surchauffée.

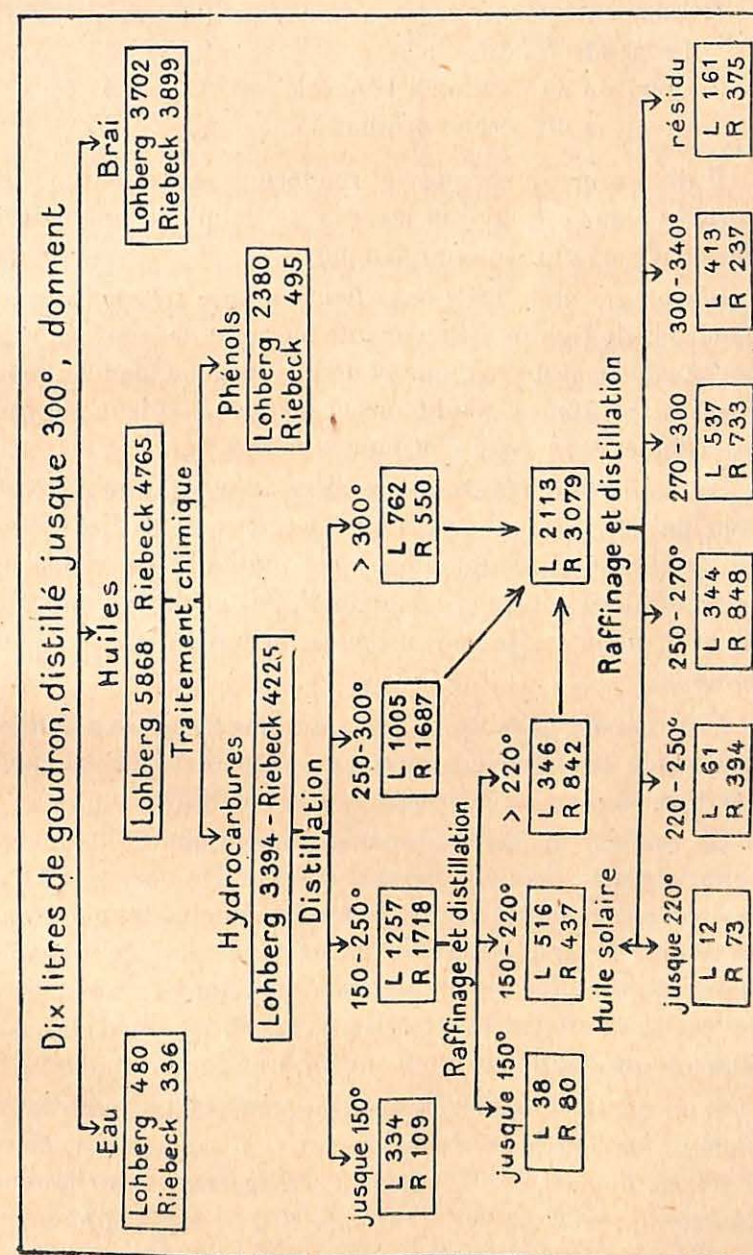
Le distillat est lavé à la soude et à l'acide et les hydrocarbures fractionnés en receillant les fractions jusque 150°

(benzine), 150-250° (huile solaire brute) et de 250° jusque 300-370°.

L'huile solaire est de nouveau raffinée par l'acide sulfurique et la soude et refractionnée de 150 à 220° (huile solaire raffinée).

Les fractions au delà de 250° (1^{re} distillation), au delà de 220° (2^{de} distillation) réunies sont raffinées chimiquement et refractionnées de 30 en 30° depuis 220 jusque 340°.

Le schéma suivant rend compte de l'opération globale, comparativement avec un goudron de lignite de Riebeck (Montan Werke); les chiffres expriment des grammes.



Rendement total en hydrocarbures distillant jusque 300°:

Prégoudron de Lohberg.	34 %
Goudron de lignite de Riebeck.	47 %
Goudron de cornue ordinaire	25 %

Il est à remarquer que le rendement en goudron des cornues à gaz est environ les $\frac{2}{5}$ de celui du prégoudron des charbons gras longue flamme.

L'analogie des fractions diverses des prégoudrons et goudrons de lignite est frappante au point de vue du rapport centésimal du carbone et de l'hydrogène, de leur composition (paraffines, naphènes et oléfines), de leur pouvoir calorifique, leur densité et leur viscosité.

La distillation des charbons à basse température pourrait donc devenir, dans les pays où l'industrie de la distillation du lignite est déjà implantée, une auxiliaire très utile de cette dernière puisque le traitement des goudrons pourrait se faire dans les mêmes usines et les produits utilisés en commun.

Fraction des phénols. — Les solutions alcalines obtenues par lavage des diverses fractions contiennent les phénols que l'on peut en isoler à nouveau par acidification.

Le rendement des huiles distillées jusque 301°, ou de celles distillées dans la vapeur surchauffée, est de 23 % environ ; il est notablement supérieur à celui des goudrons de lignite. Ce rendement n'exprime pas le total des phénols et autres produits à fonction acide, car une grande partie de ces produits se polymérise à la température élevée à laquelle on distille, en donnant un brai dur et cassant.

Si on épuise le goudron brut lui-même à la soude caustique on obtient le pourcentage vrai, qui est bien plus élevé il atteint de 45 à 50 % pour les charbons gras longue flamme, 35 % pour les charbons à gaz et 25 % pour les charbons gras (Fettkohlen). Ce rendement diminue donc

dans les pré-goudrons avec l'âge présumé de ces charbons et par conséquent avec leur rendement en goudron, pour autant que cette donnée puisse paraître un critérium sûr de leur âge.

La preuve que les composés phénoliques et acides participent pour une large part à la formation du brai de prégoudron, c'est que si celui-ci est complètement déphénolé par la soude et soumis seulement alors au fractionnement, le brai obtenu est tout différent du premier, il est plastique même à froid au simple toucher et fortement adhérent, inattaquable par la soude, de nature hydrocarbonée ; ses vapeurs sont inodores et son rendement n'est plus que la moitié du précédent. Ce brai représente une partie des propriétés cokéfiantes du charbon.

Les phénols du charbon sont un mélange extrêmement complexe contenant les trois crésols, les xylénols (phénols correspondants aux xylènes), les tri-tétra et penta-méthylphénols, et probablement les isomères de ces composés à chaîne latérale plus complexe, saturée ou non saturée, des diphénols, etc.

On comprend que la détermination de ces constituants soit un travail difficile ; Fr. Fischer l'a entrepris par simple distillation fractionnée, d'autres tels que Weindel (17) par la distillation fractionnée des dérivés acétylés, ou des éthers méthyliques, les chiffres de saponification et l'indice du groupe oxyméthylrique étant alors un critérium de pureté des fractions présumées homogènes. La complexité du mélange est telle qu'il ne sera jamais possible d'en isoler les éléments principaux ; même le crésol n'en est extrait pur qu'aux prix de grandes difficultés.

Utilisation des phénols. — Il ne peut être question d'utiliser les phénols comme tels en mélange avec les huiles neutres, comme huiles pour moteurs Diesel ; ce produit ne

serait pas vendable, à cause de l'odeur forte de ces huiles, quoique les phénols brûlent très bien dans les moteurs à combustion interne. Il paraît donc indispensable de les extraire du mélange afin d'obtenir des huiles commerciales inodores et dont le coefficient d'oxydabilité soit réduit à un minimum.

Fr. Fischer(18), voulant utiliser un agent chimique autre que la soude caustique qui aurait rendu l'opération excessivement coûteuse, avait songé au sulfure de sodium, mais les résultats ne furent pas encourageants. Seuls les procédés physiques pouvaient être employés, soit le traitement à l'alcool plus ou moins dilué, qui n'a pas encore été étudié sérieusement, mais mériterait de l'être, soit le procédé d'extraction par l'eau sous pression, à température élevée.

C'est le dernier procédé qui a été étudié tout récemment à l'institut du charbon de Mülheim, qui semble devoir être le procédé industriel de l'avenir.

Les phénols sont de moins en moins solubles dans l'eau à température ordinaire, et inversement, l'eau dans les phénols, à mesure que leur complexité augmente; la solubilité mutuelle croît avec la température en suivant une courbe à point maximum correspondant à la miscibilité complète; ce point se trouve à une température de plus en plus élevée pour les différents homologues du phénol et pour les xylénols et triméthylphénols il est situé bien au delà de 100°, de sorte qu'il est nécessaire d'opérer en autoclave pour obtenir le maximum de solubilité.

La détente du liquide homogène, par décantation à travers un réfrigérant, produit la démixion presque complète du dissolvant et du corps dissous.

Si on soumet à ce traitement les huiles phénolées de la distillation du pré-goudron, avant le traitement à la soude l'eau sous pression à une température de 180-200° environ, extraira par dissolution la plus grande partie des phénols

et la solution aqueuse pourra être décantée sous pression et refroidie en remettant les phénols en liberté.

Les huiles seront ainsi pratiquement déphénolées et constitueront un combustible commercialement irréprochable pour les moteurs à combustion interne.

L'application de ce procédé au traitement d'une grande masse de pré-goudron va jeter sur le marché un tonnage formidable de phénols dont l'utilisation sera pratiquement impossible; l'exploitation de nos charbons gras sera donc fortement désavantagée en comparaison de celle des lignites allemands et des cannels anglais, à moins que l'on ne trouve de nouveaux débouchés pour les phénols dans notre industrie.

Ce problème a reçu l'attention la plus sérieuse de Fr. Fischer et de ses collaborateurs; ils ont examiné successivement toutes les possibilités d'utilisation, soit pour le créosotage des bois, soit pour la bakélisation, ou transformation des phénols en résines artificielles — Résinite, Bakelite — par réaction avec les aldéhydes (formol) en présence d'acide servant comme catalyseur.

Cette réaction intéressante donne en effet avec les phénols du pré-goudron, des produits comparables aux meilleurs produits américains mais le besoin limité de ces résines sera largement insuffisant pour absorber les milliers de tonnes disponibles.

La seule réaction susceptible de pouvoir être appliquée sur une grande échelle industrielle est la réduction que subissent les phénols par l'action de l'hydrogène gazeux à 750° au contact de l'étain; elle a été étudiée avec le plus grand soin par Fr. Fischer et Schrader à l'institut de Mülheim (19).

Cette réaction était connue, tout au moins dans son principe; par l'action de l'hydrogène gazeux les crésols et les

xylénols sont transformés quantitativement en benzène et en toluène; les phénols homologues plus élevés la subissent également, mais sans atteindre le rendement théorique.

L'hydrogène enlève toutes les chaînes latérales, d'autant plus facilement qu'elles sont plus nombreuses, à partir de 650°; quant au groupement OH il n'est abattu qu'à 750° et remplacé par l'hydrogène.

L'hydrogène réagit avec un rendement d'autant meilleur qu'il est en excès plus grand; ainsi 10 molécules au lieu de 2, donnent à partir du crésol pur 99 % du rendement en benzol, tandis que 3 molécules n'en donnent que 95 %; cet excès de gaz étant récupéré, ceci n'a pas grande importance.

Le benzol obtenu est toujours mélangé à du toluène, dans un rapport de 5 de benzol pour 1 de toluène; il en est de même qu'il s'agisse du crésol pur ou du mélange des phénols du pré-goudron.

L'appareil qui a permis de réaliser la réaction en grand comprend un réservoir à phénol laissant écouler celui-ci dans une chaudière allongée où il se vaporise instantanément et est entraîné par un excès d'hydrogène vers un tube en fer chauffé à 750-800° au moyen de brûleurs à gaz; le tube en fer est étamé intérieurement et rempli de clous en fer étamé.

L'étain joue un rôle catalyseur très net; il a été choisi parce que ses sulfures et oxydes qui peuvent se former au cours de la réaction sont réduits instantanément par l'hydrogène en excès et ne peuvent donc pas agir comme poisons, ou catalyseurs négatifs.

Le fer seul, ou le cuivre, tout en produisant du carbone libre en abondance aux dépens des phénols, ne parviennent pas à élever le rendement au dessus de 35 %.

Les vapeurs sont condensées en réfrigérant ou absorbées au contact du charbon de bois activé dont le benzol est régénéré par la vapeur surchauffée.

L'emploi du gaz à l'eau pourrait être envisagé également en remplacement de l'hydrogène, en doublant le volume utilisé, ce qui diminuerait notablement le prix de revient de l'opération.

Les phénols du pré-goudron bouillant de 200 à 250° donnèrent un bon rendement avec un excès de 1 1/2 molécule d'hydrogène et un débit de 4 kilogrammes de phénols à l'heure; mais la fraction des phénols — 250-300° — ne donne pas un rendement aussi favorable: 100 litres d'H₂ à la minute et 16,2 kilogrammes de phénol laissent cependant 16 % de phénol non transformés, avec 12 kilogrammes de crésol la transformation était encore complète dans un tube de 3 mètres et 280 de diamètre.

Les huiles pour moteurs. — Elles ont été l'objet d'une étude approfondie de la part de R. Weissgerber et Moehrle, particulièrement favorisés par l'abondance de la matière première et le matériel dont ils disposaient puisqu'ils purent opérer d'un seul coup le fractionnement, dans une chaudière à colonne, dans le vide, de 3000 litres provenant de 28 tonnes de goudron.

Ce goudron provenait d'un four rotatif de Fellner et Ziegler, en activité aux mines de Gelsenkirchen.

L'huile fut privée de phénols par lavage à la soude et de bases par l'acide sulfurique dilué; elle fut fractionnée dans le vide et donna des fractions de 100 à 350 litres distillant dans un intervalle de température de 6-7°; néanmoins, la complexité de leur composition se manifestait par une ascension continue du point d'ébullition qui rendait superflue toute tentative de fractionnement nouvelle par distillation; chaque fraction constituant un mélange de quatre groupes d'hydrocarbures: aromatiques, naphéniques, paraf-

finiques et hydroaromatiques, il sembla préférable de les isoler par action chimique.

Les hydroaromatiques non saturés furent enlevés d'abord par l'action de peu d'acide sulfurique et transformés en corps résineux analogues à la résine de coumarone du solvant-naphta, produite par polymérisation de l'indène.

L'huile redistillée et lavée jusque épuisement par l'acide sulfurique en excès abandonne les composés aromatiques, que l'on peut régénérer de leurs dérivés sulfonés, solubles dans l'eau, au moyen de la vapeur surchauffée : ils obtinrent ainsi de la naphthaline, du pseudo-cumène, du durène, des α et β -méthyl-naphthaline et la 1-6 diméthyl-naphthaline.

L'huile résiduelle laisse attaquer ses naphthènes par l'acide nitrique qui les oxyde à l'état de dérivés nitrés aromatiques, en laissant les paraffines plus ou moins pures : les diverses fractions donnèrent un dérivé du diphényle, du fluorène, de l'acénaphthène, de la naphthaline, provenant des naphthènes correspondants.

Tous ces composés peuvent être considérés comme la source de ces composés aromatiques que l'on retrouve dans le goudron de cokerie, car ils prennent naissance, avec perte d'hydrogène, par le cracking de leur fraction correspondante.

Les constituants basiques du pré-goudron. — Le goudron de cornue ordinaire ne contient que 0,05 à 0,1 % de bases, mais leur récupération est facilitée par leur concentration, au cours de la distillation, dans l'huile légère et l'huile moyenne qui les entraînent grâce à la présence des phénols libres, avec lesquels elles tendent à former des associations moléculaires stables ; ces combinaisons sont rompues par l'action d'une solution alcaline qui entraîne les phénols à l'état de phénolates solubles et il suffit alors, pour isoler les bases, d'un traitement de l'huile neutre par l'acide sulfurique dilué.

La solution acide des bases retient très énergiquement des hydrocarbures émulsionnés, sans doute aussi à cause des valences partielles libres de l'azote qui se fixent sur d'autres groupements fonctionnels (les double-soudures par exemple), mais on la purifie aisément par un traitement énergique à la vapeur et les bases peuvent être mises en liberté par l'ammoniaque et fractionnées.

Elles contiennent environ 50 % de pyridine.

Le même traitement appliqué au pré-goudron donne un mélange de bases en rendement notablement plus élevé puisque le pourcentage s'élève à environ 0,96 % du goudron.

Leur point d'ébullition s'élève graduellement de 130 à 320° ; elles ne contiennent par conséquent que des quantités très faibles de pyridine et constituent un mélange tellement complexe d'homologues saturés ou non saturés de la pyridine et de la chinoline qu'il a été impossible d'en retirer des individus séparés, sauf la triméthyl-pyridine symétrique, ou collidine ; toutes les méthodes de fractionnement par distillation, par cristallisation des combinaisons doubles avec le chlorure mercurique ou l'acide picrique sont restées impuissantes.

Le mélange contient environ 5 % de bases primaires dont l'aniline, la toluidine et la xylidine.

La présence des bases à chaîne non saturée leur communique une grande tendance à la résinification.

La courbe des poids moléculaires moyens des diverses fractions, déterminés par l'interprétation des pourcentages en azote, croît insensiblement de 96 à 142 ; elle subit ensuite une discontinuité et remonte de 132 à 170 ; l'interruption brusque marque sans doute la séparation nette des groupes de la pyridine et de la chinoline qui y sont représentés l'un et l'autre par une foule d'homologues et de leurs isomères.

La complication inattendue de toutes les fractions du pré-goudron — phénols, hydrocarbures, bases — ne peut être considérée comme étant la conséquence de la distillation du charbon à température élevée, comme si un cracking aurait été la cause de la formation des divers homologues à partir d'une substance commune initiale.

Tous ces composés sont en effet de constitution cyclique et portent des chaînes latérales en nombre variable ; le cracking porterait ses effets de préférence sur celles-ci, sans modifier la configuration du noyau ; les chaînes latérales peuvent être arrachées totalement en introduisant une double soudure dans le noyau, elles peuvent être raccourcies par la coupure de divers chaînons arrachés sous forme d'hydrocarbures saturés ou non saturés aliphatiques, mais le noyau opposerait une stabilité beaucoup plus grande à l'action de la température relativement basse de cette méthode de distillation et ne pourrait que se déshydrogèner en devenant noyau aromatique pur.

Nous devons donc admettre la préexistence de ces composés, tout au moins de leurs homologues supérieurs, dans la matière bitumineuse du charbon, comme partie constitutive de molécules très complexes, à liaisons assez faibles, se rompant sous l'effet de la température trop élevée pour la stabilité relative de l'ensemble.

Nous ne pouvons encore nous représenter le mécanisme très complexe de leur formation par les réactions très lentes qui se sont opérées sous l'action prolongée de la pression et de la température sur les produits de décomposition des lignines, des résines, des cires et des corps protéiques, peut-être aussi des produits de transformation de la cellulose et des hémi-celluloses du bois.

Cette étude, qui envisage la dégradation lente des molécules organiques, constitue un chapitre nouveau de la chimie ; elle pourrait nous montrer le mécanisme de la

formation géologique des combustibles, mais son expérimentation directe nous échappe jusqu'à présent et nous ne pouvons nous la représenter que d'une manière indirecte par la comparaison des combustibles d'âge différent : tourbe, lignite, charbon bitumineux.

Les *paraffines* peuvent être recristallisées en acétone suivant la méthode de Erdmann, ou encore plus économiquement suivant Seidenschneur (20) dans un mélange de 1 volume de benzol et 8 volumes d'alcool.

Exploitation industrielle du pré-goudron. — Il semble inutile de devoir insister sur l'utilisation des *huiles légères* dans l'industrie ; un lavage sodique entrainera les traces de phénols, un lavage sulfurique les purifiera des produits sulfurés. Ainsi purifiées elles ne se laisseront pas distinguer des essences pour autos américaines les plus réputées.

L'utilisation des *huiles moyennes* supposerait également l'enlèvement des phénols qui s'y trouvent en grande quantité mais ceci exigerait beaucoup de soude qui grèverait lourdement leur prix de revient.

On ne peut entrevoir ici qu'une méthode économique, celle qui a été proposée par F. Fischer, par extraction à l'eau surchauffée ; elle ne se recommanderait que si l'on avait l'utilisation des phénols extraits, soit pour les transformer en Bakelite, soit pour l'imprégnation, sinon elle entrainerait avec elle l'obligation de les transformer à leur tour en benzol par réduction.

Les *huiles moyennes* n'exigent cependant pas ces traitements et elles peuvent servir sans inconvénients comme huiles pour moteurs à combustion interne ; il suffit de mettre le moteur en marche au moyen d'une faible quantité d'huile de pétrole ordinaire.

Les rendements deviennent alors semblables à ceux obtenus avec l'huile à gaz et la régularité de marche est



parfaite. On les appelle sous cette forme huiles phénoliques (phenol öl).

Les *huiles phénoliques* de Thyssen, bouillant de 190 à 260°, ont été essayées avec succès, pendant la guerre, comme combustible liquide pour les moteurs des camions automobiles et des tracteurs d'artillerie; elles ont donné une marche très régulière.

Ce serait là un débouché énorme trouvé pour une bonne partie des huiles de goudron.

Les *huiles de graissage* ne devront être épuisées à la soude que si elles sont destinées à des mécanismes délicats, mais dans la plupart des cas les composés phénoliques ne doivent pas être extraits parcequ'ils n'influencent pas la propriété lubrifiante et que leurs molécules complexes ne peuvent pas attaquer les surfaces métalliques.

Quoiqu'il en soit il pourra sembler nécessaire de trouver une méthode économique d'épuration de ces huiles; ce sera un problème important de l'avenir.

Le gaz qui se dégage pendant la distillation du charbon est très riche en hydrocarbures non saturés (10 %), en méthane et hydrocarbures saturés, principalement l'éthane (30-50 %) et en hydrogène (18-35 %).

A) *Produits non saturés*. — Ils peuvent être absorbés par l'acide sulfurique à l'état d'éthers de cet acide et transformés en alcools correspondants par la vapeur d'eau surchauffée. On obtiendra ainsi un mélange d'alcool ordinaire et d'alcool isopropylique, qui pourra servir comme dissolvant dans de nombreuses fabrications.

Cette méthode a été proposée depuis quelques années pour la régénération de l'éthylène, qui existe dans tous les gaz obtenus dans la distillation sèche; le gaz d'éclairage en contient 3-4 %, le gaz de four à coke 4-5,8 %, mais ceux qui se produisent dans le cracking des huiles en sont

extrêmement riches, jusque 22 %. La Standard Oil applique depuis quelque temps le procédé sur les gaz qu'elle obtient dans ce traitement des huiles lourdes; elle a lancé le produit sur le marché sous le nom de « petrohol » comme dissolvant nouveau.

B) *Produits saturés*. — On pourrait envisager la possibilité de soumettre les gaz de distillation à des essais de liquéfaction afin de séparer successivement les gaz non condensés, hydrogène, méthane et azote et les gaz condensés que l'on pourrait soumettre à la distillation fractionnée: éthylène, butylène, propylène, éthane, propane, butane... etc.

L'éthane pourrait recevoir des applications dans les machines frigorifiques dans lesquelles il peut remplacer l'ammoniaque et l'acide sulfureux lorsque la température à atteindre est très basse; une usine fabricant l'acide nitrique synthétique, par oxydation de l'ammoniaque, à Brodio, l'utilise sous cette forme pour condenser à l'état cristallisé le peroxyde d'azote, qui se trouve à l'état très dilué dans les gaz d'oxydation.

III. — Applications industrielles de la distillation du charbon à basse température.

Après cet exposé succinct de l'opération de la distillation telle qu'elle a pu être étudiée au laboratoire et de l'analyse détaillée des pré-goudrons il importe que nous donnions une description sommaire des applications qui en ont déjà été réalisées dans les trois grands pays qui se sont les premiers intéressés à cette question, l'Allemagne, l'Angleterre et les Etats-Unis.

Le problème ne pouvait pas être posé d'une façon identique dans ces trois pays. Les Anglais et les Américains, disposant de charbons très bitumineux, impropres à l'usage domestique, avaient en vue avant tout d'obtenir un com-

bustible partiellement dégazé brûlant sans fumée, mais le semi-coke, qui avait été considéré, au début, comme le sous-produit le plus important fut rejeté ensuite au second plan devant l'importance grandissante des huiles pour moteurs.

L'Allemagne, au contraire, n'a jamais eu à se préoccuper du combustible sans fumée, étant assez riche en charbons maigres; aussi a-t-elle cherché à exploiter l'étude du charbon comme source de nouvelles matières premières pour son industrie chimique, qui aurait pu en recevoir un nouveau et intense développement. Cette source ne pouvait être trouvée, en dehors des lignites bitumineux, que dans ses charbons gras longue flamme impropres à la carbonisation ordinaire en four à coke. L'exploitation industrielle de la cokéfaction à haute température semblait être parvenue à son point culminant et c'est pourquoi ses instituts de Mülheim et de Breslau se sont acharnés à l'extraction du charbon, des composés, qui pouvaient être considérés comme les sources des hydrocarbures aromatiques qui en provenaient par pyrogénéation.

Ces études, amorcées en 1914, ont été poussées avec énergie dans la direction des benzines, huiles pour moteurs, lubrifiants et paraffines concurremment avec l'industrie du lignite; les savants remarquables, Fischer et Hoffmann, qui sont à la tête de ces instituts, avaient pour mission de susciter de nouvelles applications, d'en faire l'étude scientifique et de les proposer dans la pratique.

C'est ainsi que vient d'être réalisée la transformation par oxydation des paraffines extraites des goudrons, en acides gras à poids moléculaire élevé, pouvant remplacer les huiles dans la fabrication des savons et il ne manque plus qu'une synthèse totale de la glycérine pour que les corps gras eux-mêmes trouvent leur source dans les sous-produits du charbon. De nouvelles découvertes pourront être

tentées sur les fractions riches en hydrocarbures hydro-aromatiques et peut-être pourrons-nous y retrouver un jour la vraie matière première du caoutchouc artificiel.

Rappelons-nous encore que les phénols pourront devenir une matière première précieuse pour la fabrication de résines artificielles et une nouvelle méthode de fabrication du benzol et qu'ils pourront servir à l'imprégnation des bois; que les huiles lourdes et les brais pourront subir avec avantage l'hydrogénation à température élevée et se transformer en huiles légères et moyennes et nous pourrions nous rendre compte que les pré-goudrons deviendront le point de départ d'une foule d'industries nouvelles, qui répandront la richesse dans les pays qui auront l'énergie de les exploiter.

Procédés industriels utilisés en Angleterre — Coalite. — L'Angleterre a été l'initiatrice de la distillation à basse température, comme elle l'a été pour l'industrie du gaz; comme nous l'avons dit ci-dessus les premières tentatives avaient pour but la fabrication d'un combustible sans fumée pour foyers domestiques pouvant remplacer les charbons gras qui déversent des torrents de fumées et de suies sur les grandes villes anglaises; les goudrons n'avaient pas grande importance étant mal connus et l'importance des besoins en huiles était beaucoup plus faible.

La première société, la Coalite Cy, pour la carbonisation à basse température fut fondée en 1906; elle construisit plusieurs usines à Wednesfield, Barking, Plymouth et Hythe.

Le système utilisé à Plymouth consistait en cornues de fonte groupées par 32 dans un massif de four commun; les cornues étaient formées de segments emboîtés à section aplatie, surmontés d'un dôme muni d'un panneau de chargement et d'un tuyau abducteur de gaz et fermés à la partie

inférieure par un panneau à glissière entraîné par un engrenage mû à la main.

Les cornues étaient séparées par des supports prismatiques en terre réfractaire chauffés par brûleurs alimentés avec le gaz de distillation, sans que les flammes ne puissent arriver en contact avec la fonte, la chaleur étant transmise par rayonnement.

La capacité de chaque cornue n'était que de 1,25 tonne par jour et il fallait le nombre énorme de 160 cornues pour une production de 200 tonnes, quantité très faible relativement à l'énorme matériel engagé.

Les gaz et vapeurs étaient aspirés à travers des condenseurs et colonnes de lavage puis refoulés aux brûleurs.

Le chargement et le défournement exigeaient des manipulations pénibles, la vidange devait être facilitée à coup de ringards qui broyaient le coke friable dont un pourcentage important devenait ainsi inutilisable.

Le succès de la Coalite fut éphémère; un an après le début de la fabrication les usines furent arrêtées et démolies. La Société avait eu à lutter contre la guerre sourde des usines à gaz et tous les déboires d'une nouvelle industrie dont la période de mise au point avait été trop écourtée.

Les cornues en fonte se déformaient après un certain temps, se disjoignaient, se trouaient, on se fendaient sous l'influence des températures élevées auxquelles elles étaient soumises et les remplacements de matériel avaient largement dépassé les prévisions; le coke trop friable et pulvérisé en partie pendant la vidange des cornues laissait un déchet important encore aggravé à la sortie des cornues par le copieux arrosage que nécessitait sa grande combustibilité.

Le prix de revient se ressentait encore gravement du coût élevé de la main-d'œuvre trop nombreuse qu'exigeaient les manipulations et de la connaissance très imparfaite des

goudrons dont les applications étaient encore mal connues. Pendant la période d'immobilisation prolongée qui suivit, le problème de la distillation avait changé d'aspect; les travaux de Pictet et de Wheeler avaient fait entrevoir l'importance qu'allait acquérir le pré-goudron et le développement incessant des transports mécaniques avait dirigé tout l'intérêt du monde industriel vers les combustibles liquides dont le prix ne faisait que croître.

La veille de la guerre la Société du Coalite fusionna avec toutes ses filiales en un seul groupement sous le nom de Low température carbonisation Cy, au capital de 1,200,000 liv. st. qui résolut d'adopter un four de type perfectionné en s'inspirant de l'expérience antérieurement acquise (fig. 1 et 2).

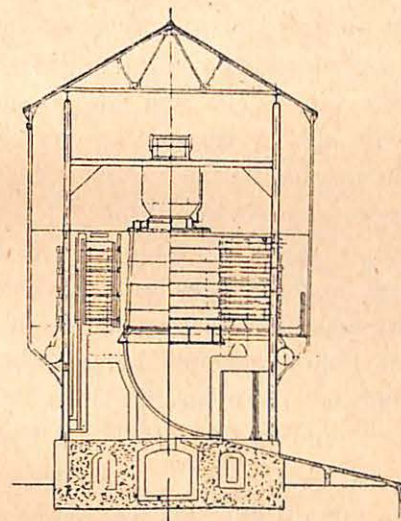


Fig. 1. — Four coalite coupe longitudinale.

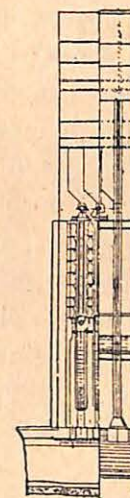


Fig. 2. — Four coalite coupe transversale.

Ce four se rapprochait beaucoup plus du type de four à coke ordinaire; la fonte fut abandonnée et remplacée par la terre réfractaire; les cornues sont réunies par groupes

de 20, elles sont verticales, ont trois mètres de long et de haut sur trente centimètres de largeur. L'usine de Barnsley-Yorkshire mise en marche en 1919 est déjà montée pour un rendement de 70 tonnes par jour, mais son installation de récupération est prévue pour 250 tonnes; avec ses extensions prévues elle aura une production de 70.000 tonnes par an.

Ces cornues n'assurent évidemment pas une imperméabilité absolue, mais afin d'éviter que des retours de gaz à l'intérieur des chambres de chauffe ne viennent provoquer des surchauffes dangereuses pour la qualité des goudrons, toute l'installation est tenue sous une faible dépression qui assure une évacuation rapide des vapeurs. Afin d'assurer une dépression uniforme dans l'ensemble de la cornue, celle-ci est partagée en 3 compartiments par 2 tôles perforées juxtaposées au sommet du four suivant toute sa longueur et écartées à sa base au moyen de tringles; le compartiment intérieure reste vide de charbon, les gaz sont aspirés vers le compartiment vide à travers le charbon froid et échappent ainsi à la surchauffe au contact de la paroi chaude portée à une température de 700°.

Le défournement se produit par l'enlèvement brusque des tringles qui maintenaient les deux tôles perforées écartées vers le bas; elles se rapprochent brusquement et le vide provoqué ainsi produit l'effondrement du semi-coke qui tombe, après rabattement du panneau de fermeture, dans une chambre d'attente à fond incliné, close de toute part.

Cette chambre est conçue suivant une idée très originale et très pratique; elle se limite vers l'extrémité postérieure de la cornue par une surface semi-cylindrique et latéralement par une double paroi en tôle d'acier, l'intérieur de cette paroi est rempli d'eau et l'ensemble constitue une chaudière creuse dans laquelle le coke incandescent

sert de source de chaleur en produisant suffisamment de vapeur à basse pression pour alimenter des gazogènes Mond.

Dès que le coke est refroidi à 160°, on ouvre une porte vers l'avant du four et il dégringole le long d'un couloir incliné vers une courroie transporteuse qui l'emporte et sur laquelle on achève son extinction par un arrosage modéré.

La chambre d'attente-chaudière est encore chauffée extérieurement par les gaz chauds du four qui traversent d'abord une série de carneaux récupérateurs de chaleur, servant au chauffage de l'air et d'où ils s'échappent à la température de 300° et quittent le pourtour de la chaudière à 130°.

Les cornues de distillation sont surmontées de trémies de chargement automatique, alimentées de charbon frais par courroies à racloirs; pendant le séjour assez prolongé du charbon il s'y réchauffe au contact du couvercle de la cornue et par les gaz chauds entourant la paroi, avant d'être introduit.

La superposition des trois chambres — de réchauffage, de distillation et de refroidissement — constitue un dispositif très ingénieux parcequ'il assure une étanchéité parfaite pour les vapeurs dégagées et une économie rigoureuse des calories; de plus le contact de l'air froid est complètement supprimé.

Le semi-coke contient encore 10 % de matières volatiles qui le rendent aisément combustible; il donne 7.420 calories par kilogramme.

Le rendement en huiles semble relativement faible — 73 litres de densité 1,06 par tonne de 1,016 kilogrammes — étant donné le taux élevé de matières volatiles des charbons utilisés; il faut y ajouter 14 litres de benzines légères.

Le rendement en gaz est de 130 mètres cubes à 6.675 calories ; il répond à la composition suivante :

Gaz carbonique . . .	4,5 %	Oléfines	10,1 %
Oxyde de carbone. 7,3 »		Paraffines	3,1 »
Méthane	48,0 »	Hydrogène. . . .	27,5 »

L'opposition des usines à gaz n'ayant pas désarmé un grand nombre d'installations similaires sont en voie de construction en combinaison d'intérêts avec les aciéries de Sheffield auxquelles elles espèrent livrer leur gaz riche, tout en gazéifiant une partie du coke obtenu.

La production anglaise est déjà actuellement de 250.000 tonnes, elle est encore insignifiante en comparaison des besoins qui s'élèvent à 40.000.000 de tonnes ; mais l'idée est lancée et on peut déjà supputer dès maintenant le bénéfice énorme qu'en retirera la nation anglaise, tout en assurant son ravitaillement en huiles.

La comparaison du bilan économique de l'opération est donnée ci-dessous suivant Armstrong, un des directeurs de la Société, comparativement avec celui des cokeries et des usines à gaz ; les chiffres sont donnés en shellings.

	Cokerie		Usine à gaz		Distillerie à b. tempér.	
Coke	0,7 T. à 50 sh.	35	0,5 T. à 30 sh.	15	0,7 T. à 45 sh.	31,50
Gaz	136 m ³	12	340 m ³	30	113 m ³	10
Sulf amoniaque	11,34 kg.	3,10	11,34 kg.	3,10	9,07 kg.	2,50
Goudron	41 litres	4,50	45 litres	5	73 litres	16
				53,10		
Benzol ou benzine p ^r moteur	9 litres	5,00			14 litres	7,50
à déduire :		45		45		67,50
Charbon	1 T. à 30 sh.					
Salaires, frais généraux . .	30 sh.					
Bénéfice		14,60		8,10		22,50

Ce procédé de distillation semble devoir donner toute satisfaction pour les charbons plastiques à la température de distillation commençante, soit vers 380-400° et ne présente pas les inconvénients que nous verrons plus loin ; mais cet avantage est plus ou moins compensé par une lenteur plus grande de l'opération, par sa discontinuité et par l'énorme capital engagé.

Il permettrait toutefois l'utilisation de charbons très riches qui ne peuvent être utilisés, soit en four rotatif, soit en gazogène.

Procédé américain du carbocoal. — Ce procédé appartient à « international Coal products Corporation » ; une petite usine d'expérimentation fut fondée, en 1913, à Irvington, dans le New-Yersey.

Pendant une période de plus de six années, mai 1915 à juin 1921, de nombreux essais y furent faits à l'échelle industrielle sur tous les modèles de cornues proposés pour la distillation continue.

Tous les détails de manutention du charbon y furent étudiés soigneusement, soixante types de cornues différents y furent construits, transformés, étudiés dans toutes les phases de l'opération jusqu'à ce qu'un type pratiquement utilisable eût été créé. De nombreux défauts ont pu être évités dans la construction de cette cornue, défauts que l'on retrouve cependant dans une foule de types proposés ailleurs, convenant peut-être pour un charbon déterminé, mais certainement à rejeter pour d'autres. Ces défauts sont inhérents aux palettes de propulsion de l'appareil agitateur de la masse, qui s'encastrant dans le charbon au point de se bloquer et de briser l'appareil propulseur ; à la nature de la matière des parois de la cornue, le métal se déformant par la chaleur au point de briser les palettes qui viennent buter contre elle ; à la construction des canaux d'amenée et de sortie du charbon ou du coke produit, qui

peuvent s'obstruer par le charbon plastique si la température y est trop prématurément élevée, ou trop lentement transmise.

On y constata que le mode de propulsion par vis sans fin ne pouvait convenir dans le cas de charbons foisonnants et plastiques ; que le système de vidange par panneaux glissants devait être rejeté à cause de leur encrassement par le charbon poisseux, qui n'assure plus leur mobilité ; que le système de propulsion par palettes d'hélice devait être combiné pour arracher à celles-ci le charbon plastique qui s'y accroche pendant la rotation.

La cornue de l'usine de Clinchfield (Virginia), mise en marche en juin 1921, réalise donc le meilleur type résultant de l'expérience acquise pendant cette longue période de tâtonnements (fig. 3 et 4).

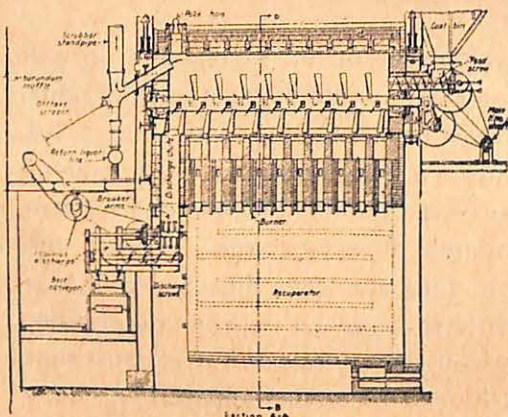


Fig. 3. — Cornue de la Société du Carbocoal.
Section longitudinale.

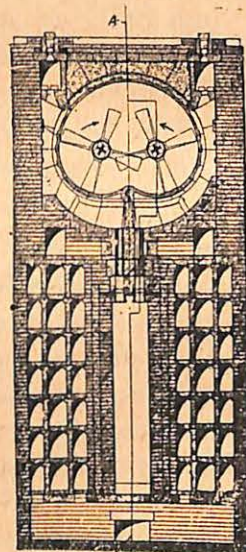


Fig. 4. — Idem.
Section transversale.

Elle est formée d'un moufle à deux cylindres combinés dont la section transversale a la forme d'un cœur renversé ;

son diamètre est 2^m,10, sa longueur est de 5 mètres. Ce moufle est construit en plaques de carborundum emboîtées, reposant sur des supports transversaux réfractaires entre lesquels circulent les flammes. Ce moufle est situé au-dessus d'un récupérateur de chaleur partagé en deux compartiments à circulation alternative de gaz et d'air, séparés par une galerie de visite au plafond de laquelle se trouvent deux rangées de dix brûleurs recevant leur gaz ou l'air chaud comprimé de deux canalisations centrales.

Les moufles sont entourés d'une maçonnerie réfractaire maintenue en état de rigidité dans un cadre de poutrelles tendu au sommet du four par des ressorts en spirale afin de tenir compte des dilatations.

Les mouffles sont munis de deux axes rotatifs à palettes d'hélice, qui se croisent et se débarrassent ainsi mutuellement, comme par l'effet de ciseaux, du charbon qui les encrasse.

Le charbon est introduit dans les cornues, venant des trémières de chargement, par un chenal muni d'une vis transporteuse; il circule dans la cornue pendant trois heures à une température de 450-510°; le coke tombe à l'extrémité opposée dans une cheminée dans laquelle il est happé par un battoir à deux bras et reçu dans un conduit horizontal, qui l'amène par vis transporteuse sur une bande métallique enfermée dans une caisse à l'abri de l'action de l'air; la bande roule sur galets et transporte le coke à l'atelier de briquetage.

Les cornues sont réunies par groupes de vingt-quatre dans un même massif de four, quatre cornues étant alimentées de charbon à la même trémie ; un moteur de cinquante chevaux suffit pour actionner le mécanisme propulseur de douze cornues à la fois.

Le débit est de 1 tonne à l'heure par cornue; la distillation amène la teneur en matières volatiles de 36 à 8-10 %.

Le semi-coke est déversé à l'extrémité du ruban dans un silo où il séjourne à l'abri de l'air chaud jusqu'à sa pulvérisation en cylindres à boulets. La pulvérisation par moulins à marteaux, ou par simples cylindres n'a pas donné de bons résultats.

Le poussier de charbon est mélangé avec 10 % de brai fluide et moulé à l'état de boulets par des machines semblables à celles utilisées dans ce but avec succès dans notre pays. L'utilisation de ces boulets n'est pas recommandable comme combustible pour foyer à cause des fumées engendrées par le goudron adjuvant; ils ont été soumis alors à une nouvelle carbonisation à température plus élevée dans un four incliné assez bien inspiré des fours à distillation ordinaires des usines à gaz. Ce four, qui achève ainsi la fabrication du combustible pour foyer, qui constitue bien ici le but réel de la carbonisation à basse température, comprend six compartiments suivant trois parois verticales et une paroi inclinée longitudinalement; il est chargé des boulets venus de l'usine de briquetage. La distillation, qui s'opère vers 980°, fournit une nouvelle récolte de goudron, dont la composition doit être différente de celle du prégoudron de la première distillation et un coke en boulets très homogènes. Le nombre de ces fours est de dix réunis en un groupe de quatre et un autre de six. Le chargement et le déchargement sont opérés au moyen de panneaux à charnières (fig. 5).

La maçonnerie est en briques siliceuses emboîtées, chaque four a 3^m,66 de largeur, 6^m,44 de longueur, 7^m,93 et 11^m,9 de hauteur; il reçoit une charge de 15 tonnes répartie dans ses six compartiments et la durée de la distillation est de 5-6 heures à 980°. Le coke, ou carbocoal achevé, est éteint par arrosage en wagonnet. Le poids d'une briquette est de 65 grammes.

Les gaz passent d'abord à travers des tubes ascendants

parcourus intérieurement par un mélange froid de goudron et eau ammoniacale; les vapeurs de goudron s'y condensent presque complètement; ils sont aspirés par tuyauteries de 610 millimètres (et pompe à raison de 0,68 m³ par tour) vers un système de réfrigérants alimentés à l'eau.

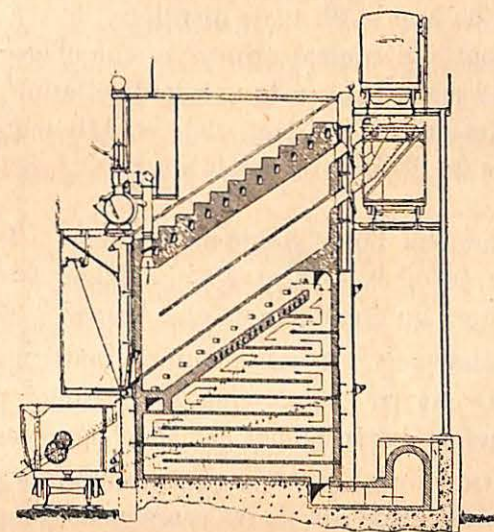


Fig. 5. — Procédé Carbocoal. Four à distillation des briquettes.

Les colonnes de réfrigération ont 3^m,66 de diamètre et 7^m,33 de hauteur, avec une surface utile de 1.115 mètres carrés; le gaz en sort à la température de 45°, passe dans un laveur à ammoniac, dans un séparateur de goudron vésiculaire prévu pour 142.000 mètres cubes et deux laveurs à benzol.

Les canalisations des gaz de distillation à haute et basse température sont distinctes jusqu'au séparateur, à partir duquel les gaz sont réunis dans une canalisation commune; un gazomètre de 2.850 mètres cubes les reçoit avant qu'ils ne soient repris pour être renvoyés aux fours comme combustible.

Chaque tonne de charbon donne 113 litres de pré-goudron et chaque tonne de briquettes 28 litres de goudron ordinaire.

Par fractionnement le pré-goudron donne 66 % de distillats et 34 % de brai, ou 10,1 % d'huiles légères et 56,5 % d'huiles à 35-40 % de phénols. Le goudron des briquettes donne 65 % de brai et 35 % de distillat.

Les gaz sont entièrement utilisés au chauffage; ils comprennent 142 mètres cubes de gaz de distillation à 5.800-6.700 calories dans le premier stade et 113 mètres cubes dans le stade de distillation des briquettes, à 3.100-3.600 calories.

De ce volume total de 255-283 mètres cubes à 4.900 calories 198 mètres cubes servent au chauffage des fours et 60 mètres cubes au chauffage de chaudières.

Seuls les charbons à haute teneur en matières volatiles permettent de couvrir complètement les besoins; pour ceux à 30 % le renfort de gazogènes devient déjà nécessaire.

Il serait évidemment plus utile de réserver les gaz très riches à d'autres usages et de les remplacer complètement par du gaz de gazogène.

La licence du procédé a déjà été acquise par un syndicat japonais.

On remarque dans ces deux premiers procédés le souci commun de proscrire l'usage du fer dans la construction des cornues, malgré l'avantage de sa rigidité, de son imperméabilité et sa grande conductivité thermique.

Ce métal présente en effet un grave défaut; soumises longtemps à une température de 550°, les tôles d'acier et de fer se déforment, augmentent en volume; la fonte elle-même subit des déformations après quelques semaines de chauffage prolongé, elle gonfle par endroits et se fendille en d'autres, on cite comme exemple donné par M. Davidson,

directeur de la Coalite, qu'une cornue de 2,135 mètres de hauteur s'est allongée de 38 millimètres en trois mois.

Cette propriété est relativement peu connue et elle a été mise à l'étude à l'usine d'essai d'Irvington; des revêtements en aluminium, l'alliage du manganèse la ralentissent fortement, mais on a remarqué qu'une pièce résiste dix fois plus longtemps qu'une autre similaire au même travail sans qu'on puisse attribuer cette différence à une cause définie. F. Fischer a même pu constater que ses cylindres en tôle, simplement recouverts d'un vernis à l'aluminium en poudre, résistaient bien plus longtemps que d'autres et il a vivement conseillé ce procédé aux constructeurs de fours rotatifs.

On ne peut nier que ces systèmes de fours sont d'une construction coûteuse par l'emploi de cornues réfractaires ou construites en matériaux en carborundum assemblés; Ce dernier doit influencer beaucoup le prix-de-revient du carbocoal car son oxydation, quoique lente, met tôt ou tard les cornues hors d'usage et leur remplacement exige le démontage de tout le massif.

Ce grave inconvénient et l'opération de redistillation des briquettes, qui peut sembler irrationnelle, rendent le procédé du carbocal peu économique; on ne doit le considérer jusqu'à présent que comme une expérience coûteuse qui n'a pu être réalisée que grâce à l'appui financier du gouvernement américain.

(A suivre).