

BIBLIOGRAPHIE.

1. K. van Nest, H.A. van Westen : « Aspects de la constitution des huiles minérales », p. 309, New York, Elsevier (1951).

2. R.E. Hersch, M.R. Fenske, E.R. Booser et E.F. Koch, J. Inst. Pet., 1950, p. 624.

3. E. Darmois, Compte rendu, 1920, p. 952.

4. Eisenlohr, Zeitsch. Physikal. Chemie, 1910, p. 594.

5. H. Brockman et H. Schodder, Ber., 1941, p. 73.

TRAITEMENT INDUSTRIEL DU GOUDRON DE CARBONISATION A BASSE TEMPERATURE

par J. L. SABATIER

(Charbonnages de France).

Le goudron de basse température, c'est-à-dire celui qui est issu de la carbonisation de la houille pratiquée en-dessous de 600°, diffère notablement, comme on le sait, du goudron de cokerie.

Il s'en distingue par sa richesse en corps phénoliques, par l'absence d'hydrocarbures polynucléaires cristallisables tels que la naphthaline et l'anthracène, par la complexité de sa composition chimique et enfin par une teneur relativement faible en brai.

La complexité particulière de sa constitution chimique se révèle à la fois par la diversité des molécules constituantes (comprenant notamment une part importante de composés aliphatiques et naphéniques à côté de composés aromatiques) et par la fréquence des chaînes latérales acrochées à ces molécules. Ces deux caractéristiques mettent bien en évidence l'effet destructeur et simplificateur du cracking à haute température que le goudron de cokerie a subi dans la cellule de carbonisation. Il faut rappeler d'ailleurs que, pour un même charbon, le rendement en « goudron » n'est que de 3 - 3,5 % par carbonisation à haute température, alors qu'il s'élève à 8 - 10 % par distillation à basse température.

Tel qu'il est actuellement pratiqué, le traitement industriel du goudron de basse température est effectué suivant le même schéma que le traitement traditionnel appliqué au goudron de cokerie :

- un fractionnement primaire par distillation a pour objet de réaliser des coupes aussi nettes que possible;
- des traitements secondaires appropriés sont effectués sur ces coupes par opérations, soit physiques (cristallisation, distillation), soit chimiques (lavages aux acides ou aux bases) en vue de retirer les molécules les plus intéressantes, à l'état aussi pur que possible, pour les livrer comme matières premières à l'industrie chimique de synthèse. Des traitements secondaires plus simples, généralement par redistillation, ont également pour objet de sélectionner ou de préparer des fractions ayant les propriétés requises pour des utilisations définies;
- enfin, dans quelques cas, des fabrications chimiques simples peuvent être réalisées par réac-

tion directe à partir de mélange d'isomères ou de corps à même fonction chimique.

Cependant, le traitement industriel du goudron de basse température présente des difficultés propres dues à la fois à sa plus grande sensibilité thermique et aux propriétés corrosives de certaines fractions.

En outre, la valorisation des différentes coupes pose des problèmes techniques et commerciaux autres que ceux que l'on connaît pour le goudron de cokerie : ils ont leur origine dans les différences de nature et de propriétés qui existent entre les coupes correspondantes des deux types de goudron, mais aussi dans la faible importance des tonnages mis sur le marché jusqu'ici.

I. — DISTILLATION PRIMAIRE

Le goudron brut à 2 % d'eau est distillé à Marienau dans une unité de type classique comportant une colonne à plateaux alimentée par un pipe still.

Le choix des matériaux de la colonne et du pipe still a posé des problèmes de corrosion que l'on a résolus par l'emploi d'acier inoxydable (à 18 % Ni — 8 % Cr — 3 % Mo) aux endroits sensibles, qui sont les parties en contact avec les fractions liquides dont la température dépasse 230° C.

A la sortie du pipe still, la température est au maximum de 380° et la pression de 4 kg. La colonne comporte 27 plateaux.

La distillation primaire fournit les fractions suivantes :

Fractions	Intervalles de distillation	Proportions sur goudron anhydre
Huile légère	avant 185° C	1 %
Huile phénolique I	185°-230° C	20 %
Huile phénolique II	230°-270° C	8 %
Huile de dénaphthalinage	270°-320° C	5 %
Huile lourde	320°-400° C	32 %
Brai (à 70 KS)		31 %
Pertes		1 %

L'unité fonctionne en moyenne 300 jours par an; les arrêts systématiques pour l'entretien sont de l'ordre de 10 à 12 jours par trimestre, au cours desquels on procède au nettoyage du pipe still par combustion contrôlée des dépôts au moyen d'un mélange air-vapeur d'eau.

Le brai est évacué sous forme de plaquettes, de 3 à 5 mm d'épaisseur, obtenues par épandage à chaud à l'extrémité d'une bande mobile de caoutchouc, arrosée à l'eau froide. On obtient une plaque continue de brai, qui se fragmente en fin de course de la bande et se déverse directement en wagon. Sous cette forme, le brai n'a qu'une faible tendance à l'agglutination et se prête aisément aux manipulations. La teneur en eau n'excède pas 1 %.

II. — TRAITEMENTS SECONDAIRES

Dans le cas des goudrons de basse température, les traitements secondaires effectués industriellement jusqu'ici se limitent pratiquement à la récupération des phénols, qui sont d'ailleurs particulièrement abondants.

A) Huile phénolique I.

Cette huile (185°-230° C) contient en moyenne 50 % de corps phénoliques. Le déphénolage est pratiqué par la soude avec neutralisation par l'acide sulfurique. Ces opérations sont effectuées en continu. Les méthodes d'extraction par solvant ou par entraînement azéotropique n'ont pas, jusqu'à présent, donné de résultats économiques.

Le phénol brut obtenu contient de 10 à 13 % d'eau, qui retient en solution du sulfate de soude dont la concentration peut atteindre 70 g/litre.

Cette minéralisation gêne l'utilisation directe du phénol brut, qui dans certains cas est possible. Un procédé de déshydratation et de déminéralisation a été mis au point par traitement ménagé à l'acide sulfurique concentré, celui-ci servant ensuite à la neutralisation de la solution de phénate de soude. La teneur en eau du phénol brut peut être ainsi abaissée à 3 %.

L'obtention d'un phénol brut déshydraté et débarrassé des corps se polymérisant facilement sous forme de brai est également réalisée par distillation, en se servant des deux premières colonnes de l'installation continue de fractionnement décrite ci-après.

Le phénol brut ainsi traité trouve des utilisations directes dans la fabrication de résines phénoplastes moyennant des ajustements appropriés de composition au moyen d'addition d'acide phénique ou de méta-paracrésol.

Pendant, ces possibilités d'utilisation directe restent encore limitées et la majeure partie du phénol brut produit est rectifiée pour obtenir les

différentes fractions commerciales demandées par le marché.

Le fractionnement est réalisé dans une installation continue fonctionnant sous la pression absolue de 200 mm de mercure, qui comporte les colonnes suivantes :

1 colonne à brai	(12 plateaux)
1 colonne de déshydratation	(8 plateaux)
1 colonne à acide phénique	(47 plateaux)
1 colonne à orthocrésol	(47 plateaux)
1 colonne à méta-paracrésol	(47 plateaux)
1 colonne à xylénols	(14 plateaux)

La rectification continue de phénol brut peut être conduite suivant des schémas qui diffèrent avec les objectifs recherchés.

Par exemple, on peut obtenir le fractionnement suivant d'un phénol brut anhydre :

- 11 % d'acide phénique à 90 %;
- 9 % d'orthocrésol à 80 %;
- 25 % de méta-paracrésol à 40-45 % de méta-crésol;
- 50 % de xylénols (40 % de xylénols 205°-230° C et 10 % de xylénols 230°-240° C)
- 5 % de brai.

Environ le tiers des fractions obtenues au fractionnement continu sont commercialisables directement. Les autres fractions sont retraitées dans une colonne discontinue de 60 plateaux opérant sous la pression absolue de 60 mm de mercure, qui permet de préparer :

- de l'acide phénique à point de fusion : 40° C
- de l'orthocrésol à point de fusion : 31° C
- du méta-paracrésol à plus de 50 % de méta-crésol
- les différentes coupes de xylénols demandées par la clientèle.

Pour ces produits, le fractionnement normal qui a été adopté, en tenant compte des utilisations actuelles, conduit aux fractions définies ci-après :

- acide crétylique I : contenant 30 % de méta-crésol;
- acide crétylique II : contenant 10 à 12 % de métacrésol;
- acide crétylique III : contenant 20 % de xylénol 1.3.5;
- acide crétylique IV : (225°-240° C).

B) Huile phénolique II.

Cette huile contient 40 % de corps phénoliques variés : homologues supérieurs des xylénols, oxhydrindènes, naphthols, diphénols, etc...

On peut envisager un déphénolage sommaire par solvant — suivi ou non d'une extraction sélective des diphénols par lavage à l'eau.

Toutefois, cette huile étant un constituant particulièrement actif de la créosote pour imprégnation des bois, et une bonne matière première pour désinfectants, son déphénolage ne présente pas ac-

tuellement d'intérêt économique, sauf dans des cas très particuliers.

III. — APPLICATION ET DEBOUCHES FABRICATIONS ANNEXES

Les produits issus de la distillation primaire et des traitements secondaires se répartissent, comme on vient de le voir, en trois groupes :

- les produits phénoliques représentant environ 10 % du goudron;
- les huiles représentant environ 60 % du goudron;
- le brai représentant environ 30 % du goudron.

A) Produits phénoliques.

La rectification continue fournit déjà plusieurs fractions qui ont un débouché commercial, notamment dans l'industrie des phénoplastes :

- phénol à 90 %;
- m-p-crésol à 40-45 % de méta.

La rectification discontinue permet d'élaborer des produits purs (acide phénique -orthocrésol), des produits concentrés (méta-paracrésol à plus de 50 % de métacrésol) et des fractions normalisées suivant leur usage (acides créyliques).

Sur demande de l'industrie chimique, elle permet également d'extraire des coupes serrées de :

- xylénols 1-2-4 et 1-2-5;
- xylénol 1-3-5.

Ce dernier peut être préparé à l'état pur par cristallisation.

On a déjà vu que l'huile II peut être plus ou moins complètement déphénolée; du bloc de phénols recueillis on peut aisément extraire les diphénoles (*pyrocatechine* et *méthylrésorcine*, en particulier) par lavage sélectif à l'eau, le mélange restant pouvant fournir, soit une base de plastifiants, soit une base de désinfectants, après purification permettant d'éviter les colorations accessoires.

En dehors des fabrications classiques à partir des produits commerciaux usuels (acide phénique — ortho et méta-paracrésol — xylénol 1-3-5), quelques dérivés qui présentent un intérêt industriel peuvent être préparés directement à partir des fractions de xylénols ou de phénols supérieurs, sans nécessiter la séparation préalable des molécules composantes :

1) du bloc des xylénols ou d'une partie de ceux-ci, on obtient par estérification à l'oxychlorure de phosphore des *triarylphosphates*. Ceux-ci se comparent favorablement, au point de vue de la stabilité et du pouvoir plastifiant, aux *tricrésylphosphates* dont on connaît l'emploi en progrès constant dans la mise en œuvre des résines polyvinyliques;

2) l'*hydrogénation* catalytique des xylénols fournit des alkylcyclohexanols et alkylcyclohexanones, que l'industrie des peintures et vernis uti-

lise comme solvants lourds. Ces alcools peuvent également servir à la préparation de plastifiants;

3) l'isobutylation est une méthode efficace pour obtenir des isomères purs, métacrésol, paracrésol, xylénols 2-4, 2-5, 3-4, 3-5.

Elle permet également d'obtenir des dérivés isobutylysés, tels que le *p. terbutylphénol* utilisé dans la fabrication des résines phénoplastes solubles dans les huiles, le *di-terbutyl p. crésol* dont on connaît l'emploi de plus en plus répandu comme agent antioxygène non toxique, le *di-terbutyl m. crésol* stabilisant des carburants et du caoutchouc.

B) Huiles.

Les huiles de goudron de basse température présentent des caractères propres qui les différencient des huiles de goudron de haute température et justifient des applications particulières :

- elles ont un caractère chimique mixte à la fois paraffinique, aromatique et naphtéinique;
- elles ont une bonne miscibilité aux huiles de pétrole;
- elles sont exemptes de dépôts de cristallisation à basse température.

De l'huile phénolique I, on retire une *huile déphénolée* qui constitue un adjuvant pour les bitumes routiers et un bon support pour insecticides et désinfectants agricoles.

L'huile II est, d'une part, un constituant de la créosote pour imprégnation du bois et, d'autre part, une base de désinfectants sous forme d'émulsions savonneuses.

L'*huile à dénaphtalinage* sélectionnée par un coupage précis s'est révélée le meilleur des agents de dénaphtalinage du gaz de cokerie et son emploi s'est répandu dans les installations des Charbonnages de France, des Mines de la Sarre et du Gaz de France. Ce produit, vendu sous la marque « Dénaphtine », est caractérisé par une capacité de rétention de la naphthaline dépassant 5 % du poids d'huile mise en œuvre, et une possibilité d'emploi aux basses températures jusqu'à — 5°.

L'*huile lourde* est un constituant de la créosote, mais sa miscibilité avec les fuels pétroliers permet aussi d'en faire un combustible d'appoint ou de remplacement; elle est également un adjuvant pour les goudrons routiers.

C) Brai.

Le brai de goudron de basse température présente des caractéristiques physiques intermédiaires entre celles du brai de goudron de cokerie et celles des bitumes pétroliers. Il peut être utilisé pour l'agglomération des fines de houille. Mais il est plus intéressant d'exploiter ses qualités propres dans le domaine de l'étanchéité : revêtement ou enduits. D'autre part, des essais d'utilisation de brais mous (brais plus ou moins riches en huiles) pour la fabrication de matériaux enrobés pour re-

vêtements routiers sont en cours. Dans tous les cas, le brai de goudron de basse température se caractérise par une bonne compatibilité avec les bitumes pétroliers.

IV. — CONCLUSION

La valorisation des produits issus du goudron de basse température doit être cherchée dans des

voies différentes de celles suivies pour le goudron de haute température. Les progrès dans la connaissance des qualités propres de ce goudron, ainsi que dans les méthodes de traitement, peuvent encore ouvrir des perspectives nouvelles : dans ce domaine, l'industrie anglaise du goudron de basse température, qui a joué un rôle de pionnier, continue à apporter sa contribution.
