

LA VI^e CONFERENCE INTERNATIONALE SUR LA SCIENCE DU CHARBON

Münster (Westphalie) du 1 au 3 juin 1965

Compte rendu par

J. BRICTEUX, M. NEURAY et R. NOËL

Docteurs en Sciences attachés à INICHAR.

La 6^{me} Conférence Internationale sur la Science du Charbon s'est tenue à Münster (Westphalie) du 1^{er} au 3 juin 1965. Ces conférences, créées en 1955, réunissent, tous les deux ou trois ans, les chercheurs dont les travaux ont pour objet la connaissance de la structure ultime des charbons. Bien que ces travaux ressortent principalement de la recherche fondamentale, ils constituent cependant, très souvent, une étape importante et nécessaire dans les applications pratiques des industries charbonnière et cokière. C'est pourquoi, les grandes organisations de recherche appliquée de ces industries ont toujours participé activement à la mise sur pied de ces journées d'étude qui recueillent, à chaque session, un important succès. Cette année, près de 200 participants appartenant à 22 pays étaient inscrits et 51 communications ont été présentées.

La réunion débutait par deux conférences générales. La première, du Dr. W. Reerink, Directeur du Bergbau-Forschung à Essen, traitait de l'importance de la recherche pour l'industrie charbonnière ; la deuxième, du Dr. P. Given, de l'Université de Pennsylvanie, constituait un rapport sur la Conférence Américaine sur la Science du Charbon tenue, en 1964, à l'Université de Pennsylvanie.

La réunion se poursuit par la présentation des communications groupées selon les thèmes suivants :

1. Houillification et pétrographie.
2. Propriétés optiques du charbon et du coke
3. Constitution du charbon :
 - A. Oxydation et halogénéation - Acides humiques
 - B. Hydrogénation et extraction
4. Structure et réactivité, à l'état solide, de la houille et du coke :
 - A. Adsorption, surface interne et structure poreuse de la houille et du coke
 - B. Oxydation par l'air, combustion et gazéification.

VI^e INTERNATIONALE CONFERENTIE OVER DE KOLEN

Münster (Westphalie) van 1 tot 3 juni 1965

Verslag door

J. BRICTEUX, M. NEURAY en R. NOËL

Doctors in de Wetenschappen, verbonden aan INICHAR.

De 6^e Internationale Conferentie over de Kolen werd gehouden te Münster (Westfalen) van 1 tot 3 juni 1965. Deze conferenties worden om de twee of drie jaar gehouden en brengen al diegenen samen die zich inspannen om meer licht te werpen op de uiteindelijke structuur van de kolen. Alhoewel het hier meestal basiswerk betreft worden toch ook zeer dikwijls belangrijke stappen gezet op het gebied van de praktische toepassingen in de kolennijverheid en de cokesindustrie. Daarom hebben de grote organisaties die zich bezighouden met het toepasselijk onderzoek in genoemde industrieën steeds actief meegewerkt bij het inrichten van deze studiedagen die telkens een groot succes kennen. Dit jaar waren ongeveer 220 deelnemers uit 22 landen ingeschreven en waren er 51 voordrachten.

De zittingen begonnen met twee conferenties van algemene aard. De eerste was van Dr. W. Reerink, Directeur van de Bergbau-Forschung te Essen, en handelde over het belang van het opzoekingswerk in de kolennijverheid ; de tweede, van Dr. P. Given van de Universiteit van Pennsylvanie, was een verslag over de Amerikaanse Conferentie over de kolen die in 1964 aan de Universiteit van Pennsylvanie gehouden werd.

Daarop volgden de andere voordrachten die naar hun onderwerp als volgt kunnen onderverdeeld worden :

1. Inkoling en petrografie.
2. Optische eigenschappen van de kolen en de cokes.
3. Samenstelling van de kolen :
 - A. Oxydatie en halogenatie - Huminezuren
 - B. Hydrogenatie en extractie
4. Structuur en reactiviteit van kolen en cokes in vaste toestand :
 - A. Adsorptie, inwendig oppervlak en poriënstructuur van de kolen en de cokes
 - B. Oxydatie in de lucht, verbranding en vergas-sing.

5. Décomposition thermique du charbon :

- A. Pyrolyse
- B. Cokéfaction
- C. Goudrons de basse température.

Pour chaque section et sous-section, des exposés de synthèse rédigés en trois langues (allemand, anglais et français) avaient été établis par divers rapporteurs. De ce fait, les réunions étaient consacrées à l'audition de ces rapports et à la discussion approfondie des travaux individuels. Nous présentons un bref résumé des conférences générales et un aperçu des diverses communications. Cet aperçu est directement inspiré des exposés des rapporteurs et, dans certains cas, des résumés des communications. Nous remercions vivement les autorités organisatrices de la Conférence et, en particulier M^{lle} le Prof.-Dr. Mackowsky, qui nous ont autorisés à utiliser ceux-ci.

I. RESUME DES CONFERENCES GENERALES

1. L'importance de la recherche pour d'industrie charbonnière.

par le Dr. W. REERINK, Directeur du Bergbau-Forschung, à Essen.

Après avoir fait l'historique de la recherche charbonnière en Allemagne, le Dr. Reerink fait le point de ses tâches actuelles qui sont effectuées par 600 personnes groupées au sein du Bergbau-Forschung.

Tout en mettant l'accent sur la priorité qu'il faut actuellement accorder à la recherche qui concerne la sécurité et l'efficacité dans l'exploitation minière, l'orateur se dit convaincu qu'il faut aussi poursuivre les recherches sur la valorisation des charbons, en faisant une part importante à la recherche fondamentale. Il remercie, en passant, la Haute Autorité de la CECA qui, consciente de cette nécessité, a accordé des crédits importants pour la recherche fondamentale aux grands organismes de ses pays membres.

S'il est beaucoup plus difficile de démontrer l'utilité de la recherche fondamentale pour l'industrie minière que pour d'autres branches industrielles, des exemples frappants et récents peuvent cependant être évoqués. Le Dr. W. Reerink cite celui de l'étude microscopique des charbons qui, poursuivie pendant longtemps par des botanistes ou des paléontologues dans le cadre de la recherche fondamentale pure, a conduit à des résultats tels sur le plan pratique que des sociétés charbonnières américaines entretiennent aujourd'hui un service spécial de consultation pétrographique dans le cadre de leur service régulier à la clientèle.

5. Thermische ontbinding van de kolen :

- A. Pyrolysen
- B. Verkooksing
- C. Lage-temperatuur-teer.

Verschillende verslaggevers hadden voor elke afdeling en onderafdeling beknopte teksten opgesteld in drie talen (Duits, Engels en Frans). Zodoende kon men tijdens de vergaderingen deze verslagen beluisteren en nadien de verschillende werken diepgaand bespreken. Wij laten hierna een beknopte samenvatting van de algemene conferenties en een overzicht van de verschillende voordrachten volgen. Dit overzicht stamt rechtstreeks uit de mededelingen van de verslaggevers en in enkele gevallen op de samenvattingen van de conferenties. Onze meest oprechte dank gaat naar de inrichtende autoriteiten van de Conferentie en bijzonder naar Mevrouw Prof.-Dr. Mackowsky, die ons toelating hebben verleend om deze dokumenten te gebruiken.

I. SAMENVATTING VAN DE ALGEMENE CONFERENTIES

1. Het belang van het onderzoekswerk in de kolennijverheid.

door Dr. W. REERINK, Directeur van de Bergbau-Forschung te Essen.

Dr. Reerink heeft eerst de historiek van het onderzoekswerk in Duitsland beschreven en nadien uitgeweid over het werk dat thans door 600 personen allen behorend tot de Bergbau-Forschung wordt uitgevoerd.

Zonder het primordiaal belang van het opsporingswerk op het gebied van de veiligheid en de doelmatigheid in de mijnbouw te ontkennen is de spreker er toch van overtuigd dat ook het onderzoekswerk over de valorisatie van de kolen moet voortgezet worden en dat een ruim gedeelte daarvan basiswerk moet zijn. Hij bedankt terloops de Hoge Autoriteit van de EGKS, die zich van deze noodzaak bewust is en daarom belangrijke kredieten voor basisonderzoek heeft toegekend aan de grote organismen in de lidstaten.

Al is de waarde van het basisonderzoek in de mijnbouw lang niet zo vanzelfsprekend als in andere nijverheidstakken, toch kunnen talrijke en recente voorbeelden van het tegenovergestelde worden aangehaald. Dr. W. Reerink geeft een voorbeeld : de mikroskopische studie van de kolen, deel uitmakend van het zuivere basisonderzoek, dat lange tijd het terrein van plantenkundigen en paleontologen was, maar dat tot zulkdanige praktische resultaten heeft geleid dat de Amerikaanse mijnondernemingen nu een speciale petrografische consultatiedienst hebben ingeschakeld in het raam van hun gewone cliënteel-diensten.

Il faut citer encore les recherches fondamentales de Karl Ziegler, Prix Nobel, à l'Institut de Recherche Charbonnière Max Planck, qui ont démontré que la recherche fondamentale peut toujours découvrir des terres inconnues immenses, si l'on y met les efforts concentrés d'idées, d'assiduité et de patience.

2. Rapport sur la Conférence Américaine sur la Science du Charbon.

par le Dr. P.H. GIVEN de l'Université de Pennsylvanie.

L'exposé du Dr. Given relatif à la Conférence Américaine sur la Science du Charbon, étant lui-même un résumé très succinct des conférences présentées à cette occasion, il ne nous serait possible de le présenter qu'en le recopiant. Que l'on sache donc que cette Conférence Américaine est née du fait que les chercheurs de ce pays, appartenant à des disciplines scientifiques différentes, qui étudiaient le charbon, ont ressenti la nécessité de contacts interdisciplinaires plus étroits pour mener à bien leurs recherches.

Six thèmes principaux ont été traités :

- 1) La houillification, envisagée depuis les phénomènes de tourbification jusqu'aux restes organiques charbonneux les plus évolués de l'ère primaire.
- 2) Le métamorphisme du charbon, envisagé dans les facteurs géologiques et physiques.
- 3) L'hétérogénéité du charbon, considérée tant dans sa composition pétrographique que dans la distribution des éléments rares.
- 4) La structure physique des charbons : texture poreuse, surface interne.
- 5) La structure chimique des charbons, étudiée par solvants, par oxydation, par dépolymérisation, par résonance magnétique nucléaire.
- 6) Réactions et réactivité : d'une part, relation entre les propriétés fondamentales pétrographiques, physiques et chimiques du charbon et son comportement dans l'utilisation pratique, particulièrement dans la carbonisation, la combustion, l'inflammation ; d'autre part, comportement du charbon lors de l'utilisation des plasmas et réactions à très haute température (5000° K), soit par décharges électriques dans l'argon, soit par tube à éclairs ou par laser.

Devant l'intérêt des travaux exposés et, plus encore, des discussions fort animées auxquelles ils donnèrent lieu, les chercheurs américains ont décidé de tenir à l'avenir d'autres réunions de ce genre, la prochaine devant probablement avoir lieu en 1968.

Men mag ook het basiswerk dat Karl Ziegler, Nobelprijswinnaar, bij het Instituut voor opzoekingswerk in verband met de Kolen Max Planck uitvoerde, niet vergeten ; hij heeft aangetoond dat men langs het basiswerk nog steeds grote onbekende gebieden kan ontsluiten, wanneer men blijk geeft van de nodige vindingrijkheid, van vastberadenheid en geduld.

2. Verslag over de Amerikaanse Conferentie over de Kolen.

door Dr. P.H. GIVEN, van de Universiteit van Pennsylvania.

De uiteenzetting van Dr. Given over de Amerikaanse Conferentie over de Kolen is reeds een zeer beknopte samenvatting van de conferenties die bij die gelegenheid gehouden werden. Wij zouden ze dan ook maar alleen letterlijk kunnen weergeven. De Amerikaanse Conferentie is ontstaan uit de behoefte van de zoekers in dit land, die tot verschillende takken van de wetenschap behoorden doch allen kolen bestuderen, om tussen die verschillende wetenschappelijke vertakkingen nauwere contacten te leggen ten einde het gestelde doel te bereiken.

Er werden hoofdzakelijk zes thema's behandeld :

- 1) De inkoling, van de verschijnselen bij het vormen van turf tot de meest geëvolueerde organische kolenresten van het primaire tijdperk.
- 2) Het metamorfisme van de kolen, volgens zijn geologische en zijn fysieke factoren.
- 3) De heterogeniteit van de kolen, zowel in hun petrografische samenstelling als in de verspreiding van de zeldzame elementen.
- 4) De fysieke structuur van de kolen : poreuze textuur, inwendig oppervlak.
- 5) De scheikundige structuur van de kolen, bestudeerd met behulp van oplosmiddelen, oxydatie, depolimerisatie, magnetische kernresonantie.
- 6) Reakties en reaktiviteit : enerzijds : het verband tussen de fundamentele petrografische, fysieke en scheikundige eigenschappen van de kolen en hun gedrag bij het gebruik, vooral dan de carbonisatie, de verbranding en de ontvlaming ; anderzijds : het gedrag van de kolen bij het gebruik van de plasma's en reakties op zeer hoge temperatuur (5000° K), hetzij bij elektrische ontleding in argon, hetzij met flietsbuizen hetzij met laser.

Wegens het succes van hun voordrachten en meer nog wegens de daarop volgende levendige besprekingen hebben de Amerikaanse zoekers besloten nog meer soortgelijke bijeenkomsten te gaan beleggen ; de volgende zijn gepland voor 1968.

Comme on le voit par l'exposé des thèmes présentés à la Conférence Américaine sur la Science du Charbon, les préoccupations des chercheurs de ce pays rejoignent celles de leurs collègues européens présents à Münster et dont nous allons maintenant résumer les communications.

II. APERÇU DES COMMUNICATIONS

1. Houillification et pétrographie.

Rapporteur : M^{11e} M. Th. MACKOWSKY.

Communications :

- a) Sur le problème de l'origine de la Fusite par D. RUSTSCHEW.
- b) Une détermination par spectrométrie de masse de l'abondance relative des isotopes du carbone dans les combustibles fossiles et sa signification en rapport avec la structure et le métamorphisme par D.K. SEN, H.S. RAO et A. LAHIRI.
- c) Origine et développement du rang des charbons par J.B. CALDWELL.
- d) Etudes physico-chimiques sur les propriétés et la structure des charbons cokéfiant et de leur coke par S. JASIENKO.
- e) Recherche du mécanisme de formation du goudron naissant lors de la carbonisation fluide du charbon agglutinant en atmosphère inerte. Identification détaillée de ces goudrons obtenus dans l'intervalle 300 - 500° C par P. DATH, J. MAHIEU, R. SCUFLAIRE et E. GRAND'RY.

La première question que l'on se pose à propos du charbon est celle de son origine et, plus particulièrement, celle des processus de houillification ou de transformation du matériel végétal originel qui ont abouti à la houille et à l'antracite.

Il est admis aujourd'hui que la houillification comporte habituellement deux phases : une première phase biochimique et une deuxième phase géochimique appelée aussi métamorphisme.

Dans la première phase, la transformation consécutive à la mort lente des végétaux originels est due à des processus microbiologiques débutant toujours dans des conditions aérobies et suivis plus ou moins rapidement de phénomènes rigoureusement anaérobies.

Les éléments constitutifs attaqués ne sont pas les mêmes en milieu oxydant ou en milieu réducteur. En milieu réducteur, en effet, c'est l'oxygène des molécules organiques des végétaux qui fournit l'énergie nécessaire à la vie des microorganismes, les réactions développées conduisant à un enrichissement en carbone moins élevé qu'en milieu oxydant et à la formation de « gels humiques ».

Men bemerkt langs deze opsomming om dat de zoekers ginder dezelfde bedoelingen hadden als hun Europese collega's die te Münster overwegend waren, en wier conferenties wij nu in het kort laten volgen.

II. OVERZICHT OVER DE VOORDRACHTEN

1. Inkoling en petrografie.

Verslaggever : Mej. M. Th. MACKOWSKY.

Voordrachten :

- a) Over het probleem van het ontstaan van fusiet door D. RUSTSCHEW.
- b) Bepaling door massaspektrografie van de relatieve talrijkheid van de koolstofisotopen in de fossiele brandstoffen en het belang ervan uit oogpunt structuur en metamorfisme door D.K. SEN, H.S. RAO en A. LAHIRI.
- c) Oorsprong en ontwikkeling van de rang der kolen door J.B. CALDWELL.
- d) Fysico-chemische studie van de eigenschappen der cokeskolen en hun cokes door S. JASIENKO.
- e) Opzoekingen naar het mechanisme van de vorming van teer uit de vloeïende carbonisatie van smeltende kolen in een inert midden. Gedetailleerde vereenzelviging van de teersoorten bekomen tussen 300 en 500° C door P. DATH, J. MAHIEU, R. SOUFLAIRE en E. GRAND'RY.

De eerste vraag die men zich omtrent kolen stelt houdt verband met hun oorsprong en meer bijzonder met het inkolingsproces waardoor het oorspronkelijk plantaardig materiaal omgezet wordt in kolen en antraciet.

Men neemt thans aan dat de inkoling gewoonlijk twee fazen bevat : eerst een biochemische en dan een geochemische die ook de naam draagt van metamorfisme.

De transformatie die zich voltrekt in de eerste fase na het afsterven van de oorspronkelijke planten is te wijten aan een microbiologisch proces die altijd aerobisch begint doch waarvan de voorwaarden na min of meer lange tijd streng anaerobisch worden.

Welke elementen achtereenvolgens aangetast worden hangt ervan af of het midden oxyderend of reducerend is. In reducerend midden levert de zuurstof van de organische molekulen der planten de nodige energie aan de mikroorganismen en leiden de voorkomende reacties tot een minder snelle aanrijking in koolstof dan in oxyderend midden, en tot de vorming van « humus-gels ».

C'est le type même de formation que l'on s'accorde à attribuer à la vitrinite, macéral le plus abondant de nos charbons du Carbonifère. Si l'on est généralement d'accord sur le mode de formation de la vitrinite, il n'en va pas de même pour les macéraux du groupe de l'inertite, c'est-à-dire : la micrinite, la semi-fusinite et la fusinite.

On a défendu de façon presque générale, il y a 30 ans, l'idée que la fusite résulterait en premier lieu d'incendies de forêts et devrait donc être considérée comme du charbon de bois fossile. Mais, les travaux de M. Teichmüller, E. Stach et W. Pickhardt ont montré que la fusite pouvait aussi se former par décomposition à température ordinaire. Dès lors, il fallait distinguer et trouver des critères de distinction entre la fusite d'origine ignée et la fusite de décomposition.

C'est un des buts de la première communication présentée sur ce thème par Rustschew en utilisant l'analyse thermique différentielle, la spectroscopie infra-rouge, les dosages de soufre total et de soufre volatil sur des lignites bulgares, du charbon de bois et un charbon à gaz.

Les résultats ont montré qu'il y avait une beaucoup plus grande analogie :

- 1) entre la fusite et le charbon de bois qu'entre la fusite et le lignite riche en vitrinite ;
- 2) entre la fusite et le charbon à gaz traité à haute température, qu'entre la fusite et le même charbon traité à plus basse température.

L'auteur a été ainsi amené à supposer que la fusite prend naissance à une température supérieure à 600° C, donc par incendie de forêt.

La deuxième communication, présentée par les chercheurs indiens Sen, Rao et Lahiri, se situe dans le cadre des recherches sur la limite entre la phase biochimique et la phase géochimique de la houillification. Ces auteurs se fondent sur l'existence naturelle de trois isotopes du carbone : C^{12} , C^{13} et C^{14} . La période du carbone radioactif C^{14} étant de 6.000 ans, on ne doit pas s'attendre à le trouver encore dans les charbons fossiles. Par contre, le rapport C^{12}/C^{13} (ainsi que la teneur en azote) apparaît élevé pour la houillification biochimique et bas pour la houillification géochimique. Toutefois, il semble que ce rapport soit indépendant de l'âge géologique, ce dont on peut s'étonner, car on peut très bien concevoir que l'augmentation de la teneur en C s'accompagne d'un déplacement du rapport de la houillification biochimique à la houillification géochimique au bénéfice de cette dernière, cette variation devrait alors être liée à un enrichissement en C^{13} et par conséquent, à une baisse du rapport C^{12}/C^{13} .

Il faut donc examiner avec soin si une faible valeur de ce rapport est davantage le signe d'un arrêt précoce de la phase biochimique que celui d'une phase géochimique intense.

Het is precies de soort transformatie waarvan men aanneemt dat ze vitriniet oplevert, het meest overvloedig voorkomende maceraal bestanddeel van onze kolen uit het carboon. Men is minder eensgezind omtrent de maceralen van de inertietgroep, 't is te zeggen : het mikriniet, het semi-fusiniel en het vitriet.

30 jaar geleden werd vrij algemeen beweerd dat fusiet in de eerste plaats het resultaat van bosbranden zou zijn, en bijgevolg moest beschouwd worden als fossiele houtskool. De studies van M. Teichmüller, E. Stach en W. Pickhardt hebben echter bewezen dat fusiet ook het produkt kan zijn van een ontbinding op gewone temperatuur. Bijgevolg moest een onderscheid worden gemaakt en moesten de eigen kenmerken van fusiet van een brand en fusiet ontstaan door ontbinding bepaald worden.

Dit is onder meer het doel van de eerste voordracht, over dit onderwerp gehouden door Rustschew die gebruik maakt van de differentiale thermische analyse, de infra-rode spektroskopie, de bepaling van de totale hoeveelheid zwavel en van de hoeveelheid vluchtige zwavel, op Bulgaars ligniet, op houtskool en op vlamkolen.

De resultaten wijzen op een grotere analogie :

- 1) tussen fusiet en houtskool dan tussen fusiet en vitrinietrijk ligniet ;
- 2) tussen fusiet en op hoge temperatuur behandelde gaskolen dan tussen fusiet en dezelve kolen behandeld op lagere temperatuur.

Dit heeft de spreker gebracht tot de veronderstelling dat fusiet ontstaat bij een temperatuur van meer dan 600° C, dus door bosbrand.

De tweede voordracht, van de hand van de Indische geleerden Sen, Rao en Lahiri, behandelt opzoekingswerk over de grens tussen de biochemische en de geochemische fase in de inkoling. Deze drie auteurs spreken over het bestaan in de natuur van drie koolstofisotopen : C^{12} , C^{13} en C^{14} . Aangezien de periode van het radioactieve koolstof C^{14} 6.000 jaar bedraagt bestaat er geen kans om het nog in de fossiele kolen terug te vinden. Daarentegen vindt men een hoge verhouding C^{12}/C^{13} (alsmede een hoog stikstofgehalte) tijdens de biochemische inkoling en een lage verhouding tijdens de geochemische. Toch schijnt deze verhouding onafhankelijk te zijn van de geologische ouderdom hetgeen eigenaardig is : men zou gemakkelijker begrijpen dat een toeneming van het koolstofgehalte gepaard gaat met een verschuiving van de biochemische naar de geochemische inkoling ; deze verschuiving zou dan moeten samengaan met een verrijking in het C^{13} en dus een vermindering van de verhouding C^{12}/C^{13} .

Men dient dus zorgvuldig na te gaan of een lage waarde van deze verhouding duidt op een voortijdig afsluiten van de biochemische fase dan wel op een intense geochemische fase.

Il faut encore noter que la pression est tenue, par les auteurs, comme un paramètre déterminant du métamorphisme, mais non la température.

Ceci serait en contradiction avec les résultats des travaux présentés par Caldwell dans la troisième communication. Pour Caldwell, en effet, non seulement il est impossible de parler du degré de houillification d'une couche (mais en toute rigueur, de celui d'un grain de charbon homogène individuel), mais encore, la houillification est un processus continu, dépourvu de variations brutales.

A partir de débris végétaux identiques, on peut arriver, dans une même couche à différents grains de charbon ayant des propriétés différentes, si les conditions de houillification ont été différentes, en dépit de l'identité du point de départ.

Toutefois, le processus de houillification a été continu dans chaque cas. Il en résulte que les valeurs trouvées pour une propriété déterminée de différents grains de charbon ne sont continues que si le produit initial est effectivement le même; elles deviennent discontinues dans le cas contraire. D'après Caldwell, le degré de houillification peut résulter aussi bien d'un métamorphisme régional que d'un métamorphisme de contact. Le premier est déterminé surtout par le degré géothermique lié à la profondeur, et par le temps. Le second est déterminé surtout par la température et l'épaisseur de l'intrusion, ainsi que par la conductibilité thermique, plus que par le temps. L'auteur élabore des formules groupant ces facteurs, pour calculer la distribution des températures dans la couche ou le temps nécessaire à son établissement.

A partir de ces formules, et de deux examens de charbon écossais transformés par métamorphisme de contact, l'auteur montre que la formation d'un anthracite par ce type de métamorphisme exige des températures atteignant 320° C et des durées de milliers d'années. Il admet par ailleurs, pour la même transformation par métamorphisme régional, des températures nettement inférieures mais des durées considérablement plus longues. C'est ce que montre le tableau I.

Opvallend is ook dat de druk door de opstellers voor een bepalende parameter wordt gehouden, doch de temperatuur niet.

Dit zou in strijd zijn met de resultaten van het werk dat Caldwell in de derde voordracht bespreekt. Voor hem is het niet alleen onmogelijk te spreken van de inkolingsgraad van een laag (wel, om gans precies te zijn, van de inkolingsgraad van een individuele homogene korrel), maar ook is het inkolingsproces continu en zonder brutale schommelingen.

Uitgaande van identieke plantenresten levert eenzelfde kolenlaag korrels met verschillende eigenschappen, wanneer de inkoling in andere voorwaarden verlopen is, ondanks het gemeenschappelijk punt van vertrek.

Niettemin is het inkolingsproces in elk geval continu. Daaruit volgt dat de cijfers die een bepaalde eigenschap uitdrukken bij verschillende korrels enkel dan bij elkaar aansluiten wanneer het oorspronkelijk produkt hetzelfde is geweest; deze cijfers worden discontinu in het tegenovergestelde geval. Volgens Caldwell kan de graad van inkoling even goed afhangen van een -streekmetamorfisme als van een kontaktmetamorfisme. In het eerste geval speelt de geothermische graad een hoofdrol, in functie van de diepte en de tijd; in het tweede geval is het de temperatuur en de dikte van het insluitel, alsmede de thermische geleidbaarheid, meer dan de tijd. De schrijver werkt met deze factoren formules uit waarmee het temperatuurverloop in de laag en de tijd nodig voor het opkomen van de temperatuur kunnen berekend worden.

Met behulp van deze formules en twee kolensoorten uit Schotland die door kontaktmetamorfisme zijn ontstaan toont de schrijver aan dat de vorming van antraciet volgens dit type van metamorfisme temperaturen tot 320° C en een duur van verschillende duizenden jaren vergt. Voor dezelfde transformatie langs het streekmetamorfisme neemt hij ten andere merkkelijk lagere temperaturen aan doch een duur van miljoenen jaren. Dit wordt geïllustreerd door tabel I.

TABLEAU I.

Métamorphisme de contact		Métamorphisme régional	
Rang	T° (jusque °C)	Rang	T° (jusque °C)
Charbons inaltérés	160° C	Transition entre charbons à forte teneur en M.V. et charbons à coke	80° C
Charbons de 19,5 à 9,5 % de M.V.	260° C	Charbons à coke	120° C
Anthracites : — de 9,5 % de M.V.	320° C	Charbons de 19,5 à 9,5 % de M.V.	155° C
Les durées d'action nécessaires sont de l'ordre de milliers d'années		Anthracites : — de 9,5 % de M.V.	> 170° C
		Les durées d'action nécessaires sont de l'ordre de millions d'années	

TABEL I.

Kontaktmetamorfisme		Streekmetamorfisme	
Rang	T° (tot °C)	Rang	T° (tot °C)
Oorspronkelijke kolen	160° C	Overgang tussen kolen met hoog gehalte aan vluchtige bestanddelen en cokeskolen	80° C
		Cokeskolen	120° C
Kolen met van 19,5 tot 9,5 % V.B.	260° C	Kolen met van 19,5 tot 9,5 % V.B.	155° C
Antraciet : — 9,5 % V.B.	320° C	Antraciet : — 9,5 % V.B.	> 170° C
De bewerking vereist een duur van de orde van grootte van duizenden jaren		De bewerking vereist een duur van de orde van grootte van miljoenen jaren	

Le rôle décisif de la température et du temps que Caldwell dégage essentiellement de son travail a été également souligné récemment par M. Teichmüller et sera reconnu de façon tout à fait générale.

Les deux dernières communications sont consacrées à une caractérisation plus précise des propriétés physiques, chimiques et technologiques des macéraux.

Jasienko compare tout d'abord certaines propriétés des macéraux et du charbon global dont ils sont extraits. Le tableau II donne les résultats de cette étude, en bon accord avec des études similaires de Van Krevelen et Kröger.

Caldwell is niet de enige die in zijn werken wijst op de beslissende rol van de temperatuur en de tijd ; ook M. Teichmüller heeft dit onderstreept en iedereen helt naar dezelfde opvatting over.

De laatste twee voordrachten handelden over een betere karakterisering van de fysieke, chemische en technologische eigenschappen van de macerale bestanddelen.

Jasienko begint met een vergelijking van de eigenschappen van de maceralen en de gehele kolen waar ze aan onttrokken zijn. De volgende tabel geeft de resultaten van deze studie, resultaten die ten andere goed overeenkomen met de studies van van Krevelen en Kröger over hetzelfde onderwerp.

TABLEAU II.

Matières volatiles	Exinite (E)	Vitrinite (V)	Ch. global	Micrinite (M)	Fusite (F)
Pouvoir de gonflement	V	Ch. Gl.	E	M	F
Dilatation	E	V	Ch. Gl.	M	F
Vitesse de décomposition	E	V	Ch. Gl.	M	F
Rendement en goudron	E. élevé	V. élevé	Ch. moyen	M. faible	
Rendement en coke	F	M	Ch. Gl.	V	E
— Sens de la diminution —>					

TABEL II.

Vluchtige bestanddelen	Exiniet (E)	Vitriniet (V)	Gl. Kolen	Micriniet (M)	Fusiet (F)
Zwellingsvermogen	V	Gl. K	E	M	F
Uitzetting	E	V	Gl. K.	M	F
Ontbindingssnelheid	E	V	Gl. K.	M	F
Rendement in teer	E hoog	V hoog	Gl. K. gemidd.	M zwak	
Rendement in cokes	F	M	Gl. K.	V	E
— Zin van de vermindering —>					

Cette étude est complétée par l'examen des propriétés optiques des cokes dérivés des macéraux et du charbon global et par l'analyse de leur structure fine aux rayons X.

Pour les charbons étudiés par Jasienko, seule la fusinite donne un coke isotrope, tous les autres cokes étant anisotropes. Ceci correspondrait au fait que, seule, la fusinite est vraiment inerte et peut être cause de fissuration, donc d'un abaissement de la résistance mécanique du coke.

La grandeur des plages d'anisotropie et l'intensité de l'anisotropie diffèrent pour chacun des macéraux d'un même charbon. Ils varient en outre avec le degré de houillification du charbon.

Les plages d'anisotropie les plus homogènes s'observent dans les cokes de vitrinite et d'exinite. Elles ne sont pas homogènes dans les cokes de micrinite, ce qui correspondrait à un médiocre comportement plastique de ce macéral. La micrinite ne serait donc pas tout à fait inerte, mais réduirait seulement le pouvoir cokéfiant en agissant comme un amaigrissant.

L'auteur constate aussi que l'étendue des plages d'anisotropie est très petite dans le coke d'exinite, beaucoup plus forte dans le coke de vitrinite et que cette étendue augmente avec le degré de houillification.

L'examen aux rayons X des charbons et des macéraux de départ et de leur coke a montré dans les cokes une diminution de la distance interplanaire, sauf pour les cokes de micrinite et de fusinite, et une augmentation de la taille des cristallites.

Enfin, l'auteur étudie et compare le pouvoir cokéfiant et les propriétés optiques d'extraits et de résidus d'extraction à la pyridine, d'extraits et de résidus d'extraction au chloroforme des extraits pyridiniques du charbon global.

L'extrait à la pyridine a des propriétés comparables à celles de la vitrinite, le résidu a des propriétés comparables à celles de la micrinite, l'extrait du résidu au chloroforme à celles de l'exinite et le résidu de cette extraction à celles de la fusinite. De plus, tous les produits d'extraction, sauf le dernier, ont un pouvoir cokéfiant inférieur à celui du charbon de départ.

Jasienko conclut encore de ses travaux que les charbons classés par Franklin comme graphitisables donnent des cokes à anisotropie homogène et les charbons non graphitisables des cokes à anisotropie hétérogène ou isotropes. La même conclusion s'applique aux extraits et aux résidus d'extraction.

Dans la dernière communication présentée par les chercheurs de la Carbonisation Centrale de Tertre, Dath, Scufflaire, Mahieu et Grand'Ry, les auteurs s'attachent à déterminer le pouvoir cokéfiant des macéraux et de leurs mélanges, en utilisant une méthode dont l'originalité réside dans une cokéfaction par grains isolés, en lit fluidisé, avec comme gaz

De studie wordt vervolledigd door het onderzoek van de optische eigenschappen van de cokes uit de macerale bestanddelen en de globalen kolen, en de analyse van hun structuur door middel van X-stralen.

Tussen de kolen die Jasienko heeft bestudeerd geeft alleen fusiniet een isotrope cokes; van al de andere is de cokes anisotroop. Dit schijnt overeen te komen met het feit dat alleen fusiniet volkomen inert is en de oorzaak kan zijn van splijting en op die manier van een vermindering van de mechanische weerstand van de cokes.

De uitgestrektheid van de anisotropievelden en de intensiteit van de anisotropie zijn verschillend voor de verschillende maceralen van eenzelfde kolensoort. Ze hangen onder meer af van de inkolingsgraad van de kolen.

De meest homogene anisotropievelden vindt men bij de cokes van vitriniet en exiniet. In de velden van micriniet zijn ze niet homogeen, hetgeen wijst op een middelmatig plastisch vermogen van dit maceraal. Het micriniet zou dus niet helemaal inert zijn maar alleen als een vermageringsmiddel het cokesvormend vermogen doen verminderen.

De schrijver stelt nog vast dat de anisotropievelden zeer klein zijn bij de cokes van exiniet, en veel groter in die van vitriniet en dat deze uitgestrektheid toeneemt met de inkolingsgraad.

Een onderzoek met X-stralen van de kolen en maceralen waarmee men vertrekt en hun cokes wijst op een vermindering van de afstand tussen de velden bij de cokes, behalve bij die uit micriniet en fusiniet en op toenemende metingen van de kristalieten.

Tenslotte maakt de schrijver een vergelijkende studie van het cokesvormend vermogen en de optische eigenschappen van de extrakten en de extraktieresidu's wanneer men werkt met pyridine, met extrakten en extraktieresidu's met chloroform uit de pyridinische extractie van globale kolen.

Jasienko besluit met te zeggen dat de kolen die door Franklin grafitiseerbaar genoemd werden cokes met homogene anisotropie leveren, en die welke niet grafitiseerbaar zijn cokes met heterogene anisotropie of isotropen. Hetzelfde geldt voor de extrakten en residu's van extrakten.

In een laatste voordracht zoeken de sprekers, de zoekers van de Carbonisation Centrale de Tertre, Dath, Scufflaire, Mahieu en Grand'Ry, een middel om het cokesvormend vermogen van de maceralen en hun mengsels te bepalen; hun methode is origineel in zoverre dat de afzonderlijke korrels in cokes worden omgezet, op bewegend bed, met als transportgas stikstof die volledig vrij van zuurstof is; op die manier kan men elke korrel afzonderlijk bestuderen zonder dat de naburige korrels invloed kun-

porteur de l'azote rigoureusement exempt d'oxygène, ce qui permet d'étudier individuellement chaque grain en l'absence de l'influence des grains voisins. Le charbon étudié ici est un charbon campinois de 31,6 % de matières volatiles. L'examen microscopique de divers grains prélevés à huit températures différentes a montré que la décomposition de l'exinite débute presque brutalement entre 431 et 441° C, alors que l'on n'observe rien de semblable pour la vitrinite et l'inertinite.

On voit aussi que le pouvoir réflecteur de la vitrinite augmente légèrement avant le début de la contraction.

Les auteurs ont encore analysé par chromatographie en phase gazeuse le goudron global, les huiles neutres et les phénols libérés par les grains, dans la zone de température comprise entre 370 et 500° C.

68 % des phénols se composent de crésols et de xylois. Il semble que les huiles neutres soient surtout des hydrocarbures aliphatiques, car on a constaté la présence d'hydrocarbures aliphatiques contenant de 5 à 30 atomes de carbone, avec un maximum à C₁₀.

2. Propriétés optiques du charbon et du coke.

Rapporteur : Dr. K.F. LUFT.

- a) Constantes optiques des charbons par mesure du pouvoir réflecteur dans le visible et l'ultraviolet par J.T. Mc CARTNEY, J.B. YASINSKY, S. ERGUN.
- b) Recherches préliminaires en vue de l'application de la méthode de la réflexion totale atténuée à l'obtention de spectres infra-rouges de charbons par R. BENT, W.R. LADNER.

Dans l'étude de la structure du charbon, les méthodes physiques jouent un rôle important car elles permettent souvent un examen direct, sans nécessité de traitement préalable. Actuellement, les progrès des techniques de mesure rendent accessibles un grand nombre de propriétés physiques. Parmi celles-ci, une place particulière est réservée au pouvoir d'absorption et au pouvoir réflecteur, dont la connaissance, dans une gamme aussi étendue que possible du spectre, permet de se faire une idée des structures moléculaire et électronique de la substance examinée.

Mc Cartney, Yasinsky et Ergun ont réalisé des mesures de réflexion de la lumière sur des vitrinites de charbons américains dans un domaine s'étendant des lignites aux anthracites ; les mesures ont été faites dans le spectre visible et ultraviolet à l'aide d'un microscope à optique en quartz. Le pouvoir réflecteur a été déterminé par mesure à incidence verticale dans l'air et l'eau, la base de référence étant le cristal de saphir. Les indices de réfraction, les coeffi-

nen d'extinction. Men bestudeert hier een kempense kolensoort met 31,6 % V.B. Door mikroskopisch onderzoek van korrels die op acht verschillende temperaturen werden opgevangen heeft men uitgemaakt dat de ontbinding van het exinit op haast brutale wijze begint tussen 431 en 441° C terwijl niets van die aard wordt vastgesteld bij vitriniet en inertiniet.

Men ziet ook dat het weerkaatsend vermogen van het vitriniet lichtjes toeneemt vóór de aanvang van de samentrekking.

De schrijvers ontleden ook, door chromatografie in de gasfase, de totale teer, de neutrale olieën en de fenolen, die door de korrels worden vrijgegeven in de temperatuurzone begrepen tussen 370 en 500° C.

68 % van de fenolen zijn samengesteld uit cresolen en xylofen. De neutrale oliën schijnen vooral alifatische koolwaterstoffen te zijn, vermits men de aanwezigheid vaststelt van alifatische koolwaterstoffen met 5 tot 30 koolstofatomen, met een maximum op C₁₀.

2. Optische eigenschappen van de kolen en van de cokes.

Verslaggever : Dr. K.F. LUFT.

- a) Optische konstanten van de kolen, bepaald door meting van het weerkaatsend vermogen in het zichtbare en ultraviolette gebied door J.T. Mc CARTNEY, J.B. YASINSKY, S. ERGUN.
- b) Voorafgaande studies voor toepassing van de methode door verzachte totale weerkaatsing met het oog op het bekomen van infrarode spectrums van kolen door R. BENT, W.R. LADNER.

De fysieke methoden spelen een grote rol bij het bestuderen van de kolenstructuur, omdat ze dikwijls onmiddellijk leiden tot het onderzoek, en geen voorafgaande bereiding nodig hebben. De meettechnieken zijn nu zo ver gevorderd dat een groot aantal fysieke eigenschappen kunnen gemeten worden. Hierbij nemen het absorptievermogen en het weerkaatsingsvermogen een voornamelijk plaats in omdat de kennis daarvan in een zo uitgebreid mogelijke gamma van het spectrum een idee geeft van de moleculaire en elektronische structuur van de onderzochte stof.

Mc Cartney, Yasinsky en Ergun hebben lichtweerkaatsingsmetingen uitgevoerd op vitriniet van Amerikaanse kolen gaande van ligniet tot antraciet ; de metingen gebeurden in het zichtbaar en het ultraviolet spectrum, door middel van een mikroskoop met kwarts. Het weerkaatsend vermogen werd bepaald door meting van het verticale samenlopen in lucht en in water, met het safierkristal als refe-

cients d'extinction, les constantes diélectriques et les conductibilités électriques ont été calculées à partir des équations de Tresnel et Lorentz.

Le coefficient d'extinction passe par un maximum tout à fait net, qui gagne en importance et se déplace vers les longueurs d'ondes plus grandes avec l'accroissement du rang du charbon ; c'est approximativement dans la région de ces maxima que le taux d'accroissement des indices de réfraction est le plus élevé. Cette allure de l'absorption et de la dispersion est conforme aux prévisions d'après la théorie de dispersion dans une zone d'absorption et elle confirme l'hypothèse généralement admise aujourd'hui que le nombre et le degré de la condensation des structures aromatiques augmentent avec le rang du charbon.

La méthode ATR, Attenuated Total Reflexion, Réflexion Totale Atténuée, a été proposée en 1961 par Fahrenfort. Jusqu'ici cette méthode a été appliquée essentiellement à l'étude par spectrographie infra-rouge de substances qui se prêtent mal aux méthodes conventionnelles, soit en couches minces, soit à l'aide de pastilles de bromure de potassium. Dans leur travail, Bent et Ladner appliquent la méthode ATR à l'étude de l'absorption par le charbon dans le domaine infra-rouge. Ils examinent dans la région s'étendant de 650 à 4000 cm^{-1} , un anthracite renfermant 94 % de carbone ; il y a similitude entre les spectres ATR et les spectres IR. L'application de la technique ATR au domaine du charbon semble très prometteuse, mais il y a cependant de grandes difficultés opératoires, notamment dans la préparation de l'échantillon.

Tout récemment, Fahrenfort a démontré les possibilités offertes par la méthode ATR pour la détermination de constantes optiques : on peut espérer qu'à ce point de vue également, la méthode ATR soit mise à profit dans le domaine du charbon.

3. Constitution du charbon.

A. Oxydation et halogénéation - Acides humiques.

Rapporteur : Dr. B. JUETTNER.

- a) Observations sur la structure des acides humiques par N.T. BAILEY, G.G. BRIGGS, G.J. LAWSON, J.M. SCRUTON, S.G. WARD.
- b) Décomposition oxydante de charbons de la Ruhr par B. JUETTNER, H. BERTLING.
- c) Étude chimique et par spectre de résonance magnétique nucléaire (RMN) de charbons bromés et leur comportement au chauffage par A.C. CUNNINGHAM, W.R. LADNER, R. WHEATLEY, W.F. WYSS.

rentiebasis. De brekingsindexen, uitdovingscoëfficiënten, dielektrische konstanten en elektrische geleidbaarheden werden berekend op grond van de vergelijkingen van Tresnel en Lorentz.

De uitdovingscoëfficiënt gaat door een uitgesproken maximum dat belangrijker wordt en naar langere golflengten verschuift naarmate de rang van de kolen stijgt ; benaderend kan men zeggen dat de brekingsindexen het snelst toenemen in de omgeving van deze maximums. Dit verloop van de absorptie en de spreiding komt overeen met de vooruitzichten gebaseerd op de theorie van de spreiding in een absorptiezone en bevestigt de thans algemeen aangenomen hypothese volgens dewelke het aantal en de condensatiegraad van de aromatische structuren stijgt met de rang van de kolen.

De methode ATR, Attenuated Total Reflexion, Verzachte Totale Weerkaatsing, werd in 1961 voorgesteld door Fahrenfort. Tot nu toe werd ze hoofdzakelijk toegepast bij de studie door infrarode spectrografie van stoffen die zich moeilijk lenen tot de conventionele methoden, hetzij in dunne lagen, hetzij met behulp van schijfjes kaliumbromide. Bent en Ladner passen in hun werk de methode ATR toe bij de studie van de absorptie van kolen in het infrarode gebied. Ze bestuderen een antraciet met 94 % koolstof in de zone van 650 tot 4000 cm^{-1} ; er is overeenkomst tussen de spectrums ATR en de spectrums IR. Men verwacht veel van de toepassing der ATR-methode in het domein van de kolen, maar er zijn nog zware uitvoeringsmoeilijkheden, vooral in de bereiding van de monsters.

Onlangs nog heeft Fahrenfort gewezen op de mogelijkheden geboden door de methode ATR voor het bepalen van de optische konstanten en men mag verwachten dat de methode ATR ook op dat gebied nuttig zal kunnen aangewend worden in het domein van de kolen.

3. Samenstelling van de kolen.

A. Oxydatie en halogenatie - Huminezuren.

Verslaggever : Dr. B. JUETTNER.

- a) Waarnemingen over de structuur van de huminezuren door N.T. BAILEY, G.G. BRIGGS, G.J. LAWSON, J.M. SCRUTON, S.G. WARD.
- b) Oxyderende ontbinding van Ruhrkolen door B. JUETTNER, H. BERTLING.
- c) Scheikundige en spektrale studie van de magnetische kernresonantie (MKR) van gebromeerde kolen en hun gedrag bij verwarming door A.C. CUNNINGHAM, W.R. LADNER, R. WHEATLEY, W.F. WYSS.

- d) Cinétiques de réaction et produits de l'halogénéation ménagée de charbons bitumineux en milieux liquides aqueux et non aqueux par J.C. MACRAE, R. OXTOPY.
- e) Nature chimique des groupes carboxyles des acides humiques et conversion des acides humiques en nitrohumates ammoniques par D. SCHWARTZ, L. ASFELD, R. GREEN.
- f) Effet des groupes hydroxyles sur les propriétés et le comportement du charbon par P.N. MUKHERJEE, L.V. RAMCHANDRAN, D.S. CHATTERJEE, A. LAHIRI.

Les nombreuses recherches entreprises jusqu'à ce jour permettent de distinguer nettement, en plus de certains types intermédiaires, trois stades d'oxydation :

1. Adsorption d'oxygène et dégagement de CO₂ en phase sèche, à basse température (par ex. : oxydation naturelle à l'air).
2. Formation d'acides humiques (appelés acides humiques régénérés) dans des conditions d'oxydation plus sévères.
3. Oxydation, surtout en milieu aqueux, en produits de dégradation définis et particulièrement en acides benzène carboxyliques.

Bailey, Briggs, Lawson, Scruton et Ward ont étudié les acides humiques obtenus à partir d'un charbon oxydé naturellement à l'air. La mesure des groupes fonctionnels par acétylation et méthylation différentielles et la détermination titrimétrique de l'équivalent acide permettent d'aboutir, en adoptant un poids moléculaire de 1000, à des teneurs respectives de 3,5 en groupes carboxyles, de 1,8 en groupes phénoliques et 2,18 en groupes quinoniques. Dans la deuxième partie de leur travail, les auteurs ont dégradé les acides humiques par l'acide nitrique dilué. Après l'oxydation, Bailey et ses collaborateurs ont séparé, sur échangeur d'ions, la partie soluble dans l'éther et constituée de produits définis, des acides benzène carboxyliques qui ont été déterminés par chromatographie sur papier. L'absence d'acide benzoïque, téréphthalique et trimésique, la prédominance d'acides tétra et pentacarboxyliques, d'une part, et d'autre part, le fait qu'on ne décèle pas de groupe méthyle dans les acides humiques malgré la valeur élevée du rapport H/C, permettent de conclure, suivant les auteurs, à la présence de structures benzénoïdes simples liées par des chaînes aliphatiques et attachées à un système aromatique condensé plus complexe.

Jüttner et Bertling sont arrivés à des conclusions analogues lors de leur étude de la dégradation par oxydation en deux stades, le premier par l'acide nitrique, le second par une solution de chlore, de charbons de la Ruhr de différents rangs. En raison de la croissance du caractère aromatique, l'augmentation du degré de houillification élève le nombre de groupes carboxyles dans les acides benzénecarbo-

- d) Reaktiecinematica en produkten van de gedeeltelijke halogenering bij bitumineuze kolen in waterig en niet-waterig vloeibaar midden door J.C. MACRAE, R. OXTOPY.
- e) Scheikundige aard van de carboxylgroepen van de huminezuren en omzetting van de huminezuren in ammoniumnitrohumaten door D. SCHWARTZ, L. ASFELD, R. GREEN.
- f) Uitwerking van de hydroxylgroepen op de eigenschappen en het gedrag van kolen door P.N. MUKHERJEE, L.V. RAMCHANDRAN, D.S. CHATTERJEE, A. LAHIRI.

Dank zij het tot nu toe gepresteerde opzoekingswerk kan men buiten enkele kleine tussentypen drie stadia van oxydatie onderscheiden :

1. Het opslorpen van zuurstof en het afgeven van CO₂ in droge fase, bij lage temperatuur (bij voorbeeld : natuurlijke oxydatie aan de lucht).
2. Vorming van huminezuren (die men geregeneerde huminezuren heet) in strengere oxydatievoorwaarden.
3. Oxydatie, vooral in waterig midden, tot volledige afbraakprodukten, en vooral benzeencarboxylzuren.

Bailey, Briggs, Lawson, Scruton en Ward hebben een studie gemaakt van de huminezuren bekomen door de natuurlijke oxydatie van kolen aan de lucht. Door meting van de funktionele groepen door middel van differentiële acetylatie en methylatie en de titrimetrische bepaling van het zuurequivalent komt men, met een molekulair gewicht van 1000, tot respectievelijke verhoudingen van 3,5 in de carboxylgroep, 1,8 in de fenolgroep, en 2,18 in de chinongroep. In het tweede deel van hun werk hebben de auteurs de huminezuren afgebroken door middel van verdund salpeterzuur. Na oxydatie hebben Bailey en zijn ploeg de in ether oplosbare en uit eindprodukten bestaande gedeelten om een ionenwisselaar afgescheiden van de benzeencarboxylzuren die door chromatografie op papier werden bepaald. Uit de afwezigheid van benzeenzuur, terephthalisch en trimerisch, en de overheersing van tetra- en pentacarboxylzuren enerzijds, en uit het feit anderzijds dat men geen methylgroep vindt in de huminezuren, ondanks de hoge verhouding H/C, mag men volgens de auteurs afleiden dat er eenvoudige benzeenstructuren aanwezig zijn, gebonden door alifatische ketens en verbonden met een meer ingewikkeld gecondenseerd aromatisch systeem.

Jüttner en Bertling zijn tot dezelfde besluiten gekomen bij hun studie van de afbraak door oxydatie in twee stadium, de eerste door salpeterzuur, de tweede door een chlooroplossing, toegepast op Ruhrkolen van verschillende rang. Wegens het toenemend aromatisch karakter leidt een hogere inkolingsgraad tot een groter aantal carboxylgroepen in de bekomen benzeencarboxylzuren. De antraciet

xyliques obtenus. Cependant, l'anhracite de la Ruhr ne possède encore que des systèmes aromatiques condensés relativement petits, comme l'indique la grande quantité d'acide pentacarboxylique formé, alors que ces systèmes sont beaucoup plus développés dans des anhracites tels que ceux du Donetz où l'on note la formation par oxydation d'une forte prépondérance d'acide méllitique. La prédominance de groupes carboxyles vicinaux est l'indice d'une structure assez fortement aromatique, conformément aux hypothèses émises jusqu'ici. La faible production d'acides phtalique, benzoïque et aliphatique rend également improbable l'existence d'une structure ouverte avec d'assez longues chaînes latérales. Le caractère hydroaromatique augmente lorsque le degré de houillification diminue. Dans les charbons assez jeunes, l'oxygène se trouve principalement engagé dans des structures phénoliques ou quinoniques.

L'halogénéation effectuée dans des conditions douces indique également la présence d'une structure hydroaromatique.

A la différence de l'oxydation, l'halogénéation du charbon n'a été jusqu'à maintenant l'objet que de travaux fort peu nombreux. On peut s'en étonner car l'halogénéation constitue l'une des réactions importantes de la chimie organique classique comme de la chimie industrielle. Il y a donc lieu de se féliciter de trouver plusieurs communications sur l'halogénéation du charbon : Cunningham, Ladner, Wheatley et Wyss ont bromé trois charbons de différents degrés de houillification (82, 85 et 89 % C). Ils ont étudié la libération d'acide bromhydrique, l'analyse élémentaire et le spectre RMN avant et après chauffage à des températures comprises entre 200 et 600° C.

Les trois charbons, malgré leur rang différent, fixent des quantités presque égales de brome par bromuration dans l'acide acétique. La distribution de ce brome entre les systèmes aromatiques et non aromatiques dépend du rang du charbon : dans les charbons peu houillifiés, le brome se trouve principalement dans la fraction non aromatique, tandis que l'on observe l'inverse dans le cas des charbons fortement houillifiés. La bromuration est accompagnée d'une déshydrogénation causée par élimination spontanée d'acide bromhydrique ; ceci est particulièrement évident dans les charbons de bas rangs, qui possèdent la plus forte proportion en hydrogène non aromatique. L'élimination aisée de HBr est probablement due à la facilité de s'aromatiser que possèdent les structures hydroaromatiques, spécialement quand elles sont activées par la présence de systèmes aromatiques voisins. Les auteurs ont en outre comparé la variation du rapport H/C après chauffage de charbons bromés et non bromés. La chute initiale de ce rapport est plus rapide dans le cas de charbon bromé, mais à 500° C le rapport H/C des produits

van de Ruhr geeft nochtans maar relatief geringe gecondenseerde aromatische systemen zoals blijkt uit de grote hoeveelheid pentacarboxylzuur die gevormd wordt, terwijl dezelfde systemen veel meer ontwikkeld zijn in andere antracieten zoals die van de Donetz waar men de vorming van een overwegende hoeveelheid methylzuur door oxydatie vaststelt. De overheersing van de naburige carboxylgroepen duidt op een tamelijk sterke aromatische structuur, in overeenstemming met de hypothesen tot nu toe. De zwakke produktie in phtaalzuur, benzeenzuur en alifatische zuren maakt het bestaan van een open structuur met betrekkelijk lange zijketens onwaarschijnlijk. Het hydroaromatisch karakter neemt toe naarmate de inkolingsgraad vermindert. In betrekkelijk jonge kolen vindt men de zuurstof hoofdzakelijk opgesloten in fenol en chinonstructuren.

Ook de in gematigde omstandigheden uitgevoerde halogenering wijst ook op de aanwezigheid van een hydroaromatische structuur.

In tegenstelling met de oxydering werd de halogenering van de kolen tot nu toe slechts in zeer weinig werken bestudeerd. Dit is des te eigenaardiger daar het halogeneren een der belangrijke reakties uitmaakt zowel van de klassieke organische als van de industriële scheikunde. Men mag dan ook dankbaar zijn verschillende voordrachten over het halogeneren van kolen aan te treffen : Cunningham, Ladner, Wheatley en Wyss hebben drie kolensoorten van verschillende inkolingsgraad gebromeerd (82, 85 en 89 % C). Zij bestudeerden het vrijkomen van broomwaterstof, de ontleding in elementen en het spectrum MKR vóór en na verwarming op temperaturen gelegen tussen 200 en 600° C.

Ondanks hun verschillende rang kunnen deze drie kolensoorten haast dezelfde hoeveelheid broom vasthouden door middel van bromidevorming in acetonzuur. Hoe dit broom verdeeld wordt tussen de aromatische en niet-aromatische stelsels hangt van de rang der kolen af : in weinig ingekoolde soorten zit het broom hoofdzakelijk in de niet-aromatische fraktie ; het omgekeerde is het geval in de sterk ingekoolde soorten. De bromidevorming gaat samen met een deshydrogenering als gevolg van de spontane eliminatie van het broomwaterstof ; dit ziet men het best in kolen van lagere rang die veel niet-aromatische waterstof bevatten. Deze vlotte eliminatie van broomwaterstof is waarschijnlijk te wijten aan het gemak waarmee de hydroaromatische structuren gearomatiseerd worden, vooral wanneer ze daarin geactiveerd worden door de aanwezigheid van naburige aromatische systemen. De auteurs hebben onder meer een vergelijking gemaakt tussen de wijzigingen van de verhouding H/C na verwarming van gebromeerde en niet-gebromeerde kolen. De aanvankelijke daling van deze verhouding verloopt sneller bij gebromeerde kolen, maar op 500° C is de

carbonisés est le même dans les deux cas. Tous ces résultats amènent la conclusion qu'au cours de la pyrolyse de charbon non traité, la fraction hydroaromatique présente la même facilité de déshydrogénation et d'aromatization.

Macrae et Oxtoby ont étudié la chloruration des charbons bitumineux, leur but essentiel étant d'établir les fondements théoriques de la fabrication de produits utilisables industriellement. La chloruration du charbon a été effectuée en milieu aqueux et non aqueux en dessous de 60° C. Les auteurs observent que ces conditions ne modifient guère la structure du charbon : les spectres infra-rouges ne présentent pas de grandes différences. La réaction principale est une élimination continue d'hydrogène, c'est-à-dire une déshydrogénation de carbures hydroaromatiques avec formation d'acide chlorhydrique. Cette action de déshydrogénation est beaucoup plus marquée dans l'eau que dans le tétrachlorure de carbone. Le comportement thermique en est totalement transformé : le chauffage ne fait plus apparaître de formation de coke et de goudron et s'accompagne d'une forte augmentation du résidu de carbonisation. Ce résidu est doué de propriétés particulières qui présentent peut-être un intérêt industriel. Les recherches à ce sujet se poursuivent.

Les travaux de Schwartz, Asfeld et Green visent également un objectif essentiellement industriel, consistant en la production d'engrais azotés à partir des acides humiques. La pyrolyse à 150° C des acides humiques, tirés des lignites du North Dakota, montre que l'évolution d'eau par rapport à l'anhydride carbonique reste constante pendant une durée de temps prolongée, ce rapport étant égal à 4 : 1. Cette observation et l'examen du spectre IR font conclure à l'existence de l'ion hydronium trihydraté $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3^+$ dans les acides humiques à l'état solide. L'étude du spectre indique également la présence d'ions carboxylates et de quelques structures carboxyles non ionisées. Le traitement à l'acide nitrique dans différentes conditions conduit à la formation d'acides humiques nitrés, dont on prépare aisément les sels ammoniques. La pyrolyse à différentes températures des nitrohumates ammoniques transforme partiellement les fonctions nitrées en fonction amides. La valeur d'engrais des divers produits finalement obtenus a été testée sur des végétaux.

Nous en arrivons à la dernière communication. Mukherjee, Ramchandran, Chatterjee et Lahiri ont introduit dans le charbon des groupes hydroxyles et étudié les variations de propriétés qui en résultent. Ils observent que les charbons faiblement houillifiés réagissent avec $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_2$, pourvu que certaines conditions soient respectées quant à la température, les proportions et la concentration des réactifs. Ainsi par exemple, la teneur du lignite en oxygène sous forme de groupes OH passe de 9,5 à 15 ; pour un charbon à 79 % de carbone, les valeurs

verhouding H/C in de gecarboniseerde produkten dezelfde in de twee gevallen. Uit al deze resultaten volgt het besluit dat de hydroaromatische fraktie bij de pyrolyse van niet behandelde kolen even gemakkelijk gedeshydrogeneerd als gearomatiseerd wordt.

Macrae en Oxtoby hebben de chlorering van bitumineuze kolen bestudeerd met als hoofddoel een theoretische basis te bekomen voor de vervaardiging van industrieel bruikbare produkten. Het chloreren van kolen werd uitgevoerd in waterig en in niet-waterig midden onder 60° C. De auteurs stellen vast dat deze voorwaarden geen invloed hebben op de structuur van de kolen : er zijn geen grote verschillen in de infrarode spectrums. De voornaamste reactie is een voortdurend afscheiden van waterstof, dus een deshydrogenering van hydroaromatische koolwaterstoffen met vorming van chloorwaterstof. Deze deshydrogenerende werking valt veel meer op in water dan in tetrachloorkoolstof. Bij verwarming bekomt men een gans ander resultaat ; er ontstaat geen cokes of teer meer en men bekomt een sterke vermeerdering van het residu bij de carbonisatie. Dit residu heeft speciale eigenschappen die misschien industriële waarde hebben. Het onderzoek wordt op dit gebied voortgezet.

Ook het werk van Schwartz, Asfeld en Green heeft een uitgesproken industrieel doel, vermits ze uit de huminezuren stikstofmest willen produceren. Onderwerpt men de huminezuren uit het ligniet van Noord Dakota aan pyrolyse op 150° C, dan ziet men dat de verhouding water tot koolzuuranhydride gedurende een lange tijd konstant blijft, en overigens gelijk is aan 4 : 1. Deze vaststelling en het onderzoek van het infra-rode spectrum leiden tot het besluit dat de huminezuren in vaste toestand het driemaal gehydrateerd ion hydronium $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3^+$ bevatten. Uit de spectraalanalyse liedt men ook de aanwezigheid af van carboxylaationen en enkele niet geïoniseerde carboxylstructuren. Door behandeling met salpeterzuur in verschillende omstandigheden verkrijgt men genitreeerde huminezuren waaruit de ammoniakale zouten gemakkelijk kunnen bekomen worden. Door pyrolyse van de ammonium-nitrohumaten op verschillende temperatuur gaan de genitreeerde functies gedeeltelijk over in amidofuncties. De waarde als maatstof van de verschillende eindprodukten werd getest door proeven op planten.

Zo komen wij tot de laatste voordracht. Mukherjee, Ramchandran, Chatterjee en Lahiri brengen hydroxylgroepen in de kolen en bestuderen het resultaat van dit experiment. Ze stellen vast dat zwak ingeëkoalde kolensoorten reageren met $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_2$, mits zekere voorwaarden op gebied van temperatuur, verhouding en concentratie van het reagens vervuld zijn. Zo stijgt bij voorbeeld de verhouding van de zuurstof onder vorm van OH in het ligniet van 9,5 tot 15 ; voor een kolensoort met 79 % koolstof zijn

correspondantes sont de 4,8 et 8,9. Les charbons traités présentent une augmentation de leur capacité de fixation d'eau, et la pyrolyse produit plus d'eau et moins de goudron.

Les travaux sur l'oxydation et l'halogénéation permettent de conclure que la houille ne possède pas une structure ouverte, mais une structure plus fortement aromatique qu'on ne l'avait supposé jusqu'ici. L'absence de chaînes latérales d'une certaine longueur conduit à penser que la valeur élevée du rapport H/C , dans le cas des charbons de faible degré de houillification, doit s'expliquer par l'existence de groupes CH_2 . Les travaux relatifs à l'halogénéation permettent d'affirmer le caractère partiellement hydroaromatique de la structure de ces charbons, qui se transforme en structure aromatique par houillification croissante. La détermination des groupes fonctionnels n'a de sens que pour les charbons très jeunes à haute teneur en oxygène, les valeurs obtenues n'étant plus exactes autrement. L'oxygène se trouve alors essentiellement sous forme phénolique ou quinonique, le reste étant probablement constitué d'oxygène cyclique comme dans le pyrane, ainsi que l'a montré autrefois Howard par formation du sel d'oxonium.

La connaissance plus approfondie des acides humiques, éléments constitutifs du charbon, fournirait la clé de la structure cherchée. Il serait important à cet égard de comparer les acides humiques « régénérés » et naturels, ainsi que de connaître la nature des produits d'oxydation de haut poids moléculaire, situés entre les acides humiques et les acides benzencarboxyliques. On s'y emploie depuis assez longtemps en Grande-Bretagne. La poursuite des recherches sur l'halogénéation du charbon donnera certainement un nouvel élan aux études de sa structure.

B. Hydrogénation et extraction.

Rapporteur : Dr. G. KOELLING.

- a) Constitution du charbon et extraction par solvant par D.W. VAN KREVELEN.
- b) Equilibre de gonflement de charbon par la pyridine à 25° C par Y. SANADA, H. HONDA.
- c) Recherche sur la décomposition hydrogénante de charbons par C. KROEGER, H. WEMHEUER, F. BURGOS.
- d) Compte-rendu sur la dissolution hydrogénante de charbons par F. ZIEGLER, G. KOELLING.
- e) La réduction électrochimique du charbon. Nature des produits réduits par I. WENDER, R.E. MARKBY, C.L. DELLE DONNE, H.W. STERNBERG.
- f) Hydrogénation ménagée de charbons et analyse des hydrocarbures obtenus par A.F. BOYER, P. PAYEN.

deze cijfers respectievelijk 4,8 en 8,9. De behandelde kolen kunnen meer water binden, en de pyrolyse ervan geeft meer water en minder teer.

De experimenten met oxyderen en halogeneren laten ons besluiten dat de structuur der kolen niet open is, maar sterker aromatisch dan men tot nu toe had gedacht. Aangezien er geen zijdelingse ketens met een zekere lengte voorkomen, schijnt de hoge verhouding H/C bij lage inkolingsgraad te moeten worden verklaard door het bestaan van CH_2 -groepen. De halogenering bevestigt het deels hydroaromatisch karakter van deze kolenstructuur, die aromatisch wordt bij voortschrijdende inkoling. Het bepalen van functionele groepen heeft enkel zin voor zeer jonge kolen met hoog zuurstofgehalte; in de andere gevallen zijn de bekomen waarden niet juist. De zuurstof komt dan meestal voor onder vorm van fenolen en chinonen, en voor het overige als cyclische zuurstof zoals in het pyraan, hetgeen Howard destijds aantoonde met de vorming van het oxonium-zout.

Een diepere kennis van de huminezuuren die de bouwstoffen van de kolen uitmaken zou de sleutel verschaffen tot het probleem van de structuur. Daartoe zou het van belang zijn een vergelijking te maken tussen de geregenereerde en de natuurlijke zuren, en de aard te kennen van de oxydatieproducten met hoog moleculair gewicht, gelegen tussen de huminezuuren en de benzeencarboxylzuren. Men is hiermee al tamelijk lang bezig in Engeland. De voortgezette opzoekingen over het halogeneren van kolen vormen zeker een aanwinst voor de studie van hun structuur.

B. Hydrogenatie en extractie.

Verslaggever : Dr. G. KOELLING.

- a) Samenstelling van de kolen en het extraheren door oplosmiddel door D.W. van KREVELEN.
- b) Zwellingsevenwicht van kolen door pyridine bij 25° C door Y. SANADA, H. HONDA.
- c) Opzoekingen over de hydrogenerende ontbinding van kolen door C. KROEGER, H. WEMHEUER, F. BURGOS.
- d) Verslag over het hydrogenerend oplossen van kolen door F. ZIEGLER, G. KOELLING.
- e) De elektrochemische reductie van kolen. Aard van de reductieproducten door I. WENDER, R.E. MARKBY, C.L. DELLE DONNE, H.W. STERNBERG.
- f) Gematigde hydrogenering van kolen en analyse van de bekomen koolwaterstoffen door A.F. BOYER, P. PAYEN.

Plusieurs articles, tels ceux de Dryden, Kröger et Van Krevelen, donnent une vue d'ensemble de la solubilité des charbons dans les solvants les plus connus. Les nombreux travaux réalisés ont ainsi permis de classer les solvants en plusieurs groupes suivant leur polarité. Plusieurs auteurs, et notamment Kreulen et Dryden, ont établi les fondements théoriques de ces résultats expérimentaux. Un nouvel élan cependant a été donné récemment par l'application au charbon des connaissances et des théories relatives à la solubilité de hauts polymères.

Dans le mémoire qu'il a présenté, van Krevelen cherche à expliquer, grâce aux théories de Flory et coll., deux questions importantes dont la première est : Pourquoi la solubilité des charbons diminue-t-elle lorsque le degré de houillification augmente pour s'annuler totalement à partir de 92 % C ?

Cette question est traitée à l'aide de la théorie de Flory sur la polycondensation graduelle des composés trifonctionnels selon laquelle, conformément aux faits expérimentaux, les extraits de polycondensats réticulés renferment toujours des fractions constituées de corps de plus faible poids moléculaire. Il apparaît donc possible, d'après les résultats des essais d'extraction sur les charbons, de tirer des conclusions sur la grandeur des motifs structuraux. L'application de ces conceptions révèle en fait un accord satisfaisant avec les résultats expérimentaux et conduit, moyennant certaines hypothèses simplificatrices, à un poids moléculaire moyen du motif structural voisin de 400.

L'auteur fait également appel aux travaux de Flory et coll. sur la solubilité des macromolécules, pour essayer de répondre à la seconde question énoncée comme suit :

Pourquoi chaque solvant présente-t-il un optimum de rendement d'extraction pour un degré de houillification déterminé ?

La connaissance des résultats analytiques et des paramètres structuraux permet de calculer, pour les charbons de toute l'étendue du domaine de houillification, un paramètre de solubilité δ qui est d'ailleurs étroitement fonction de la densité de l'énergie de cohésion. Ce paramètre possède une valeur minimum pour les charbons possédant une teneur en carbone de $\approx 88,5$ %.

Ce minimum correspond cependant à une valeur de δ encore suffisamment élevée pour rester supérieure à celle de la plupart des autres solvants, comme le benzène par exemple, qui est ainsi un médiocre solvant. Le paramètre de solubilité de la pyridine est de l'ordre de grandeur de la valeur minimale pour les charbons ; ce corps dissout donc bien les charbons à 88 % C, contrairement aux charbons plus jeunes qui ont pour leur part des valeurs de δ plus élevées, correspondant à des solvants connus tels que l'éthylènediamine.

In verschillende artikels zoals die van Dryden, Kröger en van Krevelen vindt men een overzicht van de oplosbaarheid van kolen in de meest gekende oplosmiddelen. Dank zij veel zoeken is men er in gelukt de oplosmiddelen in verschillende groepen in te delen volgens hun polariteit. Verschillende schrijvers waaronder namelijk Kreulen en Dryden hebben de theoretische basis van deze experimentele resultaten opgezocht. Een nieuwe stap vooruit werd in dit domein gezet door de kennis van de theorieën betreffende de oplosbaarheid van de hoge polymeren op de kolen toe te passen.

van Krevelen tracht in zijn voordracht met behulp van de theorieën van Flory en zijn medewerkers twee belangrijke kwesties op te lossen ; de eerste is de volgende : waarom wordt de oplosbaarheid van kollen kleiner bij toenemende inkolingsgraad, om tot nul terug te keren van 92 % C af ?

Deze kwestie wordt bestudeerd met behulp van de theorie van Flory over de trapsgewijze polycondensatie van drie-funktionele verbindingen ; volgens deze theorie, door de feiten bevestigd, bevatten de extrakten van netvormige condensaten altijd frakties samengesteld uit lichamen met een kleiner moleculair gewicht. Het lijkt bijgevolg mogelijk uit de resultaten van extractie op kolen besluiten te trekken nopens de grootte van de structuurvormen. Het in toepassing brengen van deze opvattingen ligt tamelijk goed in de lijn van de proefondervindelijke resultaten en leidt mits bepaalde vereenvoudigende hypothesen, tot een gemiddeld moleculair gewicht van het structureel patroon van bij de 400.

De schrijver gebruikt eveneens de werken van Flory en gezellen over de oplosbaarheid van de makromoleculen ; dit om te kunnen antwoorden op de volgende vraag :

Waarom heeft elke oplosmiddel een maximum extraktierendement bij een welbepaalde inkolingsgraad ?

De uitslagen der ontleding en de structurele parameters leiden tot de bepaling, voor kolen van eender welke inkolingsgraad, van de oplosbaarheidsparameter δ die ten andere in nauw verband staat tot de dichtheid van de cohesieenergie. Deze parameter gaat door een minimum bij kolen met een koolstofgehalte van ongeveer 88,5 %.

Deze minimum waarde van δ ligt echter nog hoog genoeg om deze van de meeste andere oplosmiddelen te overtreffen, zoals bij voorbeeld benzeen, dat bijgevolg een middelmatig oplosmiddel is. De oplosbaarheidsparameter van de pyridine is van de grootteorde van de minimale waarde voor de kolen ; deze stof lost bijgevolg gemakkelijk kolen op tot 88 % C, in tegenstelling met jongere kolen die hogere waarden van δ hebben, overeenkomend met gekende oplosmiddelen zoals het ethyleendiamine.

Sanada et Honda ont mesuré dans leur travail l'aptitude au gonflement des charbons dans la pyridine à 25° C et en ont tiré des indications sur le degré de réticulation des molécules de charbon (« dimension de la maille du réseau »). Ces auteurs appliquent également les théories de Flory pour expliquer la solubilité et le gonflement des macromolécules. Le gonflement des charbons contenant jusqu'à 88 % C reste du même ordre de grandeur, puis devient nul pour les teneurs supérieures. En tenant compte du paramètre, interaction entre solvant et haut polymère, on obtient pour les charbons à 85-87 % C un maximum de « dimension de maille », que l'on compare avec le minimum correspondant de viscosité au plastomètre.

Kröger, Wemheuer et Burgos ont traité en premier lieu trois charbons ayant une teneur en carbone comprise entre 80 et 85 % par hydrolyse à l'eau et au méthanol, ainsi qu'à certains chlorures métalliques. L'accroissement de la solubilité restant faible, les auteurs ont alors soumis les charbons à l'action simultanée de l'hydrolyse et de l'hydrogène moléculaire. Ce procédé porte la solubilité à environ 22 % dans le benzène et 38 % dans le chloroforme, ce qui traduit une augmentation importante. L'action de l'hydrogène naissant provenant de la réaction d'acides ou de bases sur des métaux, conduit à des résultats analogues. L'hydrogénation par l' α -pipécoline à 315° C provoque une plus forte fixation d'hydrogène et augmente ainsi la solubilité des charbons dans les bases pyridiniques. Les résultats analytiques relatifs à la fraction distillable ou complexe cire-résine hydrogéné à la fraction soluble mais non distillable ou complexe déshydro-humine hydrogéné, et au résidu insoluble ou complexe oxy-humine hydrogéné, ont été portés dans un diagramme donnant le rapport H/C en fonction du rapport O/C. Des modifications analogues, bien qu'à un degré moindre, résultent des essais d'hydrogénation et d'hydrolyse cités en premier lieu. Les auteurs y voient ainsi une nouvelle confirmation de leur conception relative à la présence des trois complexes fondamentaux dans le charbon.

Ziegler et Kölling tentent d'élucider le mécanisme de la réaction d'hydrogénolyse à 300° C de houilles jeunes dans des milieux porteurs d'hydrogène (ici la tétrahydroquinoléine). Le phénomène apparaît cependant comme une superposition de réactions thermiques et hydrogénantes, dans lesquelles les bases polaires interviennent aussi. L'élimination d'eau résulte de toute évidence d'un effet thermique plutôt que d'un effet d'hydrogénation. Mais la comparaison des solubilités du charbon dans la quino- léine et dans la tétrahydroquinoléine indique clairement que l'hydrogénation fournit des produits plus solubles.

Wender, Markby, Delle Donne et Sternberg, ayant soumis un charbon bitumineux à 91 % de C sur sec sans cendre (donc peu soluble) à cinq réduc-

Sanada en Honda hebben in hun studies de geschiktheid tot zwellen van kolen in pyridine op 25° C gemeten en daaruit inlichtingen betrokken over de graad van vertaktheid der kolenmolekulen (« afmeting van de maas van het netwerk »). Ook deze schrijvers gebruiken de theorie van Flory om de oplosbaarheid en het zwellen van de makromolekulen te verklaren. De zwellen blijft van dezelfde grootteorde tot 88 % koolstof, en wordt vervolgens nul voor hogere waarden. Rekening houdend met de parameter: wisselwerking tussen oplosmiddel en hoog polymeer, vindt men voor de kolen met 85 tot 87 % C een maximale « maasafmeting », die men vergelijkt met het overeenstemmend minimum in de viscositeit in de plastometer.

Kröger, Wemheuer en Burgos behandelen voor- eerst drie kolensoorten met een koolstofgehalte begrepen tussen 80 en 85 % door hydrolyse met water en methanol, alsook met bepaalde metaal- chloriden. Daar de oplosbaarheid slechts weinig to- nam hebben de auteurs vervolgens hun toevlucht genomen tot gelijktijdig toepassen van hydrolyse en moleculaire waterstof. Hierdoor wordt de oplosba- arheid ongeveer 22 % in benzeen en 38 % in chloro- form, dus een belangrijke vermeerdering. Met water- stof in wording, uit de inwerking van zuren of basen op metalen, bekomt men soortgelijke resultaten. Het hydrogeneren met α -pipecoline op 315° C leidt tot het vasthouden van een grotere hoeveelheid water- stof en verhoogt dus de oplosbaarheid van de kolen in de pyridinebasen. De resultaten der ontleding- en van de destilleerbare fraktie of het gehydrogeneerde was-harscomplexen, van de oplosbare doch niet des- tilleerbare fraktie of het gehydrogeneerde deshydro- huminecomplexen, en van het onoplosbaar bezinksel of het gehydrogeneerde oxy-huminecomplexen werden uitgezet in een diagram met de verhouding H/C in funktie van de verhouding O/C. Soortgelijke wijzi- gingen, zij het minder uitgesproken, komen tot uiting bij de hoger vernoemde proeven van hydrogenatie en hydrolyse. De auteurs zien er een nieuwe beves- tiging in van hun mening als zouden er drie funda- mentele complexen in de kolen aanwezig zijn.

Ziegler en Kölling trachten licht te werpen op het mechanisme van de hydrogenolyse op 300° C van jonge kolen in een waterstofvoerend midden (hier de tetrahydrochinoleine). Het fenomeen blijkt noch- tans een opeenstapeling te zijn van thermische en hydrogenerende reakties waarin ook polaire basen voorkomen. Het verwijderen van het water is klaa- rblijk een gevolg van een thermisch effect veeleer dan van hydrogenering. Een vergelijking tussen de oplosbaarheid van de kolen in de chinoleine en de tetrahydrochinoleine bewijst echter duidelijk dat de hydrogenering meer oplosbare produkten oplevert.

Wender, Markby, Delle Donne en Sternberg hebben bitumineuze kolen met 91 % C droog en zonder as (dus weinig oplosbaar) onderworpen aan

tions électrolytiques successives dans l'éthylène-diamine saturée par le chlorure de lithium, parvient ainsi à fixer 53 atomes d'hydrogène pour 100 atomes de carbone. La solubilité à froid dans la pyridine passe alors de 3 à 78 %. Les premiers atomes d'hydrogène fixés provoquent déjà un important accroissement de solubilité, car après la première réduction correspondant à la fixation de 24 atomes de H pour 100 atomes de C, la solubilité atteint déjà 56 %.

Tous les atomes d'hydrogène fixés peuvent être enlevés par déshydrogénation catalytique sur palladium ; on peut donc en conclure que le squelette de base ne subit pas de modification lors de l'hydrogénation. La diminution de la teneur en soufre n'a pas lieu lors des premiers stades de l'hydrogénation. Cette élimination ne se réalise que lorsque les liaisons aromatiques plus réactionnelles ont été réduites comme l'ont montré des essais sur des substances modèles. Les résultats d'analyse des produits d'hydrogénolyse indiquent la formation de structures hydroaromatiques avec cependant un nombre important de doubles liaisons C = C, probablement du type 9.10-octaline. Les noyaux aromatiques résiduels dans le charbon réduit sont probablement associés à des groupes phénoliques et seraient plus résistants à l'hydrogénation.

La solubilité des échantillons ne dépend pas seulement du rapport H/C, mais augmente manifestement lorsque la teneur en oxygène décroît. La solubilité élevée des extraits benzéniques s'explique par la formation de molécules hydroaromatiques non planes et la destruction de liaisons éther.

Boyer et Payen ont chauffé progressivement jusqu'à 420° C, deux charbons de bas rang, dispersés sur de la laine de verre, dans un courant d'hydrogène sous pression, de manière que les produits de distillation soient entraînés aussitôt formés et qu'on évite ainsi une dégradation trop poussée. On arrive à transformer près de 90 % de la vitrinite et de l'exinite en eau et produits liquides solubles dans le cyclohexane. Ces produits, en majeure partie distillables, ont été analysés et comparés à ceux que donne l'extraction du charbon par la pyridine. On obtient par exemple, à partir d'un charbon à 84 % C (84 % de vitrinite, 12 % d'exinite et 4 % d'inertite) :

69 % d'huile, 28 % d'eau et de gaz, 3 % de résidu.

L'huile elle-même renferme :

11 % de phénol, 2 % de bases, 87 % de composés neutres.

Ces derniers à leur tour sont composés de :

vijf opeenvolgende elektrolytische reducties in ethyleendiamine verzadigd met litiumchloride ; op die manier slagen ze erin 53 atomen waterstof vast te zetten op 100 atomen koolstof. De oplosbaarheid in koude toestand in de pyridine neemt op die wijze toe van 3 tot 78 %. De eerste gefixeerde waterstofatomen geven reeds een belangrijke vermeerdering van de oplosbaarheid, vermits de oplosbaarheid reeds na de eerste reductie, waarbij 24 waterstofatomen op 100 atomen C gefixeerd worden, stijgt tot 56 %.

Al de gefixeerde waterstofatomen kunnen door middel van katalytische deshydrogenatie over palladium verwijderd worden. Men kan daar dus uit besluiten dat het basisskelet bij de hydrogenering geen veranderingen ondergaat. De vermindering van het zwavelgehalte vindt niet plaats tijdens de eerste stadiums van de deshydrogenering. Deze stof was pas verdreven wanneer meer reactieve aromatische bindingen gereduceerd werden zoals uit proeven op gekende stoffen is gebleken. De uitslagen van de ontleding der produkten van de hydrogenolyse wijzen op de vorming van hydroaromatische structuren die evenwel een voldoende groot aantal dubbele bindingen C = C, waarschijnlijk van het type 9.10-octaline, bevatten. De aromatische kernen die in de gereduceerde kolen overblijven zijn waarschijnlijk verbonden met phenolgroepen en weerstaan beter aan de hydrogenering.

De oplosbaarheid van de monsters hangt niet alleen van de verhouding H/C af maar neemt klaarblijkelijk toe wanneer het zuurstofgehalte afneemt. De hoge oplosbaarheid van de benzeenextracten wordt verklaard door de vorming van niet vlakke hydroaromatische molekulen en de vernietiging van etherbindingen.

Boyer en Payen hebben twee kolensoorten van een lage rang, gespreid over glaswol, in een waterstofstroom onder druk geleidelijk tot 420° C verwarmd, zodat de destillatieprodukten op het ogenblik van de vorming worden meegesleept en een te verregaande vernietiging wordt vermeden. Men is er in gelukt ongeveer 90 % van het vitriniet en exiniet om te zetten in water en produkten die in cyclohexaan oplosbaar zijn. Deze produkten zijn meestal destilleerbaar en werden ontleed en vergeleken met de gewone produkten van de extractie van kolen door pyridine. Men bekomt bij voorbeeld uit kolen met 84 % C (84 % vitriniet, 12 % exiniet en 4 % inertiet) :

69 % olie, 28 % water en gas, 3 % neerslag.

De olie zelf bevat :

11 % phenol, 2 % basen, 87 % neutrale verbindingen.

Deze laatste zijn nu wederom samengesteld als volgt :

4 % de paraffines, 3 % d'isoparaffines, 2 % de naphthènes, 28 % d'aromatiques et polaires, 46 % de brai.

Les hydrocarbures sont les mêmes que ceux qu'on a déjà trouvés dans les goudrons de basse température :

- Paraffines normales jusqu'en C_{36} ; mais principalement entre C_{14} et C_{28} .
- Isoparaffines peu ramifiées et isoprénoides.
- Aromatiques de type banal, partiellement hydrogénés.

L'ensemble des essais permet de conclure que :

- a) les chaînes aliphatiques longues représentent au moins 2 % de la vitrinite et 15 % de l'exinite ;
- b) l'hydrogénation n'altère que faiblement la structure chimique, tout comme la pyrolyse ménagée ;
- c) les vitrinites et les exinites étudiées sont probablement constituées de motifs aromatiques à 2-4 noyaux, analogues à ceux qu'on a trouvés dans les produits d'hydrogénation.

4. Structure et réactivité à l'état solide de la houille et des cokes.

A. Adsorption, surface interne et structure poreuse du charbon et du coke.

Rapporteur : Dr. H. JUENTGEN.

- a) Cinétiques de l'adsorption de vapeurs polaires et non polaires sur des échantillons de charbon de rang différent par J. KAWECKA, M. LASON.
- b) Fondements théoriques et résultats expérimentaux de l'adsorption du méthane sur les charbons par H.D. SCHILLING, H. JUENTGEN, W. PETERS.
- c) Système pour la mesure de la surface de charbons par P.L. WALKER Jr., K.A. KINI.
- d) Application de la méthode de rétention de la glycérine à la détermination de la surface de charbons par T. SIEMIENIEWSKA, J. WIECEK.
- e) Changements dans les caractéristiques de la surface de charbon briqueté par décomposition isothermique par D. BROADBENT, D. DOLLIMORE, J. DOLLIMORE.
- f) Etude du développement de la texture poreuse d'un coke de houille au cours de l'activation à la vapeur d'eau par P. CHICHE, J. COUE, S. DURIF, S. PREGERMAIN.
- g) Propriétés de cokes de charbons de différent rang après une gazéification partielle à la vapeur d'eau par H. JUENTGEN.

4 % paraffinen, 3 % isoparaffine, 2 % naftenen, 28 % aromatische en polaire verbindingen, 46 % teer.

De koolwaterstoffen zijn dezelfde als die welke reeds eerder werden aangetroffen in de lage-temperatuur-basen :

- Normale paraffinen tot C_{36} , maar vooral tussen C_{14} en C_{28} .
- Weinig vertakte isoparaffinen en isophrenoiden.
- Gewone aromatische stoffen, vooral gehydrogeeerde.

Het besluit uit het geheel van deze proeven is :

- a) de lange alifatische ketens bevatten minstens 2 % van het vitriniet en 15 % van het exiniet ;
- b) het hydrogeneren tast de scheikundige structuur slechts zwak aan, zoals de gematigde pyrolyse ;
- c) de bestudeerde vitriniet en exiniet bestaan waarschijnlijk uit aromatische 2-4-kernvormen zoals die welke men in de hydrogeneringsprodukten aantreft.

4. Strukture en reaktiviteit in vaste toestand van kolen en cokes.

A. Adsorptie, inwendig oppervlak en poriënstructuur van kolen en cokes.

Verslaggever : Dr. H. JUENTGEN.

- a) Cinematica der adsorptie van polaire en niet polaire dampen op kolenmonsters van verschillende rang door J. KAWECKA, M. LASON.
- b) Theoretische grondslagen en proefondervindelijke resultaten betreffende de adsorptie van methaan door kolen door H.D. SCHILLING, H. JUENTGEN, W. PETERS.
- c) Systeem voor het meten van de oppervlakte van kolen door P.L. WALKER Jr., K.A. KINI.
- d) Toepassing van de glycerinemethode voor het bepalen van de oppervlakte van kolen door T. SIEMIENIEWSKA, J. WIECEK.
- e) Veranderingen in de karakteristieken van de oppervlakte van briketkolen bij thermische ontbinding door D. BROADBENT, D. DOLLIMORE, J. DOLLIMORE.
- f) Studie der ontwikkeling van de poriënstructuur van kolencokes tijdens het aktiveren door middel van waterdamp door P. CHICHE, J. COUE, S. DURIF, S. PREGERMAIN.
- g) Eigenschappen van de cokes van kolen van verschillende rang na gedeeltelijke vergassing door middel van waterdamp door H. JUENTGEN.

Dans toutes les mesures d'adsorption sur les charbons, on doit tenir compte du fait que le charbon renferme un système de pores ultrafins dont le diamètre est de dimensions moléculaires. Dans ce système de pores étroits, les molécules doivent d'abord pénétrer avant de pouvoir être adsorbées sur la surface interne constituée des parois de ces pores. L'adsorption proprement dite, relativement rapide, est donc précédée d'une diffusion lente qui détermine la vitesse du processus dans son ensemble. On sait que la vitesse de diffusion dans un système de pores est fonction de la largeur des pores et diminue avec une diminution du diamètre des voies d'accès. Les pores très étroits ne sont accessibles qu'à des molécules de gaz qui possèdent une certaine énergie d'activation. Ce processus de diffusion activée est caractérisée par le fait que le coefficient de diffusion dépend de la température, comme le montre l'équation suivante :

$$D = D_0 \cdot e^{-E_A/RT}$$

dans laquelle :

- D = coefficient de diffusion,
- D_0 = coefficient de diffusion à la temp. $T = 0$,
- E_A = énergie d'activation,
- R = constante des gaz,
- T = température absolue.

La validité de cette loi pour la sorption du méthane sur le charbon a été démontrée en 1956 par van Krevelen et ses collaborateurs. Ces recherches ont été ensuite étendues par d'autres chercheurs à la diffusion de l'eau, de l'oxygène, de l'azote et du CO_2 dans le charbon. Le calcul du coefficient de diffusion est basé sur la deuxième loi de Fick, intégrée et appliquée à une particule sphérique dans les conditions initiales correspondantes. On trouve, dans toutes les équations servant à ce calcul, un diamètre qui est égal au diamètre des grains quand il s'agit d'un corps homogène et isotrope, ce qui présume que la diffusion activée commencerait au pourtour du grain. En réalité, on peut douter que cette condition soit remplie car le charbon n'est pas un corps solide isotrope. On doit plutôt supposer que les molécules gazeuses remplissent d'abord relativement vite le système des macropores dispersés irrégulièrement dans le grain et qui donnent accès aux zones adjacentes des micropores dans lesquels elles ne peuvent pénétrer que lentement par diffusion activée. Dans pareil cas, ce n'est pas le diamètre du grain qui est essentiel pour le calcul du coefficient de diffusion, mais plutôt celui de ces zones restreintes et jusqu'ici le problème de la détermination de ce diamètre n'a pas encore été résolu de manière satisfaisante.

Telkens men adsorptiemetingen op kolen uitvoert, moet men er rekening mee houden dat de kolen een stelsel van uiterst kleine poriën bevatten, met moleculaire afmetingen. De molekulen moeten eerst in dit stelsel van fijne poriën binnendringen vooraleer te kunnen worden opgeslorpt door de inwendige oppervlakken die de wanden van de poriën vormen. De eigenlijke adsorptie die tamelijk vlug gaat wordt dus voorafgegaan door een trage diffusie waarvan de snelheid van de gehele processus afhangt. Men weet dat de diffusiesnelheid in een stelsel van poriën afhankelijk is van de breedte der poriën en vermindert wanneer de diameter van de toegangswegen afneemt. De zeer enge poriën zijn enkel toegankelijk voor gasmolekulen die een zekere aktiveringsenergie bezitten. Deze processus van geaktiveerde diffusie wordt gekenmerkt door het feit dat de diffusiecoëfficiënt afhangt van de temperatuur zoals blijkt uit de volgende formule :

$$D = D_0 \cdot e^{-E_A/RT}$$

waarin :

- D = diffusiecoëfficiënt.
- D_0 = diffusiecoëfficiënt bij temp. $T = 0$.
- E_A = aktiveringsenergie.
- R = gaskonstante.
- T = absolute temperatuur.

In 1956 werd de geldigheid van deze wet voor de adsorptie van methaan door kolen bewezen door van Krevelen en zijn helpers. Later werden hun werken voortgezet door andere zoekers op het gebied van de diffusie van water, van zuurstof, van stikstof en van CO_2 in kolen. De berekening van de diffusiecoëfficiënt is gebaseerd op de tweede wet van Fick, geïntegreerd en toegepast op een sferisch deeltje in overeenkomende beginvoorwaarden. Men vindt in al de vergelijkingen die bij deze berekening gebezigd worden een doormeter die gelijk is aan de doormeter van de korrel wanneer het gaat om een homogeen en isotroop voorwerp, waardoor verondersteld wordt dat de geaktiveerde diffusie een aanvang neemt aan de omtrek van de korrel. In werkelijkheid kan men eraan twijfelen of deze voorwaarde vervuld is, want kolen vormen geen isotrope vaste stoffen. Men moet eerder veronderstellen dat de gasmolekulen eerst op betrekkelijk korte tijd het stelsel opvullen van de makroporiën die op onregelmatige wijze de korrel doorkruisen en die toegang geven tot aanliggende zones van mikroporiën waar de molekulen slechts langzaam en door geaktiveerde diffusie kunnen binnendringen. In dat geval is niet de doormeter van de korrel van betekenis voor de berekening van de diffusiecoëfficiënt maar wel die van de beperkte zones en tot hier toe kon de doormeter daarvan nog niet op bevredigende wijze worden vastgesteld.

La communication présentée par Kawecka et Lason avait pour but d'étudier la question de savoir dans quelle mesure les coefficients de diffusion de substances polaires telles que le méthane et l'eau et de substances non polaires telles que l'hexane, dépendent du degré de saturation de la surface de charbon et de la nature de la texture poreuse du charbon. Leurs essais ont porté sur 4 échantillons, calibrés entre 0,12 et 0,15 mm, dont le rang comprenait une large gamme allant de l'anhracite jusqu'aux flambants. La structure de ces charbons est essentiellement caractérisée par les valeurs de leur surface — mesurée au crypton à -196°C et au méthanol à 20°C — de leur densité, de la porosité et du volume des pores, déterminés par adsorption d'eau ou de méthanol. Les coefficients de diffusion ont été déterminés dans un manostat à 20°C pour trois niveaux de saturation variant entre 0 et 0,9. Les valeurs ont été calculées deux fois, d'abord à l'aide du rayon des grains et ensuite à l'aide du rayon équivalent, dérivé de la surface qui, à son tour, est déterminée par adsorption de crypton.

Pour démontrer la dépendance du coefficient de diffusion de la concentration du gaz, les auteurs ont pris pour exemple l'adsorption d'eau. Pour tous les charbons étudiés, les coefficients de diffusion passaient par un maximum avec l'accroissement de la concentration. Lorsqu'on calcule le vrai coefficient de la diffusion à l'aide du facteur d'adsorption, le maximum disparaît et on obtient une diminution régulière du coefficient de diffusion avec l'accroissement de la concentration. Une observation digne d'un intérêt particulier est la relation constatée entre le vrai coefficient de diffusion et la porosité : comme la théorie le stipule, le coefficient augmente en effet avec la porosité.

Ces mesures trouvent un pendant intéressant dans les résultats de Schilling, Jüntgen et Peters, qui ont déterminé les coefficients de diffusion par adsorption de méthane. Leurs essais ont porté sur deux charbons de nature différente, un anhracite et un charbon flambant, pour lesquels ils ont étudié systématiquement la corrélation entre la vitesse de diffusion et le calibre des grains. Pour l'anhracite, ils ont pu confirmer que la vitesse de diffusion est en effet fonction du calibre, conformément à la théorie. On peut donc supposer que la diffusion activée commence déjà au pourtour des grains, de sorte que le choix du diamètre du grain pour le calcul des coefficients de diffusion est justifié dans ce cas.

Les choses sont différentes pour le charbon flambant. Bien qu'il fût possible d'établir ici également une relation exacte entre la granulométrie et le temps nécessaire pour atteindre un certain degré de saturation, l'influence de la granulométrie était plus faible que l'on ne devait s'y attendre théoriquement. Cette observation semble indiquer que le charbon flambant gras renferme un système de macropores

In de voordracht van Kawecka en Lason werd de vraag bestudeerd in welke mate de diffusiecoëfficiënten van polaire stoffen zoals methaan en water en van niet polaire zoals hexaan afhankelijk zijn van de verzadigingsgraad aan de oppervlakte der kolen en van de natuur der poriënstructuur van de kolen. Hun proeven liepen over vier kolenmonsters van kalibers 0,12 tot 0,15 mm, met uiteenlopende rang van antraciet tot vlamkolen. Het voornaamste kenmerk van de structuur dezer kolen is de waarde van hun oppervlakte — gemeten met crypton op -196°C en met methanol op 20°C — van hun dichtheid, hun porositeit en het poriënvolume, bepaald door de adsorptie van water en methanol. De diffusiecoëfficiënten werden bepaald in een manostat op 20°C voor drie verzadigingsniveaus tussen 0 en 0,9. De waarden werden twee maal gemeten, een eerste maal met behulp van de straal van de korrels, een tweede maal met behulp van de equivalente straal, afgeleid van de oppervlakte, die op haar beurt werd bepaald door de adsorptie van crypton.

Om aan te tonen dat de diffusiecoëfficiënt afhangt van de gasconcentratie hebben de auteurs het voorbeeld genomen van adsorptie van water. Voor elk der bestudeerde kolensoorten gaan de diffusiecoëfficiënten door een maximum wanneer de concentratie toeneemt. Wanneer men de werkelijke diffusiecoëfficiënt berekent met behulp van de adsorptiefactor verdwijnt het maximum en ziet men de diffusiecoëfficiënt regelmatig verminderen bij toenemende concentratie. Zeer belangwekkend is de vaststelling dat er verband bestaat tussen de werkelijke diffusiecoëfficiënt en de porositeit : zoals de theorie het leert neemt de coëfficiënt toe samen met de porositeit.

Deze metingen vinden een interessante tegenhanger in de resultaten bekomen door Schilling, Jüntgen en Peters, die de diffusiecoëfficiënten bepaald hebben door adsorptie van methaan. Hun proeven hadden betrekking op twee kolensoorten van verschillende aard, antraciet en vlamkolen, voor welke soorten ze een systematische studie hebben gemaakt van het verband tussen de diffusiesnelheid en de korrelgrootte. Voor antraciet hebben ze kunnen bewijzen dat de diffusiesnelheid een funktie is van de korrelgrootte zoals de theorie het wil. Men mag dus veronderstellen dat de geactiveerde diffusie reeds aan de omtrek van de korrels begint, zodat de keuze van de doormeter der korrels voor de berekening van de diffusiecoëfficiënten in dat geval gerechtvaardigd is.

Voor vlamkolen liggen de zaken anders. Alhoewel hier ook een juist verband tussen de korrelgrootte en de tijd nodig voor het bereiken van een zekere verzadigingsgraad kon vastgesteld worden, was de invloed van de korrelgrootte geringer dan men theoretisch verwacht had. Dit laat veronderstellen dat de vlamkolen een stelsel van makroporiën bevatten

à partir duquel progresse la diffusion activée et c'est pourquoi les auteurs ont renoncé à indiquer un coefficient de diffusion pour ce charbon. Cet état de choses est confirmé par une étude comparative des deux charbons à l'aide du porosimètre à mercure qui révèle dans le charbon flambant gras un système de macropores (rayon $> 1.000 \text{ \AA}$) d'un volume total 5 fois plus grand que dans l'antracite.

Les divergences des valeurs trouvées par les différents auteurs montrent clairement dans quelle mesure l'ordre de grandeur du coefficient de diffusion dépend du rayon choisi pour le calcul. Une comparaison des valeurs de ces coefficients de diffusion, déterminés à l'aide du rayon équivalent, aurait donc peu de sens, étant donné que la surface interne du système de macropores a été mesurée différemment.

La mesure de la surface interne de la houille présente de nombreuses difficultés. Aussi, toutes les courbes représentant la surface du charbon en fonction du rang et qui passe d'ailleurs par un minimum dans le domaine des charbons gras, montrent la forte dispersion des valeurs mesurées.

Il semble cependant que cette dispersion importante ne serait pas seulement due aux difficultés des mesures, mais aussi vraisemblablement à l'existence, à côté du rang, d'autres paramètres.

Walker et Kini ont déterminé la surface par adsorption de CO_2 . L'énergie d'activation de diffusion de ce gaz est relativement faible, ce qui permet de couvrir la totalité de la surface à la température de 25°C , en 30 minutes seulement. Ils ont mesuré l'adsorption volumétriquement sous des pressions allant jusqu'à 5 kg/cm^2 , après dégazage préalable à 150°C de l'échantillon calibré entre 43 et 74 microns, le volume mort étant déterminé par sorption d'hélium. Le sphéron 6 ayant été utilisé comme gaz de références pour le calcul de l'espace occupé par les molécules de CO_2 à 25°C , les auteurs ont trouvé la valeur de $25,8 \text{ A}^2$. Les valeurs obtenues à l'aide du CO_2 sont nettement plus élevées que les surfaces dérivées de l'adsorption des autres gaz.

En outre, dans la gamme des matières volatiles comprises entre 30 et 40 %, les valeurs obtenues par adsorption de CO_2 à 25°C sont sensiblement plus élevées que celles obtenues avec le même gaz à -78°C , ce qui correspond à la théorie de la diffusion activée. Dans le domaine des anthracites et des charbons très volatils, le phénomène inverse se manifeste, ce qui serait dû, d'après les auteurs, à des anomalies de l'espace occupé par les molécules de CO_2 adsorbées — question sur laquelle des études complémentaires sont en cours.

Un but différent a été poursuivi par Siemieniewska et Wiecek, qui ont cherché à déterminer la

van waaruit de geactiveerde diffusie optreedt ; daarom hebben de auteurs er van af gezien voor deze kolen een diffusiecoëfficiënt op te stellen. Deze toestand wordt nog bevestigd door een vergelijkende studie van twee kolensoorten door middel van een kwikporositeitsmeter waaruit blijkt dat in vlamkolen een stelsel van makroporiën (straal $> 1000 \text{ \AA}$) bestaat dat vijfmaal groter is dan van antraciet.

Uit het verschil in de waarden die door verschillende auteurs gevonden werden blijkt duidelijk van hoeveel belang de voor de berekening gekozen straal is voor de grootteorde van de diffusiecoëfficiënt. Een vergelijking tussen de waarden van deze diffusiecoëfficiënten die bepaald zouden zijn door middel van de aequivalente straal heeft dus niet veel zin, vermits de inwendige oppervlakte van het makroporiënstelsel op verschillende wijzen gemeten is.

Het meten van de inwendige oppervlakten van kolen gaat gepaard met veel moeilijkheden. De krommen die de oppervlakte van de kolen geven in functie van hun rang en die trouwens alle een minimum vertonen voor de vette kolen, vertonen onderling sterke afwijkingen.

Toch schijnt het dat deze afwijkingen niet enkel aan moeilijkheden bij het meten te wijten zijn, maar waarschijnlijk ook aan het bestaan van andere parameters dan de rang.

Walker en Kini hebben de oppervlakte bepaald door adsorptie van CO_2 . De aktiveringsenergie bij de diffusie van dit gas is betrekkelijk gering, zodat de volledige oppervlakte kon overdekt worden bij een temperatuur van 25°C in slechts 30 minuten. Ze hebben de volumetrische adsorptie gemeten onder drukken gaande tot 5 kg/cm^2 , na voorafgaande ontgassing op 150°C van een monster met korrels begrepen tussen 43 en 74 mikron ; het dode volume werd bepaald door adsorptie van helium. Met sféron 6 als referentiegas voor het berekenen van de ruimte ingenomen door de molekulen van het CO_2 bij 25°C hebben de auteurs een waarde gevonden van $25,8 \text{ A}^2$. Met CO_2 bekomt men merkkelijk grotere waarden dan door de adsorptie van andere gassen.

In de gamma der vluchtige bestanddelen tussen 30 en 40 % zijn de waarden bekomen met adsorptie van CO_2 op 25°C bij voorbeeld merkkelijk hoger dan die bekomen met hetzelfde gas op -78°C hetgeen de theorie van de geactiveerde diffusie bevestigt. In het domein van antraciet en zeer vluchtige kolen doet zich het omgekeerde voor, hetgeen volgens de auteurs zou te wijten zijn aan anomalieën in de ruimte waarin de geadsorbeerde CO_2 -molekulen zich bevinden ; aanvullende studies zijn omtrent deze vraag in gang.

Anders was het doel van Siemieniewska en Wiecek, die getracht hebben de oppervlakte van de ma-

surface des macropores à l'aide de la glycérine. Leurs essais ont porté sur des charbons de rang et de granulométrie différents et les valeurs obtenues par adsorption de glycérine ont été comparées aux résultats obtenus par adsorption d'azote à 83° C. La surface est dérivée du poids de glycérine adsorbée à 100° C en supposant qu'un gramme de glycérine correspond à une surface de 1913 m². La granulométrie des charbons variait entre 0,063 et 1,5 mm. Des expériences additionnelles ont porté sur une tranche granulométrique plus fine obtenue par broyage de la fraction inférieure à 0,063 mm dans un broyeur à boulets pendant 3 heures.

L'ordre de grandeur des surfaces déterminées, soit à la glycérine, soit à l'azote, est à peu près le même dans les deux cas. De plus, le graphique donné par les auteurs révèle la grande influence de la granulométrie sur l'une et l'autre des deux méthodes de détermination. L'échantillon finement broyé donne des surfaces à peu près 10 fois plus larges, surtout dans les charbons de rang élevé et, dans la même catégorie granulométrique, on observait aussi que la relation entre la surface et le rang était tout à fait différente, selon que la surface avait été déterminée à l'azote ou à la glycérine. La forte augmentation de la surface déterminée à la glycérine est expliquée par les auteurs par la possibilité de formation de liaisons hydrogène dans les charbons riches en oxygène.

D. Broadbent, D. Dollimore et J. Dollimore ont étudié la variation de la surface au cours de la décomposition thermique du charbon et en ont déduit des conclusions relatives à la formation de métaplaste et à l'émission de gaz.

Les auteurs ont décomposé à 300 et 500° C des échantillons de charbon briquetés et déterminé les surfaces par adsorption d'azote. En même temps, les pertes en poids correspondantes ont été déterminées. A 300 comme à 500° C, la surface diminuait au premier stade de la décomposition thermique, passait par un minimum et recommençait à augmenter après un chauffage prolongé, le redressement étant beaucoup plus prononcé à 500° C qu'à 300° C.

Suivant les auteurs, si l'on connaît le volume de métaplaste formé en fonction du temps, on peut calculer, à l'aide d'un rayon moyen de pores, la variation de la surface au cours du traitement thermique.

En admettant plusieurs formules possibles qui expriment la relation entre le temps et la formation du métaplaste ou la décomposition, on peut vérifier quelle formule mène à la meilleure concordance entre les surfaces calculées et mesurées et cette formule doit alors être regardée comme la loi qui détermine la cinétique de la formation de métaplaste. Des considérations similaires peuvent être appliquées à l'émission primaire et secondaire de gaz.

Chiche, Coué, Durif et Prégermain rendent compte de l'état des travaux préliminaires destinés

kroporiën te bepalen met behulp van glycerine. Zij behandelden kolen van verschillende rang en korrelgrootte en vergeleken de waarden bekomen door adsorptie van glycerine met die bekomen door de adsorptie van stikstof op 83° C. De oppervlakte wordt afgeleid uit het gewicht van de op 100° C opgeslorpte glycerine, in de veronderstelling dat 1 gram glycerine overeenkomt met 1913 m². De korrelgrootte van de kolen ging van 0,063 tot 1,5 mm. Bijkomende proeven hadden betrekking op een fijnere fraktie, bekomen door het malen van de fraktie beneden 0,063 mm gedurende drie uur in een kogelbreker.

De grootteorde van de bepaalde oppervlakten, of ze nu met glycerine of met stikstof berekend werden, is in beide gevallen ongeveer dezelfde. Bovendien volgt uit de grafiek die de auteurs geven dat de korrelgrootte bij beide methoden een grote invloed heeft. Het fijn gemalen monster geeft ongeveer 10 maal grotere oppervlakken vooral in de kolen van hogere rang; bij eenzelfde korrelgrootte stelde men vast dat het verband tussen oppervlakte en rang totaal verschillend was naargelang de oppervlakte was bepaald met behulp van stikstof of glycerine. Dat de oppervlakte zoveel groter wordt met glycerine zou volgens de auteurs te wijten zijn aan de mogelijkheid van waterstofbindingen in de zuurstofrijke kolen.

Broadbent, Dollimore en Dollimore bestudeerden de wijzigingen in het oppervlak tijdens de thermische ontbinding van de kolen en trokken daaruit besluiten aangaande de vorming van metaplast en de gasontwikkeling.

Zij hebben monsters van briketkolen ontbonden op 300 en 500° C en de oppervlakten gemeten met behulp van stikstof. Terzelfdertijd werden de overeenkomstige verminderingen van gewicht gemeten. Zowel op 300 als op 500° C verminderde het oppervlak tijdens het eerste stadium van de thermische ontbinding, om door een minimum te gaan en na een volgehouden verwarming opnieuw toe te nemen, hetgeen veel sneller gebeurde op 500 dan op 300° C.

Wanneer men het volume kent van het metaplast dat gevormd wordt in functie van de tijd kan men volgens de auteurs de verandering van de oppervlakte tijdens de thermische behandeling berekenen met behulp van de gemiddelde straal van de poriën.

Aangenomen dat er verschillende formules mogelijk zijn om het verband uit te drukken tussen de tijd en de vorming van het metaplast of de ontbinding, dan kan men nagaan welke formule het best overeenkomt met de berekeningen en metingen, en deze formule moet dan beschouwd worden als de wet van de cinemática die tijdens de vorming van het metaplast van toepassing is. Soortgelijke overwegingen zijn geldig bij de eerste en de tweede gasontwikkeling.

Chiche, Coué, Durif en Prégermain handelen over de voorbereidende werken die tot doel hebben

à élucider le mécanisme de l'activation des cokes par la vapeur d'eau à une température voisine de 900° C. L'étude de ce mécanisme et, en particulier, des toutes premières étapes du phénomène, a été menée en comparant à différents taux de gazéification, les valeurs des surfaces internes obtenues, soit d'après la diffusion des rayons X aux petits angles qui permet d'atteindre les pores ouverts ou fermés, soit d'après l'adsorption d'azote à basse température dans laquelle les phénomènes d'accessibilité jouent parfois un rôle primordial. Ces mesures ont été complétées par la détermination des densités à l'hélium et au mercure, des quantités d'hélium adsorbé à la température de l'azote liquide et de la porosité au mercure.

L'ensemble des résultats obtenus montre que la texture du charbon actif est presque totalement préexistante sur le matériau initial après carbonisation, l'activation n'ayant pour effet que de la révéler en permettant aux molécules d'adsorbat d'y accéder par agrandissement du diamètre des pores.

En outre, de nombreuses observations permettent de penser que l'activation d'un coke s'accompagne de la gazéification, à partir de la surface externe des grains, d'une fraction plus ou moins importante de carbone qui disparaît ainsi sans contribuer à l'augmentation de la surface.

Jüntgen a étudié le processus de gazéification partielle en fonction du rang. L'activation réalisée dans un four tournant était effectuée, soit sur un charbon granulaire lorsque la teneur en matières volatiles était inférieure à 20 % ou supérieure à 35 %, soit sur des agglomérés au brai dans le cas de charbon gras ou à gaz. Après activation, on déterminait la densité en vrac, la résistance au choc, l'abrasion, l'isotherme du benzol et, à l'aide de la porosimétrie au mercure, le volume total des pores supérieurs à 100 Å et inférieurs à 50 microns. C'est en premier lieu par la formation des macropores que se traduit l'influence du rang sur le processus de la gazéification partielle. Pour le même taux de gazéification, la macroporosité augmente sensiblement avec la diminution du rang. Le système des micropores, par contre, ne dépend que relativement peu du rang pour le même taux de gazéification.

Les résultats présentent un intérêt par exemple pour la production de cokes adsorbants, étant donné qu'on peut obtenir une porosité quelconque par un choix approprié du charbon de départ et du taux de gazéification. D'autre part, les relations entre la

meier licht te werpen op het mechanisme van het aktiveren van cokes door middel van waterdamp op een temperatuur van ongeveer 900° C. Het mechanisme en meer speciaal de eerste trappen van het fenomeen werden bestudeerd door vergelijking in de verschillende standen van vergassing van de waarde der inwendige oppervlakken; deze werden bekomen hetzij door diffusie van X-stralen onder een kleine hoek, waardoor zowel de gesloten als de open poriën worden bereikt, hetzij door de adsorptie van stikstof op lage temperatuur, waarin de graad van toegankelijkheid vaak een overwegende rol speelt. Deze metingen werden aangevuld met de bepaling van de dichtheid met behulp van helium en kwik, van de hoeveelheid helium die op de temperatuur van vloeibare stikstof werd opgeslorpt, en van de porositeit van het kwik.

Uit het geheel van de uitslagen blijkt dat de textuur van de aktieve kolen in bijna ongewijzigde vorm bestaat in het oorspronkelijk materiaal voor de carbonisatie; de aktivering heeft enkel voor gevolg dat ze duidelijker uitkomt: door verwijding van de doormeter der poriën kunnen de geadsorbeerde molekulen er beter in doordringen.

Bovendien wint na talrijke waarnemingen de mening veld dat het aktiveren van cokes samengaat met de vergassing van een min of meer belangrijke hoeveelheid koolstof, en dit van op de uitwendige oppervlakken der korrels, zodat deze koolstof geen verder aandeel meer heeft in het vergroten van de oppervlakte.

Jüntgen heeft zijn aandacht gewijd aan de proces-sus van de gedeeltelijke vergassing in functie van de rang. Het aktiveren gebeurde in een draaiende oven, op korrelige kolen wanneer het gehalte aan vluchtige bestanddelen minder bedroeg dan 20 % of meer dan 35 %, op teeragglomeraten voor vette en gaskolen. Na het aktiveren bepaalde men de dichtheid onverpakt, de schokweerstand, de sleetweerstand, de benzolisotherme en het totale volume van de poriën boven de 100 Å en onder de 50 mikron, dit laatste door meting van de porositeit door middel van kwik. De invloed van de rang op de proces-sus van gedeeltelijke vergassing is op de eerste plaats merkbaar in de vorming van de makroporiën. Voor eenzelfde graad van vergassing neemt de makroporositeit aanzienlijk toe bij vermindering van de rang. Het stelsel van de mikroporiën hangt daarentegen voor een bepaalde graad van vergassing betrekkelijk weinig af van de rang.

Deze resultaten hebben een zeker belang, bij voorbeeld bij de produktie van absorberende cokes, vermits men een willekeurige porositeit kan bekomen door het kiezen van geschikte grondstof en de gepaste graad van vergassing. Anderzijds kunnen de betrekkingen tussen de porositeit van de grondstof

porosité du charbon de départ et du produit activé peuvent servir à la caractérisation de la structure poreuse de charbons de rang différent.

B. Oxydation par l'air, combustion, gazéification.

Rapporteur : Dr. W. PETERS.

- a) Sur le rôle des propriétés électrochimiques des charbons vis-à-vis de l'inflammation spontanée et sur l'action de transformations secondaires sur les propriétés électriques des charbons par P. TAKACS, M. ACS.
- b) De la cinétique de l'oxydation de la houille dans un domaine de température de 30° à 100° C par H. MUENZNER.
- c) Effet de la température et du degré d'oxydation sur la chaleur de réaction des charbons avec l'oxygène par W. OLPINSKI, R. DOBRZANSKI.
- d) Sur le mécanisme de la désulfurisation de charbon dans un courant de gaz par V. CINDEA-MUNTEAN.
- e) Contribution à l'étude de la gazéification par l'oxygène de divers carbones par H. GUERIN, P. REBAUDIERES, M. FRANÇOIS.
- f) Combustion de simples particules de charbon par A.S. KALLEND, M.A. NETTLETON.
- g) Etude cinétique de la réaction de gazéification des cokes par CO₂ à 1000° C et sous une pression totale de 1 bar par C. HEUCHAMPS.
- h) De la cinétique de réaction de la gazéification sous pression du carbone par le mélange H₂O-H₂ par K. HEDDEN, G. MIENKINA.

Il existe une littérature abondante sur l'oxydation du charbon par l'oxygène et surtout par l'air. Dans la plupart des cas, les questions étaient liées à des problèmes techniques tels que la prévention des feux de mine ou le changement des propriétés techniques des charbons, surtout des charbons à coke.

C'est dans cet ordre d'idées que Takacs et ACS ont mesuré le potentiel électrochimique, la conductivité électrique et la constante diélectrique d'une série de charbons de rang et de degré d'oxydation différents. Pour mesurer le potentiel, les auteurs plaçaient des électrodes de platine, soit dans le front d'abattage, soit dans des morceaux de charbon. Les valeurs trouvées varient entre 30 et 70 mV suivant le degré de houillification et la teneur en oxygène dans l'atmosphère ambiante. Les auteurs en tirent la conclusion que le premier stade de la combustion spontanée doit être considéré comme une réaction avec l'oxygène dissous dans l'eau d'humidité du charbon. Au cours de ce processus, le charbon se

en het geactiveerd produkt inlichtingen verschaffen omtrent de poriënstructuur van kolen van verschillende rang.

B. Oxydatie aan de lucht, verbranding vergassing.

Verslaggever : Dr. W. PETERS.

- a) De rol van de elektrochemische eigenschappen van de kolen in verband met de zelfontvlaming en de invloed van secundaire transformaties op de elektrische eigenschappen van de kolen door P. TAKACS, M. ACS.
- b) De cinemata van de oxydatie der kolen in het temperatuurbereik van 30 tot 100° C door H. MUENZNER.
- c) Invloed van de temperatuur en de graad van oxydatie op de reaktiewarmte van kolen met zuurstof door W. OLPINSKI, R. DOBRZANSKI.
- d) Het mechanisme van het ontzwellen van kolen in gasstroom door V. CINDEA-MUNTEAN.
- e) Bijdrage tot de studie van de vergassing door zuurstof van verschillende koolstofsoorten door H. GUERIN, P. REBAUDIERES, M. FRANÇOIS.
- f) Verbranding van enkelvoudige kooldeeltjes door A.S. KALLEND, M.A. NETTLETON.
- g) Cinematische studie der vergassingsreactie van cokes door CO₂ op 1000° C onder een druk van 1 bar door C. HEUCHAMPS.
- h) De cinemata van de vergassingsreactie onder druk van koolstof door het mengsel H₂O-H₂ door K. HEDDEN, G. MIENKINA.

Er bestaat een overvloed van literatuur over de oxydatie van kolen door zuurstof en vooral door lucht. In de meeste gevallen ging het over technische problemen zoals het voorkomen van mijnvuren en de verandering van de technische eigenschappen van kolen, vooral cokeskolen.

In dezelfde gedachtengang hebben Takacs en ACS metingen verricht omtrent de elektrochemische potentiaal, de elektrische geleidbaarheid en de dielektrische konstante van een reeks kolen van verschillende rang en oxydatiegraad. Om de potentiaal te meten plaatsten de auteurs platina elektroden in het winfront of in een brok kolen. De resultaten gingen van 30 tot 70 mV volgens de graad van inkoling en het zuurstofgehalte van de omringende lucht. De auteurs trekken hieruit het besluit dat het eerste stadium van de zelfontvlaming moet beschouwd worden als een reactie met de zuurstof die opgelost is in het vochtwater der kolen. Tijdens dit proces gedraagt de kolenmassa zich als een polymeer met uitwisseling van elektronen waarvan de potentiaal op elk ogenblik bepaald wordt door de omkeerbare stelsels Redox, terwijl haar opsloringsvermogen ten

comporte comme un polymère à échange d'électrons dont le potentiel momentané est déterminé par les systèmes Redox réversibles, tandis que son pouvoir adsorbant vis-à-vis de l'oxygène est fonction des groupes fonctionnels oxydables irréversiblement. Cette théorie explique l'influence catalytique de la pyrite et du fusain lors de la combustion spontanée. Par contre, les mesures de la conductivité n'étaient guère affectées par l'humidité superficielle ou par les cendres. Les réactions thermiques qui se produisent dans la couche étaient responsables d'une augmentation sensible de la conductivité et de la constante diélectrique des charbons flambants étudiés, alors que les variations causées par l'oxydation sont beaucoup plus faibles.

Münzner, par passage d'un débit d'air faible mais constant dans un tube de verre rempli de charbon pulvérisé et maintenu à une température uniforme, a déterminé la vitesse d'oxydation de plusieurs houilles à des températures comprises entre 30 et 100° C. L'allure des courbes représentant la vitesse d'oxydation en fonction du temps indique les mêmes phases de réaction que Sommers et Peters ont observées à des températures plus élevées. A part le début de la courbe, la vitesse d'oxydation diminue proportionnellement à la racine carrée du temps d'oxydation. Cette observation confirme que, dans ce domaine de température, l'oxydation est également déterminée essentiellement par la diffusion de l'oxygène dans le charbon à partir du système des macropores facilement accessibles. En outre, la vitesse d'oxydation augmente avec la diminution du rang du charbon, ce qui est probablement dû au fait que la surface interne, plus grande, est plus facilement accessible. La courbe de la vitesse d'oxydation en fonction de la température permet d'en tirer les valeurs de l'énergie d'activation apparente de l'oxydation et de celles-ci on peut calculer l'énergie d'activation de diffusion. Ces valeurs sont situées entre 12 et 25 kcal/mole, décroissant avec le rang, et correspondent d'ailleurs à celles trouvées pour des températures supérieures à 150° C. La formation des produits oxygénés n'est pas encore tout à fait éclaircie. La formation de CO et de CO₂ immédiatement après le début de l'oxydation et l'ordre de grandeur de l'énergie d'activation suggèrent que le dégagement des produits d'oxydation est également déterminé par la diffusion activée à travers la texture du charbon.

Le facteur déterminant pour la naissance d'un feu de mine est l'évolution de chaleur au cours de l'oxydation plutôt que la vitesse d'oxydation. Dans cet ordre d'idées, Olpinski et Dobrzanski ont mesuré la chaleur d'oxydation de charbons dans un calorimètre jumelé à température uniforme. Le CO et le CO₂ formés dans l'oxydation étaient déterminés par méthode conductométrique. Les résultats étaient

opzichte van zuurstof functie is van de niet-omkeerbare oxydeerbare funktionele groepen. Door deze theorie wordt de katalytische invloed van pyriet en fusiet bij zelfontvlaming verklaard. Daarentegen werd de geleidbaarheid hoegenaamd niet door de oppervlaktevochtigheid of de assen beïnvloed. De in de laag voorkomende thermische reacties veroorzaakten een gevoelige verhoging van de geleidbaarheid en de dielektrische konstante van de bestudeerde vlamkolen terwijl de door de oxydatie veroorzaakte schommelingen veel geringer zijn.

Münzner heeft de snelheid vastgesteld waarmee verschillende kolensoorten oxyderen op temperaturen begrepen tussen 30 en 100° C, wanneer men een zwakke doch konstante luchtstroom door een glazen buis laat gaan, die gevuld is met poederkool en op een konstante temperatuur gehouden wordt. De vorm van de krommen van de oxydatiesnelheid in functie van de tijd duiden op het bestaan van dezelfde reaktiefazen als die welke Sommers en Peters hebben waargenomen bij hogere temperaturen. Behalve in het begin van de kromme vermindert de oxydatiesnelheid omgekeerd evenredig met de vierkantswortel uit de oxydatietijd. Dit bevestigt dat de oxydatie in dit temperatuurgebied eveneens in hoofdzaak wordt geregeld door de diffusie van de zuurstof in de kolen langs het net van gemakkelijk te bereiken makroporiën. Daarenboven neemt de oxydatiesnelheid toe bij lagere rang van de kolen, waarschijnlijk een gevolg van het feit dat de grotere inwendige oppervlakte beter toegankelijk is. Uit de kromme van de oxydatiesnelheid in functie van de temperatuur kan de waarde van de schijnbare aktiveringsenergie worden afgeleid, en hieruit dan weer de diffusieaktiveringsenergie. Deze waarden liggen tussen 12 en 25 kcal/mol, verminderen met de rang, en komen overigens overeen met deze gevonden voor temperaturen boven de 150° C. De kwestie van de vorming der geoxydeerde produkten is nog niet volledig opgehelderd. Het feit dat onmiddellijk na het begin van de oxydatie CO en CO₂ gevormd worden en de orde van grootte van de aktiveringsenergie schijnen er op te wijzen dat ook de ontwikkeling van oxydatieprodukten bepaald wordt door de geaktiveerde diffusie doorheen de kolentextuur.

De hoofdfaktor voor het ontstaan van een mijnvuur is niet zozeer de oxydatiesnelheid maar de ontwikkeling van de warmte in de loop van de oxydatie. Voortgaande in die gedachtengang hebben Olpinski en Dobrzanski de oxydatiewarmte van kolen gemeten in een tweelingscalorimeter met konstante temperatuur. Het tijdens de oxydatie gevormde CO en CO₂ werden gemeten door middel van de geleidbaarheid. De resultaten werden uitgedrukt in hoeveelheden warmte (in kcal/Nml) voortgebracht door een eenheid zuurstof gedurende een oxydatieperiode van 240 of 500 uren. De isothermen van 30 en 70° C wijzen er op dat het thermisch

exprimés en quantité de chaleur (en kcal/Nml) produite par unité d'oxygène transformé au cours de périodes d'oxydation de 240 ou 500 heures. Les isothermes déterminés à 30° et 70° C indiquent que l'effet thermique de la réaction à température constante diminue au cours de l'oxydation et, pour un même degré d'oxydation, il est sensiblement plus petit à 30° qu'à 70° C. L'augmentation de la température ne doit donc pas entraîner la formation de liaison plus forte pour l'oxygène adsorbé à plus basse température et l'oxydation du charbon se réalise après augmentation de la température sans effet thermique additionnel. Ceci prouve que l'oxygène adsorbé à basse température ne possède pas une haute activité chimique, tout au moins vis-à-vis du charbon.

Au point de vue cinétique, les essais de désulfuration de charbons ou de semi-coke à l'aide de réactifs gazeux effectués par V. Cindea-Muntean sont en quelque sorte comparables à l'oxydation du charbon puisqu'une partie seulement des constituants des molécules du charbon entre en réaction sélective. Passant en revue la littérature bien connue sur ce sujet, Cindea-Muntean objecte aux théories y avancées qu'elles surestiment l'effet spécifiquement chimique des agents gazeux de désulfuration. Il croit plutôt que ce sont en premier lieu les propriétés physiques et chimiques du semi-coke qui déterminent l'effet de désulfuration, le facteur décisif étant la diffusion du gaz réagissant dans la texture du semi-coke. C'est pourquoi il étudie surtout le système de pores qui se forme au cours de la pyrolyse.

Pour étayer cette hypothèse, il a fait des essais de dégazage et de désulfuration en lit fluidisé avec trois mélanges de gaz différents. Les résultats peuvent être résumés comme suit.

Une diminution du temps de dégazage, par exemple par réduction de la granulométrie de l'échantillon, se traduit par une augmentation de l'effet de désulfuration, le dégazage rapide donnant naissance à un système de larges pores plus facilement accessibles à l'agent désulfurant. Pendant 20 minutes de traitement, l'effet de désulfuration reste presque constant.

L'influence de la composition du gaz désulfurant est également imputable à la texture poreuse ; un taux de combustion plus élevé, par oxydation ou par gazéification, améliore en tout cas l'effet de désulfuration par suite de la meilleure accessibilité du système poreux. L'efficacité particulière de la vapeur d'eau est attribuée par l'auteur au fait que la pyrolyse en vapeur d'eau a pour effet d'ouvrir des canaux de passage plus larges, puisqu'il y a moins de résidus de crackage qui se déposent sur les parois des pores.

Guérin, Rebaudières et François ont procédé à des essais de gazéification par l'oxygène de divers

effekt van de reactie op konstante temperatuur afneemt in de loop van de oxydatie en voor eenzelfde graad van oxydatie ; het is merklijk kleiner op 30 dan op 70° C. Bij temperatuurstijging komt er bijgevolg geen sterkere binding tot stand voor de reeds op lagere temperatuur opgeslorpte zuurstof en het oxyderen van de kolen loopt na vermeerdering van de temperatuur verder zonder bijkomend thermisch effect. Dit bewijst dat de op lage temperatuur opgeslorpte zuurstof geen hoge scheikundige aktiviteit bezit, ten minste niet tegenover de kolen.

De proeven op ontzwaveling van kolen of half-cokes door middel van gasvormige reagentia, uitgevoerd door V. Cindea-Muntean zijn uit kinetisch oogpunt in zekere zin vergelijkbaar met de oxydatie van kolen vermits slechts een gedeelte van de koolmolekulen aan een selektieve reactie deelneemt. Cindea-Muntean overloopt de reeds bestaande geschriften over dit onderwerp en maakt daarbij de opwerping dat het specifiek scheikundig effect van de gasvormige agentia voor de ontzwaveling wordt overschat. Volgens hem wordt het ontzwavelings-effect vooral bepaald door de fysieke en scheikundige eigenschappen van de half-cokes, en is de beslissende faktor de diffusie van het reagerend gas doorheen de textuur van de half-cokes. Daarom wijdt hij bijzondere aandacht aan het poriënstelsel dat tijdens de pyrolyse gevormd wordt.

Om deze hypothese te steunen heeft hij ontgasings- en ontzwavelingsproeven verricht in bewegend bed met drie verschillende gasmengsels. De uitslagen kunnen als volgt worden samengevat.

Een vermindering van de ontgassingstijd, bij voorbeeld door vermindering van de korrelgrootte van het monster, brengt een vermeerdering van het ontzwavelingseffect mee, aangezien het snel ontgasen een breed poriënstelsel veroorzaakt dat voor het ontzawelend reagens beter toegankelijk wordt. Tijdens een behandeling van 20 minuten blijft het ontzwavelend effect bijna konstant.

Wanneer de samenstelling van het ontzwavelend gas een zekere invloed heeft is dit ook te wijten aan de poriëntextuur ; een snellere verbranding, door oxydatie of vergassing, heeft in elk geval een gunstige invloed op de ontzwaveling omdat het poriënsysteem meer toegankelijk wordt. De doeltreffendheid van waterdamp wordt door de auteur toegeschreven aan het feit dat de pyrolyse in waterdamp bredere kanalen opent, daar er minder crackingsafvalstoffen zijn om zich op de wanden van de poriën vast te zetten.

Guérin, Rebaudières en François hebben proeven van vergassing door zuurstof uitgevoerd op verschillende cokesmonsters, op verschillende temperaturen,

échantillons de cokes, à plusieurs températures, en faisant varier la granulométrie dans un large domaine afin de déterminer les conditions pour lesquelles la réaction s'opère en régime chimique.

Ils ont proposé une interprétation des résultats obtenus, basée sur des mesures de la surface interne de ces produits et sur l'étude de ses variations en fonction du diamètre des pores.

On constate en particulier que les réactivités à 500° C, rapportées à l'unité de surface B.E.T. de divers cokes métallurgiques, varient très peu avec le degré d'usure et sont pratiquement égales, ce qui démontre que les différences de réactivités proviennent dans ce cas de la texture.

Un coke de brai examiné par ailleurs présente une réactivité du même ordre de grandeur que celle de ces cokes, mais si on la rapporte à l'unité de surface B.E.T., on note qu'elle est beaucoup plus élevée.

On a pu ainsi procéder à la comparaison absolue des réactivités des divers carbones étudiés.

Kallend et Nettleton ont étudié la combustion de petits grains de charbon d'un diamètre inférieur à 3 mm. Les auteurs ont mesuré la température à la surface et au centre du grain durant le chauffage dans un courant d'air chaud. L'ignition commence après 10 secondes et à partir de ce moment la température superficielle reste constante à $\cong 400^\circ \text{C}$, tandis que la température au centre du grain ne monte que lentement jusqu'à ce niveau.

De cette observation les auteurs concluent que la combustion du charbon se déroule en deux stades ; pendant le premier stade, le dégazage du charbon et la combustion des produits dégazés se passent en phase gazeuse, et ce n'est qu'au deuxième stade que le coke résiduel commence à brûler directement, comme Guérin et Rebaudières, ou Hedden par exemple l'ont décrit.

Pendant le premier stade, c'est l'émission de gaz qui détermine la vitesse de combustion. Les auteurs pensent à une distillation du goudron primaire dans un domaine d'ébullition restreint, aux environs de 400° C. La vitesse de distillation est fonction du transfert de la chaleur sur le grain de charbon. Le premier stade de combustion ne prend fin que lorsque la température de distillation a été atteinte à l'intérieur du grain et que la totalité du goudron primaire a été vaporisée entièrement. Cette hypothèse est étayée par un calcul du transfert de la chaleur à partir des bords du grain, où la température est de l'ordre de 400° C, vers l'intérieur. Il y a une concordance surprenante entre ces résultats et ceux publiés récemment par Lehmann et Peters.

en in een brede gamma van korrelgrootten met het doel na te gaan in welke omstandigheden de reactie in scheikundig regiem verloopt.

Zij hebben hun resultaten verklaard zich steunend op de metingen van de inwendige oppervlakte van deze produkten en op de studie van de schommelingen daarvan in functie van de doormeter der poriën.

Men stelt in het bijzonder vast dat de reactiviteiten op 500° C teruggebracht tot de oppervlakte-eenheid B.E.T. van verschillende metallurgische cokessoorten zeer weinig verschillen naargelang van de graad van slijtage en zelfs praktisch dezelfde zijn ; dit bewijst dat verschillen in reactiviteit in dat geval voortkomen van de textuur.

Een onderzochte teercokes vertoont een reactiviteit van dezelfde orde van grootte als deze cokessoorten, maar teruggebracht tot de eenheid van oppervlakte B.E.T. blijkt ze veel hoger te liggen.

Op die manier heeft men een absolute vergelijking kunnen maken tussen de reactiviteit van de verschillende bestudeerde cokessoorten.

Kallend en Nettleton hebben een studie gemaakt van de verbranding van kleine kolenkorreltjes met een doormeter van minder dan 3 mm. Ze hebben de temperatuur aan de oppervlakte en in de kern van de korrel gemeten tijdens de verwarming in een hete luchtstroom. De ontsteking volgt na 10 seconden en van dat ogenblik af blijft de temperatuur aan de oppervlakte konstant gelijk aan ongeveer 400° C, terwijl de temperatuur in de kern slechts langzaam tot eenzelfde waarde oploopt.

De schrijvers leiden hieruit af dat het verbranden van kolen in twee stadiums verloopt ; in het eerste verloopt de ontgassing van de kolen en de verbranding van de ontwikkelde gasen in de gasfase ; slechts in het tweede stadium begint de overblijvende cokes rechtstreeks te branden, zoals Guérin, Rebaudières en Hedden bij voorbeeld het beschreven hebben.

Tijdens het eerste stadium wordt de verbrandingsnelheid bepaald door de gasontwikkeling. De auteurs zien hierin een destillatie van primaire teer met kookpunt binnen enge grenzen, rond 400° C. De destillatiesnelheid is een functie van de overbrenging van warmte op de kolenkorrel. De eerste verbrandingsfase houdt pas op wanneer de destillatietemperatuur in het inwendige van de korrel bereikt is en de primaire teer in zijn geheel verdampt is. Deze hypothese wordt gestaafd met een berekening van de warmteoverdracht van de boorden van de korrel, waar de temperatuur van de orde van 400° C is, naar het midden. Er is bijgevolg een opvallende gelijkenis tussen deze resultaten en die welke onlangs door Lehmann en Peters werden gepubliceerd.

Même si l'on se limite à des essais de réactivité n'ayant d'autre but que d'estimer l'aptitude à la gazéification d'un coke en prévision de son utilisation pratique (en haut fourneau par exemple), il est souhaitable, autant pour la conduite de l'essai et le choix d'un indice de réactivité que pour l'extrapolation des résultats du laboratoire au cas pratique envisagé, de connaître au moins l'allure des variations de la vitesse de gazéification en fonction des pressions partielles de CO et CO₂. Malheureusement, les données de la littérature à ce sujet sont fort imprécises, voire même contradictoires. Aussi Heuchamps entreprit une étude de la réactivité à 1000° C dans des mélanges gazeux de composition variable contenant CO, CO₂ et N₂ sous une pression totale de 1 bar. L'auteur a montré que la vitesse de gazéification des cokes métallurgiques ne dépend, en première approximation, que du rapport CO/CO₂; lorsque ce rapport demeure constant, la vitesse de gazéification est pratiquement insensible aux variations de pression partielle de CO₂. Si le gaz réagissant contient CO et CO₂, la vitesse de réaction est une fonction décroissante du rapport CO/CO₂, la décroissance étant particulièrement rapide dans le domaine des faibles rapports CO/CO₂. Enfin, il a montré que la vitesse de gazéification des cokes dans le gaz de haut fourneau est de l'ordre de $3 \cdot 10^{-2}$ g/g.h à 1000° C.

Hedden et Mienkina ont poursuivi leurs études antérieures sur la cinétique de la gazéification sous pression par l'hydrogène, en étudiant la gazéification de carbone par des mélanges sous pression d'eau et d'hydrogène. Lors d'un essai sur du graphite pur, en présence d'un mélange se composant à parties égales d'eau et d'hydrogène, la vitesse de formation du méthane, de CO + CO₂, initialement montait avec le taux de gazéification, passait par un maximum correspondant à un taux de gazéification de $\cong 15\%$, et diminuait ensuite lentement. L'augmentation s'explique par l'agrandissement de la surface interne par suite de la gazéification partielle, la diminution par la perte en poids de carbone. Lorsqu'on augmente la proportion d'hydrogène, la pression partielle de l'eau restant constante et la pression totale étant maintenue à 50 kg/cm² par appoint de la quantité d'argon nécessaire, on observe que de petites quantités d'hydrogène ralentissent la formation du méthane. Ces effets inhibiteurs diminuent avec l'augmentation de la température. Une haute pression d'hydrogène, par contre, favorise la formation de méthane, surtout avec l'augmentation de la température. Le même effet, mais beaucoup plus faible, a lieu lorsqu'on augmente inversement la proportion d'eau, la pression partielle d'hydrogène restant constante.

Lors de la gazéification sous pression par la vapeur d'eau pure, la réaction est proportionnelle à la concentration de l'eau (ordre de réaction 1) avec

Zelfs wanneer men enkel de reaktiviteit wil beproeven om de geschiktheid tot vergassing van een cokessoort na te gaan met het oog op zijn praktische aanwending (in een hoogoven bij voorbeeld), is het nog wenselijk minstens te weten hoe de vergassingssnelheid varieert in functie van de partiële drukken van CO en CO₂, zowel voor het leiden van de proef en het kiezen van een reactiviteitsindex als voor het extrapoleren van laboratoriumproeven naar de praktijk. Spijtig genoeg is de literatuur op dit punt zeer onnauwkeurig en zelfs tegensprekelijk. Daarom heeft Heuchamps een studie ondernomen van de reaktiviteit op 1000° C in gasmengsels van verschillende samenstelling met CO, CO₂ en N₂ onder een totale druk van 1 Bar. De schrijver heeft aangetoond dat de vergassingssnelheid in eerste benadering enkel afhangt van de verhouding CO/CO₂; blijft deze verhouding constant, dan is de vergassingssnelheid praktisch ongevoelig voor schommelingen van de partiële druk van het CO₂. Wanneer de reagerende gassen CO of CO₂ bevatten neemt de reactiesnelheid af bij stijgende verhouding CO/CO₂; de vermindering valt bijzonder op in die streek waar de verhouding CO/CO₂ zwak is. Tenslotte heeft hij aangetoond dat de vergassingssnelheid van cokes in het hoogoven-gas van de orde is van $3 \cdot 10^{-2}$ g/g.h op 1000° C.

Hedden en Mienkina hebben hun vroegere studies over de cinemata der vergassing zonder waterstofdruk voortgezet door de studie van de vergassing van kolen onder druk van water en waterstof. Tijdens de proef op een monster bestaande uit zuiver grafiet, uitgevoerd in een mengsel gelijkelijk bestaande uit water en waterstof, bleek de vormingssnelheid van het methaan, van CO en van CO₂ door een maximum te gaan ter hoogte van de gazeificatie van ongeveer 15 % om dan langzaam te verminderen. De vermeerdering kan verklaard worden door het vergroten van de inwendige oppervlakte tengevolge van gedeeltelijk vergassen, de vermindering door het gewichtsverlies aan kolenstof. Wanneer de verhouding verandert in het voordeel van de waterstof, terwijl de partiële druk van het water konstant blijft en de totale druk door toevoeging van het nodige argon op 50 kg/cm² blijft behouden, bemerkt men dat de vorming van methaan door kleine hoeveelheden waterstof wordt vertraagd. Deze belemmerende effecten verminderen wanneer de temperatuur stijgt. Een hoge waterstofdruk bevordert daarentegen de vorming van methaan, vooral bij stijging van de temperatuur. Hetzelfde gebeurt, zij het in veel mindere mate, wanneer men omgekeerd de verhouding water vermeerderd terwijl de partiële druk van de waterstof dezelfde blijft.

Tijdens de vergassing onder druk door zuivere waterdamp is de reactie evenredig met de waterconcentratie (reactieorde 1) met een aktiveringsenergie van 54,7 kcal/mol. Thermodynamische over-

une énergie d'activation de 54,7 kcal/mole. Des considérations thermodynamiques mènent à la conclusion que le méthane ne se forme pas indirectement, l'hydrogène jouant le rôle de produit intermédiaire, mais directement d'après l'équation suivante :



Dans le cas du coke métallurgique, les effets catalytiques des cendres conduisent à des vitesses de gazéification 30 à 40 fois plus grandes.

5. Décomposition thermique du charbon.

A. Pyrolyse.

Rapporteur : Dr. J. KARWEIL.

- a) Extraction au chloroforme et ramollissement thermique de charbons australiens par H.R. BROWN, P.L. WATERS.
- b) Formation de la texture des cokes de houilles et de brais étudiée par solubilité et par microscopie par M. IHNATOWICZ, P. CHICHE, J. DEDUIT, S. PREGERMAIN, R. TOURNANT.
- c) Phénomènes de compactage et de dilatation lors de la carbonisation de briquettes par R. BAYLEY, G.M. HABBERJAM, G.J. PITT, M.F. WOODS.
- d) La décomposition du charbon à haute température par T. AUST, W.R. LADNER, G.I.T. Mc CONNEL.
- e) Etudes préliminaires, théoriques et expérimentales, sur la dégazéification du charbon par K.H. VAN HEEK, H. JUENTGEN, W. PETERS.

Le mécanisme suivant lequel certaines houilles ramollissent, gonflent, puis se solidifient est encore mal connu. Le fait de savoir si les substances responsables de la fusion existent initialement dans le charbon ou ne se forment que sous l'action du traitement thermique est un des sujets les plus discutés et, dans la première communication de ce groupe, Brown et Waters tentent d'élucider ce problème. Les auteurs ont réalisé de nombreux essais d'extraction sur des charbons australiens diversement houillifiés, chauffés progressivement à une vitesse de 3° C/min. Outre les analyses chimiques et pétrographiques des charbons de départ, cette communication apporte des indications détaillées sur les propriétés physiques et chimiques des extraits.

Brown et Waters en arrivent à conclure que la totalité, ou tout au moins la majeure partie, de l'extrait existe déjà à l'origine dans le charbon. Ce résultat repose principalement sur les raisons suivantes :

1. Le début de fusion du charbon est un processus réversible,

wegingen leiden tot het besluit dat het methaan niet onrechtstreeks gevormd wordt, met de waterstof in de rol van tussenprodukt, maar rechtstreeks volgens de vergelijking :



In het geval van metallurgische cokes zorgt het katalytisch effect van de assen voor vergassingsnelheden die 30 tot 40 maal groter zijn.

5. Thermische ontbinding van de kolen.

A. Pyrolysen.

Verslaggever : Dr. J. KARWEIL.

- a) Extractie met chloroform en thermische verzachting van Australische kolen door H.R. BROWN, P.L. WATERS.
- b) Textuurvorming bij cokes van kolen en teer bestudeerd langs de oplosbaarheid en met de mikroskoop door M. IHNATOWICZ, P. CHICHE, J. DEDUIT, S. PREGERMAIN, R. TOURNANT.
- c) Verschijnselen van samenpakken en zwellen bij het carboniseren van agglomeraten door R. BAYLEY, G.M. HABBERJAM, G.J. PITT, M.F. WOODS.
- d) De ontbinding van de kolen op hoge temperatuur door T. AUST, W.R. LADNER, G.I.T. Mc CONNEL.
- e) Voorafgaande theoretische en praktische studies over de ontgassing van kolen door K.H. VAN HEEK, H. JUENTGEN, W. PETERS.

Men weet nog niet veel over het mechanisme volgens hetwelk kolen week worden, zwellen en weer verharderen. Een der meest betwiste vragen is of de stoffen die de kolen doen smelten aanvankelijk in de kolen aanwezig zijn of daar alleen in ontstaan onder invloed van de temperatuur ; de auteurs van de eerste voordracht, Brown en Waters, trachten hier een antwoord op te geven. Zij hebben talrijke extractieproeven uitgevoerd op Australische kolen van verschillende inkolingsgraad, die geleidelijk opgewormd werden tegen een snelheid van 3° C/min. Hun voordracht behelst de uitslagen van de scheikundige en petrografische ontleding op de verse kolen en talrijke bijzonderheden over de scheikundige en fysieke eigenschappen van de extrakten.

Brown en Waters komen tot het besluit dat het geheel zoniet het grootste gedeelte van het extrakt oorspronkelijk in de kolen aanwezig was. Zij komen hiertoe als volgt :

1. Het smelten van de kolen is een omkeerbaar proces.

2. Un broyage suffisamment poussé permet de recueillir sans préchauffage la presque totalité de l'extrait.
3. Les extraits obtenus à basse et à haute température de préchauffage possèdent des propriétés chimiques et physiques presque identiques.
4. Il existe une correspondance entre la quantité extraite et l'accessibilité du système de pores.

En s'appuyant sur la conception de Hirst, un modèle composé de trois éléments fondamentaux est proposé :

- un constituant huile-résine A, présent dans le charbon à raison de 20 % environ, fondant à 200° C et de poids moléculaire 350 à 600 ;
- un constituant humine B, représentant la majeure partie du charbon, de poids moléculaire supérieur à 600, soluble seulement dans les solvants fortement polaires et ne fondant pas à l'état isolé mais seulement vers 300° C, lorsqu'il est associé au constituant A ;
- enfin le constituant C, substance humique de poids moléculaire élevé.

Le constituant B se transforme le plus facilement par hydrogénation ou oxydation, A et B forment ensemble au-dessus de 300° C une masse fondue dispersée dans C. Les auteurs interprètent la fusion du charbon, ainsi que l'augmentation de la quantité extraite grâce au préchauffage, comme un phénomène de dissolution.

De tout le domaine de la fusion, la phase terminale qui comprend la resolidification présente un intérêt particulier.

Ihnatowicz, Chiche, Déduit, Prégermain et Tournant présentent les premiers résultats d'une étude sur la formation de la texture des cokes de houilles et de brais qui a lieu dans un intervalle de température précédant immédiatement la resolidification totale. Les différents stades de la carbonisation ont été suivis par mesure de la solubilité dans l'huile anthracénique et par observation microscopique. La solubilité, les propriétés rhéologiques et la formation de la texture présentent dans le domaine de resolidification des liens étroits de dépendance dont la raison profonde réside dans l'identité de la matière insoluble et des sphérules anisotropes observées au microscope.

Le rôle prépondérant de l'oxygène de la matière carbonée initiale dans le mécanisme de formation de la texture, et son influence sur la graphitisabilité du coke résultant sont confirmés. Au-dessous d'une teneur initiale de 4 à 5 %, les réactions de pyrolyse semblent peu perturbées relativement aux profondes modifications qui apparaissent au-delà de cette teneur.

Les conditions de formation de la texture « mosaïque » et de la texture fibreuse des cokes ont été déterminées. L'information nouvelle la plus impor-

2. Als de kolen fijn genoeg gemalen zijn kan men bijna gans het extrakt bekomen zonder voorverwarming.
3. Extrakten bekomen op lage of hoge voorverwarmingstemperaturen hebben nagenoeg dezelfde fysieke en scheikundige eigenschappen.
4. Er bestaat een verband tussen de hoeveelheid extrakt en de toegankelijkheid van het poriënstelsel.

Zij baseren zich op de opvattingen van Hirst en stellen een model voor dat uit drie grondbestanddelen is samengesteld :

- een olie-harsachtig bestanddeel A, dat ongeveer 20 % van de kolen uitmaakt, op 200° C smelt en een molekulaire gewicht van 350 tot 600 heeft ;
- een humine bestanddeel B, dat het grootste gedeelte van de kolen uitmaakt, met een molekulaire gewicht boven de 600, dat enkel in sterk polaire oplosmiddelen oplosbaar is en op zichzelf niet smelt, maar wel, in verbinding met het bestanddeel A, op 300° C ;
- het laatste bestanddeel, C, een humusstof, met hoog molekulaire gewicht.

Het bestanddeel B transformeert het gemakkelijkst door hydrogenatie of oxydatie, terwijl A en B samen boven 300° C een vloeibare massa vormen die zich in C verspreidt. De auteurs verklaren het smelten van de kolen en het feit dat dank zij de voorverwarming een grotere hoeveelheid extrakt kan gewonnen worden als een oplossingsverschijnsel.

De eindfase met het opnieuw stollen is de belangrijkste in heel het smeltingsproces.

Ihnatowicz, Chiche, Déduit, Prégermain en Tournant geven de eerste uitslagen van een studie over de vorming der textuur van cokes uit kolen en teer, die tot stand komt in een temperatuurinterval gelegen onmiddellijk voor de volledige stolling. De verschillende stadia van de carbonisatie werden gevolgd door middel van de oplosbaarheid in antraaceenolie en mikroskopische waarneming. De oplosbaarheid, de rheologische eigenschappen en de textuurvorming zijn in het stollingsdomein nauw met elkaar verbonden ; de diepere reden hiervan is dat de onoplosbare stof dezelfde is als de anisotrope bolletjes die met het mikroskoop worden waargenomen.

Het bewijs wordt geleverd dat de zuurstof van de oorspronkelijke gecarboneerde stof een hoofdrol speelt in de vorming van de textuur, en een invloed heeft op de mogelijkheid de bekomen cokes in grafiet om te zetten. Met gehalten onder 4 à 5 % bij de aanvang schijnen de pyrolyse-reakties kalm te verlopen in tegenstelling met de grondige wijzigingen die boven dit gehalte optreden.

Er werd bestudeerd onder welke voorwaarden de mozaiekstructuur ontstaat en onder welke voorwaarden de vezelige. De belangrijkste nieuwe inlichting

tante est relative à la formation de la texture fibreuse des cokes de brais, dont le premier stade apparaît en effet comme une démixtion de sphérules anisotropes ; leur coalescence à l'état liquide conduit ensuite à la formation de grains qui se soudent et se solidifient progressivement. Le mécanisme de pyrolyse consiste alors essentiellement en une transformation progressive d'une phase isotrope liquide en une phase anisotrope également liquide, les propriétés de chacune des phases restant peu affectées tout au long de cette transformation. On établit enfin un lien entre la graphitisabilité du coke, l'étendue du domaine de formation de la texture et la fluidité du produit dans ce domaine.

Il a été envisagé de tirer parti du phénomène de ramollissement du charbon pour l'agglomération sans liant, car c'est là un procédé économiquement intéressant. L'expérience a révélé que, dans tous les procédés d'agglomération sans liant, la viscosité et l'élasticité des charbons jouaient un rôle important.

Bailey, Habberjam, Pitt et Woods apportent dans leur communication des précisions sur cette question extraordinairement complexe en établissant, pour divers agglomérés, des corrélations entre leur densité et leur résistance et certains paramètres visco-élastiques comme la pression d'agglomération et la viscosité du produit. Les influences des conditions de carbonisation et du rang des charbons sur les constantes visco-élastiques sont également prises en considération.

Puisqu'il est possible de fabriquer de l'acétylène à partir d'hydrocarbures par chauffage rapide dans l'arc électrique, on a tenté de faire de même avec le charbon. Dans ce but, des charbons ont été irradiés au moyen de rayons laser ou introduits à travers un jet de plasma, et on a étudié les produits réactionnels engendrés. Il est avantageux d'avoir recours à un arc électrique, méthode de chauffage très robuste applicable également à l'échelle industrielle. Aust, Ladner et McConnel rendent compte d'essais menés dans cette direction en utilisant un arc étiré dans certains cas, par un artifice technique, dans le sens de la largeur, de façon à élargir la zone chaude. Le charbon en poudre fine est soufflé à travers l'arc en même temps qu'un gaz porteur constitué d'argon seul ou en mélange avec de l'hydrogène ou de l'azote. Le temps de séjour est de quelques millièmes de seconde. Les charbons à haut indice de matières volatiles se sont montrés les plus appropriés pour ces essais.

Le charbon contient beaucoup de carbone et peu d'hydrogène ; il est par conséquent nécessaire d'introduire un appoint dans le gaz porteur. On arrive alors à transformer en acétylène 30 à 35 % du carbone contenu dans le charbon. D'autres hydrocarbures n'apparaissent qu'en très faibles quantités. L'importance du degré de transformation du car-

heeft betrekking op de vorming van de vezelstructuur bij teercokes, waarvan het eerste stadium niets anders schijnt te zijn dan een vermengen van anisotrope bolletjes ; in de vloeibare toestand komen ze samen tot korrels die aaneenkitten en geleidelijk in een vaste stof overgaan. Het mechanisme van de pyrolyse bestaat dan hoofdzakelijk uit de opeenvolgende overgang van een vloeibare isotrope fase in een andere niet-isotrope vloeibare fase, waarbij de eigenschappen van elk der fasen in de loop van deze transformatie weinig veranderen. Men stelt tenslotte ook een verband vast tussen de mogelijkheid de cokes in grafiet om te zetten, de uitgestrektheid van het vormingsdomein en de vloeibaarheid van het produkt in dit domein.

Men heeft er aan gedacht het week worden van de kolen te gebruiken voor het vormen van de agglomeraten ; dit zou een economisch procédé zijn. De ondervinding heeft geleerd dat de viscositeit en de elasticiteit van de kolen een grote rol spelen in alle procédés van agglomereren zonder bindmiddel.

Bayley, Habberjam, Pitt en Woods brengen in hun voordracht bijzonderheden over deze buitengewoon ingewikkelde kwestie en geven voor verschillende agglomeraten het verband tussen hun dichtheid en hun weerstand en zekere visco-elastische parameters zoals de druk bij het agglomereren en de viscositeit van het produkt. Ook de invloed van de omstandigheden der carbonisatie en de rang van de kolen op de visco-elastische konstanten worden beschreven.

Aangezien het mogelijk is uit koolwaterstoffen door snelle verwarming in een elektrische boog acetyleen te maken heeft men getracht hetzelfde te doen met kolen. Kolen werden met dit doel onderworpen aan lazer-stralen of in een straal plasma gebracht, terwijl de bekomen reaktieprodukten werden bestudeerd. Het beste is de elektrische boog, omdat deze warmtebron meer stevigheid biedt en ook industrieel kan worden aangewend. Aust, Ladner en McConnel spreken over de proeven die ze op dit gebied hebben gedaan met een boog, die in zekere gevallen door kunstgrepen werd uitgerokken in de breedte zodat de warme zone breder werd. De kolen worden onder de vorm van een fijn poeder doorheen de boog geblazen samen met een draaggas bestaande uit zuiver argon of een mengsel van argon met waterstof of stikstof. De kolen blijven enkele milliseconden in de vlam. Deze proef lukt het best met kolen met een hoog gehalte aan vluchtige bestanddelen.

De kolen bevatten veel koolstof en weinig waterstof ; er moet dus daarvan een toevoeging geschieden langs het draaggas. Op die manier slaagt men er in 30 tot 35 % van de in de kolen aanwezige koolstof om te zetten in acetyleen. Andere koolwaterstoffen komen maar in heel kleine hoeveelheid voor. Dat er zoveel koolstof wordt omgezet doet veronderstel-

bone donne à penser que l'attaque ne porte pas seulement sur le carbone des matières volatiles, mais aussi sur celui des systèmes aromatiques.

L'augmentation de l'énergie fournie à l'arc et l'addition d'azote au gaz de balayage permettent d'obtenir à partir du charbon de l'acide cyanhydrique, matière première également très appréciée dans le domaine de la chimie.

Dans la dernière communication consacrée à la pyrolyse, Van Heek, Jüntgen et Peters exposent les bases de la théorie des réactions de décomposition et étudient la relation existant entre la vitesse de dégagement gazeux et l'ordre de la réaction, l'énergie d'activation et le facteur de fréquence. Pour des raisons expérimentales, la vitesse de libération des gaz est mesurée à température régulièrement croissante. L'exploitation des résultats obtenus en appliquant l'équation d'Arrhénius rencontre des difficultés que les auteurs ont pu surmonter de façon élégante en faisant appel à une calculatrice électronique. L'équation d'Arrhénius a été établie pour des réactions en phase gazeuse et l'on ignore si l'énergie d'activation et le facteur de fréquence sont véritablement aussi indépendants de la température qu'on l'admet généralement. Les auteurs ont été ainsi amenés à étudier la libération de CO_2 provenant de la dissociation des carbonates de calcium et de magnésium. Les divergences entre les valeurs trouvées et celles qu'on relève dans la littérature peuvent s'expliquer et l'on peut espérer obtenir un jour par le procédé de Van Heek, Jüntgen et Peters des indications dignes de foi sur les phénomènes relatifs aux charbons.

B. Cokéfaction.

Rapporteur : Dr. W. SIMONIS.

- a) Thermogravimétrie de charbons oxydés à l'air par T. YAMAKAWA, H. HONDA, K. HOSHIMURA.
- b) L'influence de traitements chimiques sur la conductivité électrique du charbon pendant la carbonisation par M.I. POPE.
- c) Exploitation d'essais dérivatographiques lors de la carbonisation de charbons bitumineux par G.Y. IVANYI, T. FLORA.
- d) Examen microscopique de cokes de basse température oxydés par K.M. DAWSON.
- e) Résistance mécanique et comportement élastique du coke et du semi-coke par D. BILLYEALD, H.E. BLAYDEN, A.E. STACEY.

La cokéfaction à haute température revêt pour l'exploitation minière une importance particulière, car ce n'est pas sans grandes difficultés que le charbon utilisé à cet effet peut trouver d'autres débouchés. Aussi le but assigné à la recherche fondamentale dans le domaine de la cokéfaction à haute température consiste-t-il en :

len dat de transformatie niet alleen betrekking heeft op de vluchtige bestanddelen maar ook op de koolstof van het aromatische stelsel.

Door meer energie in de boog te brengen en meer stikstof in het draaggas kan men uit kolen cyaanwaterstof bekomen, eveneens een zeer gegeerd produkt in de scheikundige nijverheid.

In de laatste voordracht, gewijd aan de pyrolyse, hebben Van Heek, Jüntgen en Peters het over de basis van de theorie der ontbindingsreakties en bestuderen zij het verband tussen de snelheid van de gasontwikkeling en de orde van de reaktie, de aktiveringsenergie en de frekwentiefaktor. Wegens experimentele redenen wordt de snelheid van de gasontwikkeling gemeten bij regelmatige toenemende temperatuur. Bij het verwerken van de bekomen resultaten door middel van de vergelijking van Arrhenius stuit men op moeilijkheden die de auteurs handig hebben omzeild door gebruik te maken van een elektronische rekenmachine.

De vergelijking van Arrhenius werd opgesteld voor reakties in de gasfase en met weet niet of de aktiveringsenergie en de frekwentiefaktor werkelijk zo onafhankelijk van de temperatuur zijn als men altijd gemeend heeft. Dit heeft er de auteurs toe gebracht het vrijkomen van CO_2 uit de ontbinding van de carbonaten van het calcium en magnesium te bestuderen. De afwijkingen die bestaan tussen hun waarden en die welke men in de literatuur aantreft kunnen verklaard worden en de gewettigde hoop bestaat dat men op zekere dag met het procédé van Van Heek, Jüntgen en Peters geloofwaardige aanduidingen zal bekomen omtrent de fenomenen die bij kolen optreden.

B. Verkooksing.

Verslaggever : Dr. W. SIMONIS.

- a) Thermogravimetrie van aan de lucht geoxydeerde kolen door T. YAMAKAWA, H. HONDA, K. HOSHIMURA.
- b) De invloed van scheikundige behandelingen op de elektriske geleidbaarheid van kolen tijdens de carbonisatie door M.I. POPE.
- c) Verwerking van de uitslagen van derivatografische proeven tijdens de carbonisatie van bitumineuze kolen door G.Y. IVANYI, T. FLORA.
- d) Mikroskopisch onderzoek van geoxydeerde lage temperatuur cokes door K.M. DAWSON.
- e) Mekanische weerstand en elasticiteit van cokes en half-cokes door D. BILLYEALD, H.E. BLAYDEN, A.E. STACEY.

Het verkooksen op hoge temperatuur heeft een uitzonderlijk belang voor de mijnbouw want de daarbij gebruikte kolen vinden slechts zeer moeilijk andere afzetgebieden. Daarom heeft het basis onderzoek in dit domein tot opdracht :

- 1^o) La mise en œuvre rationnelle des procédés traditionnels de cokéfaction tout en conservant la qualité optimale des produits obtenus ;
- 2^o) la recherche de nouveaux procédés de production de coke et l'obtention de produits intermédiaires prenant naissance à la cokéfaction et utilisables comme substances de départ pour les synthèses chimiques.

Les communications soumises à la discussion sur le thème de la cokéfaction concernent la structure et les propriétés du charbon, les modifications qui leur sont apportées par la cokéfaction et les propriétés des cokes de basse et de haute température.

L'exposé de Yamakawa, Honda et Hoshimura décrit une étude thermogravimétrique de charbons oxydés à l'air, de nature à contribuer à la connaissance de la structure. A partir de résultats fournis par la littérature, du bois, de la lignite et des charbons de degrés de houillification variés ont été décomposés à différentes températures.

Les essais ont été réalisés dans des conditions de référence, avec une bonne reproductibilité des résultats. Des courbes de thermogravimétrie différentielles sont présentées. Les pics principaux de ces courbes se déplacent vers les hautes températures lorsque la teneur en carbone augmente. Leur hauteur décroît jusqu'à une teneur voisine de 70 %, puis croît à nouveau pour retomber après passage par un maximum situé vers 85 % de carbone. Les courbes de thermogravimétrie différentielles des charbons bitumineux à 84,9 % de carbone oxydés à l'air à différentes températures et pendant des durées variées, indiquent que l'oxydation et la condensation polymérique des matières volatiles provenant des constituants goudronneux du charbon initial se produisent rapidement. Au cours de l'oxydation, la substance carbonée subit une déshydrogénation et une décarboxylation. Les pics intermédiaires qui apparaissent sont dus à des produits intermédiaires de différents degrés de stabilité.

Les courbes d'acides humiques naturels, d'acides humiques dérivés de lignites et d'acides humiques régénérés, sont semblables à celles du charbon initial et des charbons bitumineux oxydés. L'ensemble du travail amène à conclure que les acides humiques jouent un rôle important dans le processus de houillification et que les constitutions de l'acide humique de tourbe et du résidu sont différentes. Mais on n'a pu expliquer l'analogie entre les courbes des résidus de charbons bitumineux oxydés et du résidu de lignite. Les auteurs étudient actuellement cette question.

Dans son exposé, Pope examine l'influence des réactions chimiques sur la conductivité électrique du charbon et des produits de réaction au cours de la cokéfaction. Des travaux antérieurs avaient montré que les mesures de conductivité électrique pendant la cokéfaction fournissent des indications sur le type

- 1^o) de traditionnels procédés pour verkooksing op hoge temperatuur zoveel mogelijk te rationaliseren ;
- 2^o) nieuwe procédés voor cokesbereiding uit te denken en uit de verkooksing tussenprodukten te winnen die bruikbaar zijn als grondstof voor de scheikundige nijverheid.

De voorgestelde mededelingen over de verkooksing handelen over de structuur en de eigenschappen van de kolen, de wijzigingen die ze tijdens de verkooksing ondergaan, en de eigenschappen van de cokes van lage en hoge temperatuur.

De voordracht van Yamakawa, Honda en Hoshimura gaat over een thermogravimetrische studie van aan de lucht geoxydeerde kolen met het doel iets meer te vernemen over de structuur. Voortgaande op de uitslagen die men in de literatuur vermeld vindt, werden hout, ligniet en kolen van verschillende inkolingsgraad op verschillende temperaturen ontbonden.

De proeven werden in geijkte omstandigheden uitgevoerd en zo dat de resultaten goed konden worden gereconstrueerd. Er worden krommen van differentiële thermogravimetrie weergegeven. De voornaamste pieken van deze krommen verschuiven in de richting van de hoge temperaturen wanneer het koolstofgehalte toeneemt. Hun hoogte neemt af tot een gehalte bij de 70 %, stijgt dan opnieuw en valt weer na een maximum gelegen bij 85 % koolstof. De krommen van de differentiële thermogravimetrie betreffende bitumieuze kolen van 84,9 % koolstof, geoxydeerd aan de lucht op verschillende temperaturen en gedurende een min of meer lange tijd, duiden er op dat de oxydatie en polymerische condensatie van de vluchtige bestanddelen voortkomend van de oorspronkelijke teerachtige bestanddelen van de kolen snel verlopen. Tijdens de oxydatie ondergaat de gecarboneerde stof een deshydrogenatie en een decarboxylatie. De tussengelegen pieken zijn te wijten aan gemengde produkten met verschillende stabiliteitsgraad.

De krommen van natuurlijke huminezuren, van uit ligniet afgeleide huminezuren en van geregenereerde huminezuren gelijken op deze van de oorspronkelijke kolen en de geoxydeerde bitumieuze kolen. Het werk in zijn geheel leidt tot het besluit dat de huminezuren een belangrijke rol spelen in het inkolingsproces en de samenstelling van het huminezuur van turf en van het bezinksel niet dezelfde zijn. Men heeft echter geen uitleg kunnen verstrekken over de analogie tussen de krommen van het residu der geoxydeerde bitumieuze kolen en het residu van ligniet. De auteurs zijn bezig met deze vraag te bestuderen.

Pope bestudeert in zijn voordracht de invloed van de scheikundige reacties op de elektrische geleidbaarheid van de kolen en de reactieprodukten tijdens de verkooksing. Vroegere opzoekingen hadden

de décomposition. Le traitement chimique des charbons influe sur le mécanisme de la cokéfaction et cet effet se reflète dans les résultats expérimentaux. On a examiné des échantillons méthylés, déshydrogénés par le soufre et bromés. Les résultats de ce travail renseignent sur la composition chimique et la force relative des liaisons chimiques. On peut ainsi étudier, de façon très satisfaisante, la structure chimique et le mécanisme de décomposition de substances organiques complexes. Les résultats essentiels obtenus sont les suivants :

- la méthylation des groupes hydroxyles n'a qu'une faible influence sur le processus de cokéfaction ;
- la déshydrogénation par chauffage en présence de soufre semble, dans certains cas, provoquer une fixation directe du soufre sur des groupes aromatiques du charbon ;
- l'élimination d'acide bromhydrique par les échantillons bromés, produite par le chauffage, laisse un résidu riche en doubles liaisons aromatiques ; mais ce n'est pas là une preuve de la persistance de liaisons simples C—C.

Ivanyi et Flora décrivent l'exploitation d'essais dérivatographiques lors de la cokéfaction de charbons bitumineux flambants d'origine polonaise. L'association de la thermogravimétrie, de la thermogravimétrie différentielle et de l'analyse thermique différentielle a permis d'établir certains faits fondamentaux et de tirer des conclusions sur les phénomènes thermiques accompagnant les diverses réactions pendant le chauffage. Certaines réactions sont exothermiques, d'autres endothermiques. La cokéfaction est divisée en cinq étapes dont les principales caractéristiques sont résumées ci-dessous :

- 1) 120 - 250° C : libération de l'eau fixée ;
- 2) 300 - 400° C : libération de gaz et début du ramollissement vers 370° C ;
- 3) poursuite du ramollissement et resolidification de la masse plastique ;
- 4) 400 - 600° C : formation du semi-coke ;
- 5) au-dessus de 550° C : poursuite de la cokéfaction avec libération des derniers produits de la pyrolyse.

La communication de Dawson traite de l'examen microscopique de cokes de basse température oxydés. La cokéfaction de particules en atmosphère oxydante s'accompagne de la formation à leur surface d'une couche d'oxydation de pouvoir réflecteur plus élevé, dont l'épaisseur a été mesurée par microscopie. Les mesures ont porté sur des cokes de basse température, préparés en lit fluide à partir de charbons à haut indice de matières volatiles et en présence

reeds aangetoond dat het meten van de geleidbaarheid tijdens de verkooksing inlichtingen verschaften over het type van ontbinding. De scheikundige behandeling heeft een invloed op het mechanisme van de verkooksing en dit effect vindt weerspiegeling in de proefondervindelijke resultaten. Men heeft gemethyleerde, met zwavel gedeshydrogeneerde en gebromeerde monsters onderzocht. De resultaten geven inlichtingen over de scheikundige samenstelling en de betrekkelijke sterkte van de scheikundige bindingen. Men kan op die manier zeer geslaagde studies maken van de scheikundige structuur en het ontbindingsmechanisme van ingewikkelde organische stoffen. De voornaamste resultaten zijn de volgende :

- het methyleren van de hydroxylgroepen heeft slechts een geringe invloed op de verkooksing ;
- bij deshydrogeneren door verwarming in aanwezigheid van zwavel schijnt in bepaalde gevallen een rechtstreekse binding te ontstaan tussen de zwavel en de aromatische groepen van de kolen ;
- het verwijderen der broomwaterstof door de gebromeerde monsters, als gevolg van de verwarming, laat een residu achter dat rijk is aan dubbele aromatische bindingen ; dit is echter geen bewijs dat de eenvoudige bindingen C—C blijven bestaan.

Ivanyi en Flora beschrijven de verwerking van de resultaten van derivatografische proeven tijdens de verkooksing van bitumineuze vlamkolen van Poolse oorsprong. Dank zij het samen gebruiken van de thermogravimétrie, de differentiële thermogravimétrie en de differentiële thermische analyse heeft men sommige feiten van fundamenteel belang kunnen vaststellen en besluiten kunnen trekken over de thermische verschijnselen die met de verschillende reacties van de verwarming gepaard gaan. De verkooksing wordt onderverdeeld in vijf stadia waarvan de voornaamste kenmerken kunnen samengevat worden als volgt :

- 1) 120 - 250° C : vrijlaten van het gebonden water ;
- 2) 300 - 400° C : vrijlaten van gas en begin van week worden rond 370° C ;
- 3) vervolg van het week worden en herstollen van de plastische massa ;
- 4) 400 - 600° C : vorming van half-cokes ;
- 5) boven 550° C : vordere verkooksing met vrijmaking van de laatste produkten der pyrolyse.

De voordracht van Dawson handelt over het mikroskopisch onderzoek van geoxydeerde lage-temperatuur-cokes. De verkooksing van deeltjes in een oxyderende atmosfeer gaat gepaard met de vorming, op hun oppervlakte, van een geoxydeerde laag met een groter reflekterend vermogen, waarvan de dikte mikroskopisch werd vastgesteld. De proeven werden uitgevoerd op cokes van lage temperatuur bereid in bewegend bed uit kolen met een hoog gehalte aan

d'une quantité limitée d'oxygène. Pour un temps de séjour donné, l'épaisseur de la couche d'oxydation passe par un maximum lorsque la température de cokéfaction s'élève. On propose deux explications de cet effet.

La première hypothèse rend compte des résultats obtenus dans le carboniseur rapide discontinu. Elle consiste à admettre que les particules ne subissent aucune transformation jusqu'à 400° C et que, par conséquent, l'oxydation reste essentiellement limitée à leur surface externe.

L'autre hypothèse ne fait pas intervenir l'influence de la surface des particules et suppose l'existence au cours de l'oxydation de deux phénomènes concurrentiels dont le premier entraîne la formation et le second l'élimination de la couche d'oxydation.

Le travail de Billyeald, Blayden et Stacey part de l'observation selon laquelle les essais au tambour actuellement utilisés dans la pratique, ne fournissent qu'une image globale de la résistance mécanique résultante du coke, mais ne traduisent pas sa dépendance à l'égard des divers facteurs physiques.

On cite, comme principaux facteurs influençant cette résistance : les propriétés élastiques et les limites de dilatation de morceaux de coke et, en conséquence, d'une part, la répartition des fissures et, d'autre part, la cohésion du coke non fissuré.

Deux méthodes expérimentales mises au point pour déterminer les propriétés élastiques du coke ou dérivées de méthodes déjà connues pour l'étude d'autres substances sont décrites. On a mesuré, d'une part, à l'aide de jauges de contrainte, la déformation jusqu'à la limite de rupture pour une charge définie et déterminé, d'autre part, par des mesures de résonance, la vitesse de propagation des ondes de tension dans le coke. Les deux méthodes ont conduit à des résultats comparables.

A partir d'échantillons de charbon comprimé et de coke industriel, il a été établi que les conditions de cokéfaction exercent une influence sur les propriétés élastiques et que la vitesse de propagation des ondes de tension dans le coke est en relation manifeste avec sa résistance mécanique.

C. — Goudrons de basse température.

Rapporteur : Dr. G. HUCK.

- a) Etude des goudrons primaires obtenus par pyrolyse rapide d'un charbon Faulquemont par R. DEELDER, R. CHAUVIN.

vluchtige bestanddelen en in aanwezigheid van een beperkte hoeveelheid zuurstof. Voor een bepaalde verblijfsduur gaat de dikte van de oxydatielaag door een maximum wanneer de temperatuur van de verkooksing toeneemt. Men stelt hiervoor twee verklaringen voor.

De eerste houdt rekening met de uitslagen bekomen bij het discontinu snel carboniseren. Deze verklaring veronderstelt dat de deeltjes hoegenaamd geen transformatie ondergaan tot 400° C en dat de oxydatie bijgevolg hoofdzakelijk beperkt blijft tot de buitenoppervlakte.

De andere hypothese houdt geen rekening met de invloed van de buitenoppervlakte en veronderstelt het bestaan tijdens het oxyderen van twee samenwerkende fenomenen waarvan het ene de vorming en het andere de afbraak van de oxydatielaag betekent.

Billyeald, Blayden en Stacey gaan uit van de vaststelling dat de proeven in de trommel, die thans in de praktijk worden angewend, slechts een algemeen beeld geven van de mekanische weerstand van de cokes maar niets leren over de afhankelijkheid daarvan van de verschillende fysieke factoren.

Onder de belangrijkste factoren die deze weerstand beïnvloeden worden aangehaald : de elastische eigenschappen en de uitzettingsgrenzen van stuken cokes en bijgevolg van de ene kant de verdeling van de spleten en van de andere kant de cohesie van de niet gespleten cokes.

Men beschrijft twee experimentele methoden uitgewerkt voor het bepalen van de elastische eigenschappen van de cokes of afgeleid van bekende methoden voor de studie van andere stoffen. Van de ene kant heeft men met behulp van meetstrippen de vervorming tot aan de breukgrens nagegaan voor een bepaalde belasting en van de andere kant door middel van resonantiemetingen de voortplantingssnelheid van de spanningsgolven in de cokes bepaald. Beide methoden hebben vergelijkbare resultaten opgeleverd.

Uitgaande van monsters bestaande uit samenge-drukte kolen en industriële cokes kon worden vastgesteld dat de omstandigheden van verkooksing een invloed uitoefenen op de elastische eigenschappen, en dat de voortplantingssnelheid van de spanningsgolven in de cokes klaarblijkelijk in verband staat met zijn mekanische weerstand.

C. — Teer van lage temperatuur.

Verslaggever : Dr. G. HUCK.

- a) Studie van de primaire teer uit snelle pyrolyse van kolen Falquemont door R. DEELDER, R. CHAUVIN.

- b) Pyrolyse contrôlée et spectres chromatographiques d'extraits et d'échantillons de charbons par J. ROMOVACEK, J. KUBAT.
- c) Cracking de goudrons et de composés aromatiques sur charbon actif par D.M.L. GRIFFITHS, J.S.R. MAINHOOD.
- d) Etude chromatographique de goudrons produits par carbonisation de divers charbons en présence d'additifs par R. HAQUE, G.J. LAWSON, S.G. WARD.
- e) Spectres de masse de quelques structures aromatiques pyrolysées ayant été identifiées dans des extraits de charbon par A.G. SHARKEY, J.L. SHULTZ, R.A. FRIEDEL.
- f) Etude du craquage thermique de goudron primaire par J. LAHOUSTE, P. PAYEN.
- g) Les hydrocarbures paraffiniques et cycloparaffiniques d'un goudron industriel de carbonisation à basse température par J. BRICTEUX, M. NEURAY.

La carbonisation à basse température, en libérant des molécules de taille importante, peut fournir des indications sur la présence, dans les houilles, de certaines structures. Mais, si le traitement thermique est facile à mettre en œuvre, l'interprétation des résultats est délicate. En effet, d'une part, de nombreux paramètres, comme la température, la durée de la réaction, la granulométrie, l'épaisseur de la couche des grains, le mode de carbonisation, influencent les résultats et, d'autre part, avant d'établir des filiations, il est nécessaire de faire la distinction entre les composés qui pourraient dériver de la houille et ceux qui ont pu se former à l'occasion de réactions secondaires.

En passant brièvement en revue les communications présentées dans cette section, on constate que de très nombreux paramètres ont été pris en considération par les auteurs.

Deelder et Chauvin ont réalisé une pyrolyse en atmosphère d'azote de particules calibrées de charbon « Faulquemont » avec des vitesses de chauffage très élevées. Les rendements en goudron sont élevés et les rapports gaz/goudron et eau/goudron sont, en revanche, très faibles.

Les auteurs ont fait des analyses statistiques structurales de ces goudrons fort complexes et une étude détaillée de certaines fractions a pu être effectuée directement par chromatographie en phase gazeuse. De plus, des renseignements supplémentaires ont pu être tirés de l'étude des produits obtenus par hydrogénation ménagée en présence de sulfure de molybdène.

Les goudrons ont un caractère « primaire » très accusé et il semble qu'on y retrouve, sans grande modification, les « unités structurales » du charbon. Le pristane et le 2.6.10-triméthylpentadécane ont été identifiés.

- b) Gekontroleerde pyrolyse en chromatografische spectrums van extrakten en monsters van kolen door J. ROMOVACEK, J. KUBAT.
- c) Cracking van teer en aromatische samenstellingen op actieve kolen door D.M.L. GRIFFITHS, J.S.R. MAINHOOD.
- d) Chromatografische studie van teer uit de carbonisatie van verschillende kolen in aanwezigheid van toevoegsels door R. HAQUE, G.J. LAWSON, S.G. WARD.
- e) Massaspectrums van enkele gepyrolyseerde aromatische structuren die in de kolenextrakten werden geïdentificeerd door A.G. SHARKEY, J.L. SHULTZ, R.A. FRIEDEL.
- f) Studie van de thermische cracking van primaire teer door J. LAHOUSTE, P. PAYEN.
- g) Paraffinische en cycloparaffinische koolwaterstoffen van een industriële carbonisatie teer op lage temperatuur door J. BRICTEUX, M. NEURAY.

De carbonisatie op lage temperatuur geeft moleculen van grote omvang vrij en kan aanduidingen verstrekken omtrent de aanwezigheid van sommige structuren in de kolen. De thermische behandeling is niet moeilijk uit te voeren doch het interpreteren van de resultaten is delikaat. Enerzijds zijn er immers een aantal parameters, zoals de temperatuur, de reaktieduur, de korrelgrootte, de dikte van de korrel laag, de wijze van carboniseren, die de resultaten beïnvloeden ; anderzijds is het nodig vooraleer tussen een en ander een verband te leggen, een onderscheid te maken tussen de verbindingen die van de kolen zouden kunnen voortkomen en die welke tijdens secundaire reacties kunnen ontstaan zijn.

Als we de reeks voordrachten op dit gebied doorlopen zien we dat talrijke parameters door de auteurs in aanmerking zijn genomen.

Deelder en Chauvin hebben een pyrolyse in stikstofatmosfeer van gekalibreerde deeltjes van Falquemont-kolen bewerkt met zeer hoge verwarmingssnelheden. Het rendement in teer is zeer hoog en de verhoudingen gas/teer en water/teer vanzelfsprekend zeer laag.

De auteurs hebben statistische analyses gewijd aan de structuur van deze zeer ingewikkelde teersoorten en sommige frakties rechtstreeks door chromatografie in de gasfase in alle bijzonderheden onderzocht. Daarenboven hebben ze bijkomende inlichtingen bekomen uit de studie van de produkten die door beperkte hydrogenering in aanwezigheid van molybdeen-zwavel bekomen werden.

De teer is klaarblijkelijk van « primair » karakter en het schijnt dat men er haast ongewijzigd de « structurele eenheden » van de kolen in terugvindt. Het pristane en het 2.6.10-trimethylpentadecaan werden geïdentificeerd.

Le but poursuivi par Romovacek et Kubat est de réduire autant que possible le temps de séjour. Ils ont mis au point un procédé permettant d'analyser les produits primaires sans pertes et presque sans réactions secondaires. La pyrolyse est réalisée dans un dispositif couplé directement à un appareil de chromatographie en phase gazeuse. L'interprétation des « pyrogrammes » obtenus dans ces conditions est qualitativement et quantitativement très difficile, mais les auteurs ont pu constater que l'augmentation du degré de houillification se traduit par une diminution de la production d'hexane, d'heptane et de cyclohexane, d'une part, et augmentation des fractions aromatiques, d'autre part.

Des essais sur des charbons oxydés à l'air et sur des macéraux ont également été réalisés.

L'influence de catalyseurs tels que le charbon actif, l'alumine ou la silice, a été étudiée par Griffiths et Mainhood. Les produits volatils, libérés par la carbonisation à basse température, traversent un lit de catalyseurs maintenu à une température située entre 300 et 900° C. Les quantités de benzène, toluène, xylène et éthylbenzène, passent par un maximum suivant la température du charbon actif, les températures optimales (environ 500° C) étant beaucoup plus basses dans le cas du charbon actif que dans le cas de la silice. Il faut noter qu'une grande partie du goudron est retenue sur le charbon actif.

Le passage d'hydrocarbures aromatiques à travers le charbon actif à 500° C se traduit par une déalkylation et une deshydroxylation partielles, une partie des hydrocarbures se déposant sur le charbon. Les effets sont d'autant plus marqués que le poids moléculaire augmente.

La conclusion des auteurs est que le charbon actif agit comme catalyseur de cracking pour les constituants du goudron les plus volatils, mais favorise la formation de coke dans le cas des constituants les moins volatils.

Pour étudier l'influence des cendres au cours de la pyrolyse, Haque, Lawson et Ward ont carbonisé une série de charbons bitumeux en présence d'additifs tels que le chlorure d'aluminium, l'oxyde de fer, l'oxyde de calcium, la poudre de fer ou encore le fluorure de bore. Les différents goudrons obtenus dans ces conditions ont été fractionnés en constituants acides, basiques et neutres et chaque fraction a été examinée en chromatographie en phase gazeuse. Les additifs entraînent presque toujours une réduction du rendement en goudron, phénomène qui se manifeste surtout dans le cas d'addition de trifluorure de bore. Suivant l'additif considéré, les quantités de constituants acides varient fortement : c'est surtout sur ce point que porte la discussion des nombreux résultats obtenus.

Romovacek et Kubat streven er naar de verblijfsduur zoveel mogelijk in te korten. Zij hebben een procédé uitgewerkt om de primaire produkten zonder verlies en haast zonder nevenreacties te ontleiden. Het apparaat voor de pyrolyse is rechtstreeks gekoppeld aan een toestel voor chromatografie in de gasfase. Het interpreteren van de aldus bekomen « pyrogrammen » is kwalitatief en kwantitatief zeer ingewikkeld, maar de auteurs hebben kunnen vaststellen dat een toeneming van de inkolingsgraad leidt tot een vermindering van de produktie van hexaan, heptaan en cyclohexaan van de ene kant, en een vermeerdering van de aromatische frakties van de andere kant.

Er werden eveneens proeven uitgevoerd op aan de lucht geoxydeerde kolen en op macerale bestanddelen.

De invloed van katalysatoren zoals aktieve kool, aluminium of silicium werd bestudeerd door Griffiths en Mainhood. De vluchtige produkten die tijdens de carbonisatie op lage temperatuur vrijkomen gaan door een bed van katalysatoren op een temperatuur van 300 tot 900° C. De hoeveelheden benzene, toluene, xyleen en ethylbenzeen gaan door een maximum volgens de temperatuur van de aktieve kool, waarbij de optimale temperatuur (ongeveer 500° C) veel lager ligt bij kolen dan silicium. Te noteren dat een grote hoeveelheid teer door de aktieve kool wordt tegengehouden.

Bij de doorgang van aromatische koolwaterstoffen door aktieve kool op 500° C ontstaat er een gedeeltelijke dealkylering en deshydroxylering waarbij een gedeelte van de koolwaterstoffen zich op de kool neerzet. Dit verschijnsel is meer uitgesproken naargelang het molekulaire gewicht hoger ligt.

Het besluit van de auteurs luidt dat de aktieve kool werkt als katalysator voor cracking van de meest vluchtige delen van de teer maar de vorming van cokes bevordert waar het de minst vluchtige delen betreft.

Om de invloed van de assen bij de pyrolyse na te gaan hebben Haque, Lawson en Ward een reeks bitumineuze kolen gecarboniseerd in aanwezigheid van toevoegsels zoals aluminiumchloride, ijzerpoeder of boorfluoride. De aldus bekomen teersoorten werden gefractionneerd in hun zure, basische en neutrale delen en elke fraktie werd chromatografisch onderzocht in de gasfase. De toevoegsels veroorzaken haast altijd een vermindering van het rendement in teer, vooral dan het boortrifluoride. De hoeveelheid der zure bestanddelen verandert sterk met het beschouwde toevoegsel : de bespreking van de talrijke resultaten heeft vooral hierop betrekking.

Par pyrolyse en phase liquide, Sharkey, Schultz et Friedel se proposent d'étudier le fait de savoir si les aromatiques à masse moléculaire peu élevée ayant 1 à 3 noyaux par molécule, que l'on obtient lors de l'extraction à la pyridine de la houille à température ambiante, peuvent servir de précurseurs pour la formation de composés aromatiques condensés ayant 4 à 7 noyaux par molécule.

Dans ce but, ils ont porté des extraits de charbon à une température de 450° C et les ont maintenus à cette température pendant 4 heures, à l'abri de l'air. Les gaz de cracking et les résidus de pyrolyse ont fait l'objet d'une étude par spectrométrie de masse.

Pour éclaircir les mécanismes des réactions, les auteurs ont étudié vingt composés aromatiques ayant de 1 à 4 noyaux qui pouvaient être considérés comme représentatifs de substances identifiées dans les extraits de charbon et dans les goudrons. En résumé, les auteurs pensent que les résultats prouvent que la carbonisation du charbon à basse température mène essentiellement à la formation de produits dont la masse moléculaire est inférieure à 400 et que les produits sont le résultat d'une réaction entre deux radicaux.

Les travaux de Lahouste et Payen portent sur le cracking d'un goudron primaire, goudron frais non condensé, issu de la carbonisation à basse température — 500 à 600° C — avec une vitesse de chauffage de quelques degrés par seconde. Le goudron primaire ainsi défini a été craqué dans diverses conditions en fonction des paramètres suivants : température, durée de cracking, dilution dans la phase gazeuse, nature de la phase gazeuse, nature du charbon.

Les résultats obtenus par les auteurs apportent des précisions sur la cinétique du cracking des goudrons, la nature et la quantité des produits formés, l'influence de la phase gazeuse accompagnant le goudron et l'influence du charbon d'origine. De l'analyse chromatographique des goudrons après traitement, il est possible de dégager un indice de désalcoylation (rapport naphthalène/alcoyl-naphthalène) qui donne une évaluation assez précise de l'importance du cracking qu'ils ont subi.

Bricteux et Neuray présentent une étude qualitative et quantitative des fractions paraffiniques isolées d'un goudron industriel de carbonisation à basse température. Le domaine d'ébullition des fractions examinées s'étend de 60 à 360° C.

Les fractions sont constituées principalement de paraffines normales, mais on y trouve également des paraffines ramifiées et des cycloparaffines. La plu-

Sharkey, Schultz et Friedel veulent par pyrolyse in de gasfaze de vraag bestuderen of aromatische stoffen met tamelijk laag molekulaar gewicht, die twee of drie kernen per molekule bevatten en die men bekomt door extractie van kolen met pyridine op de omgevingstemperatuur, kunnen dienen als voorlopers voor de vorming van gekondenseerde aromatische verbindingen met 4 tot 7 kernen per molekule.

Hiertoe hebben ze kolenextrakten op een temperatuur van 450° C gebracht en ze daarop bewaard gedurende 4 uren afgezonderd van de lucht. De crackinggassen en het pyrolyseresidu werden door massaspektrometrie onderzocht.

Om een inzicht te krijgen in de mechanismen der reakties hebben de auteurs 20 aromatische verbindingen met 1 tot 4 kernen onderzocht, die konden beschouwd worden als representatief voor de stoffen die in de kolenextrakten en de teer worden aange troffen. Samenvattend menen de auteurs uit de resultaten te moeten afleiden dat de carbonisatie op lage temperatuur hoofdzakelijk produkten oplevert met een molekulaar gewicht van minder dan 400 en dat de produkten het resultaat zijn van een reaktie tussen twee radicalen.

De werken van Lahouste en Payen hebben betrekking op de cracking van een primaire teer, een verse en niet gecondenseerde teer, produkt van de carbonisatie op lage temperatuur — 550 à 600° C — tegen een verwarmingssnelheid van enkele graden per seconde. De aldus omschreven primaire teer werd gekraakt in verschillende omstandigheden geconditionneerd door de volgende parameters : temperatuur, duur van de cracking, verdunning van de gasfaze, aard van de gasfaze, aard van de kolen.

De door de auteurs bekomen resultaten geven aanduidingen omtrent de cinemata van de cracking van teer, de aard en de hoeveelheid van de gevormde produkten, de invloed van de gasfaze die de teer vergezelt en de invloed van de oorspronkelijke kolen. Uit de chromatografische ontleding van de teer na de behandeling kan men een desalcoyleringsindex (verhouding naftaleen/alcoyl-naftaleen) opmaken die een tamelijk nauwkeurige beoordeling van het belang der cracking waaraan de teer is onderworpen geweest mogelijk maakt.

Bricteux en Neuray leveren een kwalitatieve en kwantitatieve studie van de paraffinische frakties afgezonderd uit een industriële teer uit carbonisatie op lage temperatuur. Het kookpunt van de bestudeerde frakties ligt tussen 60 en 360°.

Deze frakties bestaan hoofdzakelijk uit normale paraffinen, maar men vindt er ook vertakte en cyclo-

part des paraffines ramifiées appartiennent à des familles homologues 2-méthyl-, 3-méthyl-, 2,3-diméthyl-, 2,6-diméthyl-, 2,2'-diméthyl-paraffines, mais des hydrocarbures à squelette isoprénoloïde — 2,6,10-triméthyl-paraffines et pristane — sont aussi présents.

Parmi les cycloparaffines, on rencontre, outre le cyclopentane et le cyclohexane, des alkylcyclopentanes et -hexanes et des dérivés mono-, di- et triméthylés.

Les auteurs envisagent la formation de certains de ces hydrocarbures au cours de la pyrolyse en faisant appel au mécanisme radicalaire qui se trouve à la base de la décomposition thermique des paraffines. L'application de ce mécanisme à la décomposition du pristane permet d'expliquer certaines particularités des courbes de distribution des hydrocarbures ramifiés.

paraffinen in. De meeste vertakte paraffinen behoren tot de homologe families — 2-methyl-, 3-methyl-, 2,3-dimethyl-, 2,6-dimethyl-, 2,2'-dimethyl-paraffinen, maar ook koolwaterstoffen met isoprenoïdeskelet - 2,6,10-trimethylparaffine en pristane — zijn aanwezig.

Bij de cycloparaffinen vindt men behalve cyclopentaan en cyclohexaan, alkylcyclopentanen en -hexanen en hun mono-, di- en trigemethyleerde derivaten.

De auteurs nemen aan dat sommige van deze koolwaterstoffen tijdens de pyrolyse gevormd worden en doen daartoe beroep op het radicalaire mechanisme dat aan de basis ligt van de thermische ontbinding van de paraffinen. De toepassing van dit mechanisme op de ontbinding van het pristane verklaart sommige eigenaardigheden in de verspreidingskrommen van de vertakte koolwaterstoffen.

