

Conférence Internationale sur la Science du Charbon

HEERLEN, 2-3 mai 1955

Compte rendu par INICHAR

I N L E I D I N G

Op 2 en 3 Mei jl. ging te Heerlen, onder de auspiciën van de Staatsmijnen in Limburg, een belangrijke internationale conferentie door, gewijd aan wetenschappelijke problemen betreffende kolen en cokes.

De mededelingen van de eerste dag hadden betrekking op de studie van de genesis, de structuur en de eigenschappen van de steenkool. Dr. Fuchs en Kreulen behandelden de huidige stand van de kennis over de lignine en de zuren in verband met hun rol bij de vorming van steenkool. De mededeling van professor Gillet over de chemische kennis van de evolutie der huminen sloot daarbij aan.

De overige lezingen van de eerste dag hadden meer bepaaldelijk betrekking op de studie van de steenkool zelf. Voor wat betreft de onderzoeksmethodes, toonde Dr. Dryden de noodzakelijkheid aan van de combinatie der verschillende technieken. Aldus vereist het onderzoek in infrarood, waarvan de resultaten veelal moeilijk te interpreteren zijn, een paraleel onderzoek volgens de gebruikelijke chemische methodes. Dr. Heinze toont, aan de hand van diverse meetmethodes, de variaties aan van de hardheid en de weerstand der kolen in functie van hun inkolingsgraad. De studie van Dr. Schuyer bewijst dat verschillende fysische en chemische eigenschappen van de steenkool in grote mate afhankelijk zijn van de afmetingen der structurele aromatische fragmenten, waaruit de kool verondersteld wordt samengesteld te zijn. Van de grootte dezer lamellen (« clusters ») zou o.a. de geschiktheid tot thermische verweking van de kool afhangen. De lezingen van Dr. Schumacker en van professor Ward handelden respectievelijk over de toepassing van de hydrogenatie- en de oxydatiemethodes op de studie van de samenstelling der steenkolen.

De mededelingen van de tweede dag hadden betrekking op de carbonisatie der steenkool en de structurele studie van de cokes.

Aangaande de thermische studie van de verkooksing zet Dr. Van Krevelen de hypothese vooruit dat de thermische verweking van de steenkool veroorzaakt wordt door een depolymerisatie, die aanleiding geeft tot een metastabiele vloeistof; de gasvorming zou haar oorsprong vinden in de thermische sneden, die het niet-aromatische gedeelte van de constitutionele lamellen van de steenkool vrijstellen. De overblijvende aromatische resten zouden zich achteraf opnieuw verbinden.

Dr. Boyer gaf een overzicht van de laatste werken van het laboratorium van Verneuil aangaande de verbetering van de mechanische eigenschappen van de cokes. De studie van Dr. Fitzgerald past de gegevens van de kinetische scheikunde toe op de interpretatie van de toestandsveranderingen in de loop van het carbonisatieproces. De besluiten van deze studie sluiten op meer dan een punt aan bij deze van Dr. Van Krevelen.

De lezing van J.W. Phillips betreft eveneens de plastische vervormingen van de steenkool, maar meer speciaal deze die zich voordoen op gewone temperatuur. De geschiktheid tot plastische vervorming op gewone temperatuur is geen eigenschap die uitsluitend eigen is aan de steenkool alleen en schijnt hoe genaamd niet in verband te staan tot de eigenlijke thermische verweking.

De mededeling van Dr. Mackowsky betreft het onderzoek van de cokes langs microscopische weg. Ook op dit gebied blijkt de nauwe samenwerking tussen de verschillende disciplines van primordiaal belang. De studie van Dr. Dahme over de reactiviteit bevestigt eveneens de noodzakelijkheid van zulke samenwerking.

De optische anisotropie van de cokes en haar toepassing op de samenstelling der mengsels vormt het onderwerp van de mededeling van B. Alpern. De studie van J. Durif toont de tussenkomst aan van verschillende factoren van grafietvorming: de verwarmingsnelheid tussen 300 en 500°, de oxydatie, de gasdruk en de malaxatie; door zijn smeltbaarheid leent het exciniet zich het best tot grafietvorming.

De mededeling van Dr. Bond betreft de eigenschappen van moleculaire zifting van de steenkool, toe te schrijven aan de aanwezigheid in de substantie, van een net van fijne en ultrafijne poriën.

Gelet op het theoretisch en praktisch belang van deze mededelingen, hebben wij nuttig geacht er een samenvatting van te geven.

INTRODUCTION

Les 2 et 3 mai dernier, une importante Conférence internationale a eu lieu à Heerlen (Pays-Bas). Elle était organisée par la Direction des Staatsmijnen (Limbourg-Pays-Bas) et consacrée aux questions scientifiques relatives aux houilles et au coke.

Les communications de la première journée avaient pour objet l'étude de la genèse, de la structure et des propriétés des houilles. Les études des Dr. Fuchs et Kreulen ont ainsi traité des connaissances actuelles, respectivement, de la lignine et des acides en ce qui concerne leur intervention dans la formation de la houille. A ce même objet, se rattachait la communication du Professeur Gillet sur la connaissance chimique de l'évolution des humines.

Les autres études présentées à cette première journée concernaient plus spécialement l'étude des houilles mêmes. Du point de vue des méthodes à mettre en œuvre, le Dr. Dryden montre la nécessité de combiner plusieurs techniques d'investigation. C'est ainsi que l'examen en lumière infrarouge, dont les résultats sont souvent difficiles à interpréter, demande à être fait parallèlement à l'examen par les méthodes chimiques habituelles. Le Dr. Heinze met en évidence, par l'application de diverses méthodes de mesure, les variations de la dureté et de la résistance des houilles en fonction de leur degré d'évolution. L'étude du Dr. Schuyer montre comment diverses propriétés physiques et chimiques des houilles dépendent en grande partie des dimensions des fragments structuraux aromatiques dont la houille est supposée constituée. De la grandeur de ces lamelles (« clusters ») dépendrait, entre autres, l'aptitude au ramollissement thermique des houilles. Les conférences du Dr. Schuhmacher et du Professeur Ward traitent de l'application, respectivement, des méthodes d'hydrogénation et d'oxydation à l'étude du problème de la constitution des houilles.

Les communications de la deuxième journée d'étude se rapportaient à la carbonisation des houilles et à l'étude structurelle du coke.

En ce qui concerne l'étude thermique de la cokéfaction, le Dr. van Krevelen émet l'hypothèse que le ramollissement thermique des houilles consiste en une dépolymérisation donnant un liquide métastable; le dégagement gazeux résulterait de coupures thermiques libérant la partie non aromatique des lamelles constitutives de la houille. Les résidus aromatiques des lamelles se recombineraient ultérieurement. Le Dr. Boyer a donné un exposé d'ensemble sur les derniers travaux du laboratoire de Verneuil en vue de l'amélioration des propriétés mécaniques du coke. L'étude du Dr. Fitzgerald applique les données de la cinétique chimique à l'interprétation des changements d'état survenant au cours de la carbonisation. Les conclusions de ce travail rejoignent en plusieurs points celles de van Krevelen.

La conférence de J.W. Phillips se rapporte également aux déformations plastiques de la houille, mais telles qu'elles se présentent à la température ordinaire. L'aptitude à la déformation plastique à température ordinaire n'est pas une propriété de la houille seule et semble n'avoir aucun rapport avec le ramollissement thermique proprement dit.

La communication du Dr. Mackowsky traite de l'examen des cokes, spécialement par voie microscopique. Dans ce domaine également, la collaboration intime entre les diverses disciplines se montre primordiale. L'étude du Dr. Dahme, relative à la réactivité, confirme la nécessité de cette collaboration.

L'anisotropie optique des cokes et son application au problème des mélanges constituent l'objet de la communication de B. Alpern. Le travail de S. Durif met en évidence l'intervention, au cours de la cokéfaction, de divers facteurs de graphitisation : la vitesse de chauffe entre 300 et 500°, l'oxydation, la pression gazeuse et le malaxage; l'exinite, par sa grande fusibilité, est le constituant pétrographique qui se graphitise le mieux. L'étude de R.L. Bond traite des propriétés de tamisage moléculaire de la houille, dues aux étranglements dans le réseau des pores fins et ultrafins de la substance.

Etant donné l'importance théorique et pratique de toutes ces études, nous avons jugé utile d'en donner les résumés ci-après, établis en général d'après ceux des auteurs.

L'ETAT ACTUEL DE NOS CONNAISSANCES DE LA LIGNINE ET L'IMPORTANCE DE CELLE-CI POUR LA GENESE DE LA HOUILLE

par W. FUCHS,

Technische Hochschule Aachen.

On pourrait définir la lignine comme une substance présente dans les lamelles centrales des parois cellulaires lignifiées, plus riche en carbone et plus pauvre en oxygène que les carbohydrates de la paroi cellulaire, et contenant du méthoxyle aromatique.

Pour la séparation du bois en carbohydrates et en lignine, les méthodes sont connues.

Sont à retenir plus particulièrement le procédé Asplund où, même sans une telle séparation, la lignine se présente sous forme d'un mastic enrobant les fibres de cellulose et qui fond rapidement

à 200°C environ, vient ensuite le procédé biologique suivant lequel les carbohydrates sont assimilés par des microorganismes, alors que la lignine subsiste inaltérée.

La lignine originelle et les préparations isolées de lignine se ressemblent sans cependant être identiques.

Pendant la croissance d'une plante déterminée, on constate d'abord la lignification et ensuite la méthylation. Ce fait, ainsi que l'examen de la lignine de plantes inférieures, montrent que ce n'est que relativement tard que, dans la famille des cormophytes, la phylogénie a donné lieu à la formation de tissus lignifiés. A l'origine apparaît une lignine d'une teneur inférieure en méthoxyle, puis la lignine d'une teneur supérieure en méthoxyle.

La lignine, ainsi que la protéine, sont caractéristiques des espèces. Par conséquent, elles se distinguent en tant qu'espèce l'une de l'autre, elles sont différentes dans de jeunes et de vieilles plantes et forment un mélange de composantes.

On peut décrire le mécanisme de la lignification. Dès que la lignification commence, l'activité vitale de la cellule est diminuée; la lignification achevée, la susdite activité est étouffée entièrement et le protoplasme a complètement disparu.

Pour illustrer la liaison caractéristique entre l'activité vitale, d'une part, et la lignification, d'autre part, l'auteur a supposé que la tension de traction, naissant dans la direction de végétation de la plante à vaisseaux, donne lieu à des processus où les réactions de décomposition de la respiration prennent de plus en plus le pas sur les réactions constructives de l'assimilation.

Le protoplasme est décomposé sous l'influence d'enzymes d'espèces caractéristiques, tandis que l'oxygène lié à la paroi cellulaire est transporté dans le contenu de la cellule. D'après la théorie propre de l'auteur, de l'oxygène est soustrait aux carbohydrates de la paroi cellulaire sous la forme de peroxyde d'hydrogène, et transporté dans le contenu de la cellule au moyen de l'enzyme catalase. Des sucres non saturés font office de produits de réduction dans la paroi cellulaire et la lignine est un produit d'échange de la plante, qui, avec la collaboration d'enzymes d'espèces caractéristiques, prend naissance à partir des carbohydrates de la paroi. On comprend dès lors que la lignine est constituée d'un mélange complexe de substances dont les caractères peuvent varier selon l'espèce.

La structure chimique de la lignine ne pourrait être décrite à l'aide d'une formule développée proprement dite, mais bien à l'aide d'un modèle statistique représentant une substance hypothétique de laquelle on peut déduire chaque fois les résultats de l'examen chimique et physique. L'auteur montre et discute un modèle statistique antérieur.

En considérant les faits qui entretemps se sont révélés, il s'est également trouvé nécessaire de développer de nouvelles méthodes d'expérimenta-

tion afin d'obtenir de meilleures données quantitatives en faveur d'un modèle statistique. Ces dernières années, nous avons élaboré une oxydation modérée et progressive de la lignine, nous en avons également séparé et isolé les produits par voie chromophotographique et les avons caractérisés par spectroscopie infrarouge. De plus amples détails sont communiqués. Il existe des preuves quantitatives évidentes démontrant que les éléments de structure du modèle statistique ont déjà été appuyés de façon évidente il y a vingt ans; ils sont constitués de sucres non saturés, de systèmes partiellement hydrogénés condensés avec de l'oxygène hétérocyclique, et d'unités purement aromatiques.

La liaison étroite entre lignine et houille a trouvé son expression dans la théorie de lignine de Fischer et Schrader sur la formation de la houille. L'auteur expose la théorie originelle et résume son état actuel. En admettant le raisonnement de l'auteur, la composition chimique des plantes disparues peut être reconstituée si l'on étudie des espèces apparentées aux espèces disparues et, si l'on approfondit expérimentalement dans le cas du développement d'une espèce déterminée les transformations chimiques qui accompagnent le développement de la graine jusqu'au stade de la plante mûre, la flore carbonifère contenait de la lignine plus pauvre en méthoxyle et moins aromatique que la lignine de la flore du tertiaire.

A la formation de tourbe, de lignite et de charbon participent donc des lignines qui diffèrent les unes des autres par leur degré d'évolution phylogénétique ou ontogénétique. Outre des plantes à vaisseaux, il y a encore des microorganismes et des animaux qui concourent à la formation de combustibles solides, si bien que le caractère variable des combustibles fossiles est déterminé, non seulement par des lignines, mais encore par des carbohydrates, des corps gras, des protéines, des cires, des résines et d'autres substances.

Les processus chimiques qui concourent à la conversion d'accumulations des matières premières mentionnées peuvent être considérés comme des hydrolyses, des oxydations et des réductions. Des processus hydrolitiques résulte la formation progressivement prédominante de la lignine dans les matières premières des conversions ultérieures. Dans des conditions aérobies, les processus d'oxydation sont favorisés, tandis que dans des conditions anaérobies ce sont les processus de réduction qui doivent prédominer. Il semble que, dans la formation des houilles, les conditions anaérobies prédominaient, tandis que la formation des lignines tertiaires s'effectuait dans des conditions aérobies.

Les lignines peuvent être oxydées plus profondément sans appoint d'énergie supplémentaire pourvu qu'il y ait de l'oxygène et, au fur et à mesure du processus, elles peuvent, lors de leur formation dans la paroi de la cellule, être réduites si la source d'énergie requise est disponible.

INVESTIGATIONS RECENTES SUR LES ACIDES HUMIQUES ET LE ROLE QU'ILS JOUENT DANS LA GENESE DE LA HOUILLE

par D. J. W. KREULEN,

Laboratorium voor Brandstof- en Olie-onderzoek, Rotterdam.

Le présent exposé traite de l'état actuel des études dans le domaine de la structure des acides humiques. Etant donné la composition variable dépendant de la matière première des acides humiques, une formule de structure générale ne saurait encore être donnée. Les acides humiques présents dans les combustibles solides proviennent, en majeure partie, de la lignine.

Leur poids moléculaire varie d'environ 1 000 à 1 400. Une molécule est composée très probablement de quelques unités plus ou moins égales. La structure de ces unités n'est pas encore connue, cependant on peut supposer la présence de noyaux aromatiques, principalement des noyaux benzéniques et furaniques, tandis que d'autres types de noyaux, tels que ceux de la pyridine et du thiophène ne sont pas certainement exclus. Les groupes fonctionnels les plus importants sont les groupes OH et COOH. Les considérations précédentes mettent en lumière les propriétés générales des acides humiques.

Voici la meilleure définition des acides humiques, donnée par Fuchs en 1930 : un groupe d'acides hydroxycarboxyliques naturels provenant des débris de plantes en décomposition, se présentant sous forme de substances amorphes de couleur foncée, libérant des ions H^+ et formant des sels possédant la propriété d'échanger les ions.

Une des plus grandes difficultés qui entravent l'examen de leur structure est leur faible stabilité de sorte que, déjà en cas de dissolution ou de précipitation, apparaissent des modifications moléculaires considérables. Ces modifications se rapportent aussi bien à la solubilité qu'au nombre de groupes carboxyliques. Au cours de la dissolution ou de la précipitation des acides humiques primitifs, le nombre de groupes carboxyliques s'accroît. En outre, la filiation entre les acides humiques et les matières ligneuses est si étroite qu'il est impossible de les distinguer nettement les uns des autres. Il y a dans la chimie des acides humiques beaucoup de choses qui doivent être réglées par définition.

La teneur en acides humiques et le degré de houillification n'évoluent pas parallèlement. Des teneurs élevées en acides humiques ont été rencontrées dans la tourbe et dans les lignites terreux, tandis que des sédiments géologiques de degré de houillification intermédiaire contiennent souvent beaucoup moins d'acides humiques.

A la figure 1, la composition des acides humiques provenant de matières différentes est portée en diagramme selon la méthode développée par van Krevelen. Les points s'étalent dans une large bande de houillification. Les acides humiques dont la teneur en oxygène est la plus élevée sont précisément ceux qui ont été isolés de matières très riches en acides humiques. Il est clair qu'une oxydation

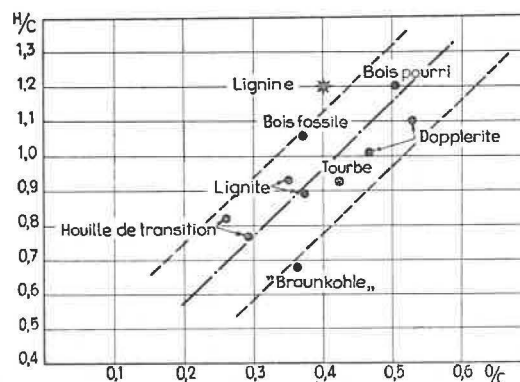


Fig. 1.

plus poussée ne produira pas seulement de plus grandes quantités d'acides humiques, mais encore des acides humiques plus oxydés.

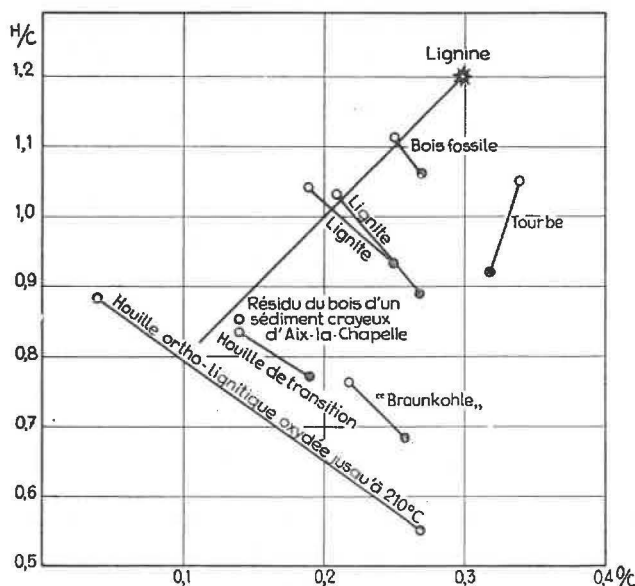


Fig. 2.

La figure 2 donne la composition des acides humiques en comparaison de celle des résidus ligneux qui y correspondent. Cette figure montre que les acides humiques sont des produits d'oxydation. La direction des lignes reliant la composition de la matière ligneuse et celle de l'acide humique correspondant est approximativement parallèle à celle de la ligne reliant la composition d'une houille de degré de houillification inférieur et de ses acides humiques « régénérés ». Les compositions de la matière ligneuse se répartissent approximativement autour d'une ligne qui, partant de la lignine, descend avec un angle de 45° pour aboutir aux houilles peu évoluées.

Des figures 1 et 2, on peut conclure que la formation d'acides humiques et la houillification sont deux processus différents qui ne conduisent pas au même résultat. La question se pose de savoir lequel de ces processus se produira le premier dans des circonstances naturelles. En conséquence, on a fait des essais concernant la capacité de forte absorption d'oxygène de différents lignites frais. On a constaté que l'oxygène ne peut pénétrer à l'intérieur de pareils sédiments. La faible teneur en acides humiques des lignites, parfois frappante, est tout à fait conforme à l'observation que nous venons de faire.

La houillification s'effectuant dans toutes les circonstances, la formation d'acides humiques

n'aura lieu que dans des conditions d'oxydation indépendamment du degré de houillification. Il faut souligner que, pendant la houillification, la matière ligneuse ainsi que les acides humiques peuvent être transformés en houille. Dans la nature, les deux processus se produisent probablement tous les deux simultanément. On ne saurait d'ailleurs guère s'imaginer de grands sédiments de débris de plantes ne possédant, tant soit peu, d'acides humiques. La présence de houilles perhydrogénées et subhydrogénées peut être expliquée, sans que la pétrographie soit à même d'en rendre compte, par le degré d'oxydation de la matière de départ avant sa houillification.

LA CONSTITUTION DE LA HOUILLE : UNE COMPARAISON DES CONCLUSIONS TIRÉES DES MÉTHODES DE CHIMIE ORGANIQUE AVEC CELLES TIRÉES DES SPECTRES D'ABSORPTION INFRAROUGE

par I. G. C. DRYDEN,

British Coal Utilisation Research Association, Leatherhead.

Lorsqu'on étudie une caractéristique donnée de la molécule de charbon, il est essentiel, en vue d'éviter une interprétation erronée des résultats, de comparer les indications fournies par plusieurs méthodes. Une combinaison particulièrement utile dans l'étude de la chimie de la molécule est celle du spectre d'absorption infrarouge et des essais chimiques sur les groupements d'atomes.

Du fait que le vitrain est homogène en sa structure chimique fondamentale [1], une comparaison des résultats obtenus sur des extraits de charbon par des solvants et sur de la houille solide non fractionnée se justifie dans certaines limites.

Les houilles que l'on considère dans cette étude sont les houilles bitumineuses pour lesquelles il est permis d'admettre que l'oxygène présent se trouve presque entièrement sous forme de groupements hydroxyle, carbonyle, éther ou hétérocycliques.

Des spectres infrarouges de charbons et d'extraits de charbons ont été publiés aux U.S.A. [3-5], en Allemagne [6], aux Pays-Bas [7], en Yougoslavie [13] et en Grande-Bretagne [2, 8, 12]. Ils indiquent une structure essentiellement aromatique et probablement polycyclique, avec un haut degré de substitution aromatique. Des composés aliphatiques sont également présents. Une forte bande d'absorption à $1\ 600\text{ cm}^{-1}$, due à des cycles aromatiques, est probablement renforcée par l'accolement de groupements oxygénés. Les liaisons doubles non conjuguées paraissent absentes. Des groupements hydroxyles phénoliques, associés par liaisons hydrogène, sont présents dans tous les charbons contenant moins de 88 % de carbone.

Les groupes carbonyles non conjugués ne constituent pas un caractère fondamental des charbons brillants, bien qu'un ou deux chercheurs [2, 11] aient signalé avoir observé les bandes correspon-

dantes. La diminution de l'intensité de ces bandes, observée quand la teneur en carbone du charbon augmente, ne peut pas être associée avec la diminution de « l'oxygène réactif » obtenue par Bangham et Dryden [14] puisqu'il a été démontré par Brown [12] que les charbons utilisés par Bangham et Dryden ne contenaient pas de groupes carbonyles non conjugués.

On a récemment démontré [10] que l'augmentation de l'absorption avec l'accroissement du degré de houillification [7, 8 et 12] résulte principalement de la dispersion des particules et peut être réduite par un broyage prolongé.

Brown [12] a noté une diminution dans l'intensité de la bande d'absorption du groupe hydroxyle avec l'accroissement du degré de houillification (elle va de pair avec une augmentation de l'intensité des bandes C-H aromatiques); elle est suivie d'une diminution marquée de l'intensité des bandes C-H aliphatiques pour des teneurs en carbone situées dans la zone de 90 à 94 %. En comparant la densité optique de bandes voisines correspondant à des liaisons C-H aromatiques et aliphatiques, et en évaluant le rapport des coefficients d'extinction correspondants, au moyen de mélanges de référence, il est parvenu à estimer en première approximation la proportion d'hydrogène aliphatique et d'hydrogène aromatique, dans la molécule de chaque type de houille. Brown a également étudié la substitution aromatique (y compris le mode de condensation des cycles de benzène) en analysant le schéma d'absorption entre 700 et 900 cm^{-1} , qui est très caractéristique de la distribution de l'hydrogène aromatique restant non substitué. Au-dessus de 93 % de teneur en carbone, les cycles aromatiques avec liaisons C-H isolées prédominent, indiquant la présence de larges systèmes aromatiques condensés.

D'autres caractéristiques des spectres discutées par divers chercheurs sont passées en revue dans l'exposé détaillé.

Les groupements hydroxyles de la houille ont été évalués par diverses méthodes chimiques [3, 15, 18], mais il existe une incertitude concernant le degré d'achèvement des réactions, étant donné que la structure du charbon solide, l'agrégation des molécules en solution, la chélation et les empêchements stériques peuvent tous s'opposer à une réaction complète entre les réactifs et les groupes hydroxyles.

Un diagramme récapitulant tous les résultats obtenus par ces méthodes montre que les valeurs les plus élevées concordent de façon satisfaisante avec les mesures spectroscopiques et indiquent la disparition de l'hydroxyle lorsque la teneur en carbone dépasse 89 %.

En comparant les mesures réalisées par Kinney sur la quantité d'acide acétique produit en oxydant divers charbons et sur la quantité de méthane obtenu en carbonisant les mêmes charbons à 500°C avec les rapports hydrogène aliphatique/hydrogène aromatique déduits par Brown de déterminations spectrales, on constate que les premiers résultats concordent bien et les derniers moins bien. Il est néanmoins difficile de se représenter les mécanismes chimiques mis en œuvre.

Des récents travaux du B.C.U.R.A. ont utilisé systématiquement cette comparaison de l'étude infrarouge et de l'analyse chimique des mêmes échantillons. Le degré d'achèvement des réactions peut ainsi être estimé et l'exactitude de l'attribution des bandes infrarouges peut être vérifiée expérimentalement. On a utilisé des solutions diluées d'un extrait obtenu en traitant un charbon à environ 80 % de carbone par l'acétone et le butanone.

Le faible degré de réaction avec l'hydrure de lithium et d'aluminium et le diazométhane indique la possibilité d'une chélation entre l'hydroxyle et la quinone dans la molécule de charbon. L'oxydation par l'acide benzoïque donne un produit sans groupes époxydes, ce qui confirme l'absence de doubles liaisons non conjuguées, cette absence est également confirmée par le résultat de la bromuration (simple substitution) en l'absence de lumière. La déshydrogénation à la poudre de sélénium réduit l'intensité de la bande C-H aliphatique et augmente celle de la bande C-H aromatique; ceci indique que quelques-uns des composés non aromatiques sont de nature alicyclique. L'hydrogénation catalytique avec du nickel de Raney donne des produits intéressants dont les caractéris-

tiques sont encore difficiles à interpréter dans leurs relations avec la nature du charbon et la méthode de traitement.

Les résultats les plus concluants furent obtenus par l'acétylation d'extraits de charbon en solution pyridinique; une diminution de l'intensité de la bande hydroxyle était accompagnée par le développement de bandes caractéristiques des esters du type acétate de phényle. Ceci confirmait de façon frappante la présence d'hydroxyle phénolique indiquée par le spectre du charbon.

Le degré de réaction était inférieur à celui obtenu pour des charbons similaires traités par d'autres méthodes, telles que la titration par l'ami-noéthoxyde de sodium en solution dans l'éthylène diamine.

Ce résumé est publié avec la bienveillante permission de la « British Coal Utilisation Research Association ».

REFERENCES

- [1] I.G.C. Dryden : Brennstoff Chemie, 1955, 36, 00 (Mars).
- [2] C.G. Cannon et G.B.B.M. Sutherland : Trans. Faraday Soc., 1945, 41, 279.
- [3] M. Orchin, C. Golumbic, J.E. Anderson et H.H. Storch : U.S. Bur. Mines Bull. 505, 1951.
- [4] R.A. Friedel et J.A. Quesier : Annual Pittsburgh Conf. on Analyt. Chem. and Appl. Spectroscopy, Mars, 1954.
- [5] R.A. Friedel et M.G. Pelipetz : J. Opt. Soc. Amer., 1953, 43, 1051.
- [6] G. Bergman, G. Huck, J. Karweil et H. Luther : Brennstoff Chemie, 1954, 35, 175.
- [7] H.A. van Vucht, B.J. Rietveld et D.W. van Krevelen : Fuel, 1955, 34, 50.
- [8] C.G. Cannon : Nature, 1953, 171, 308.
- [9] R.R. Gordon, W.N. Adams et G.I. Jenkins : Ibid., 1952, 170, 317.
- [10] R.R. Gordon, W.N. Adams, G.J. Pitt et G.H. Watson : Ibid., 1954, 174, 1098.
- [11] W.A. Kirkby, J.R.A. Lakey et R.J. Sarjant : Fuel, 1954., 33, 480.
- [12] J.K. Brown : J. Chem. Soc., 1955, 00 (Paper n° 5562).
- [13] D. Hadzi : Diss. Acad. Sci. Slov., Class III, 1951, 99, 3.
- [14] D.H. Bangham et I.G.C. Dryden : Fuel, 1950, 29, 291.
- [15] G.R. Yohe et E.O. Blodgett : J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2644.
- [16] K.I. Syskow et T.A. Kukhareno : Zavod. Lab., 1947, 13, 25.
- [17] A. Ihnatowicz : Prace Glow. Inst. Gorn., 1952, Komm. 123, 38.
- [18] J.D. Brooks et T.P. Maher : Research, 1954, 7, S 30.
- [19] C.R. Kinney, J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 284.

EXPERIENCES COMPAREES DE LA DURETE ET DE LA RESISTANCE DES HOUILLES DE DIFFERENTS DEGRES DE HOUILLIFICATION

par M. G. HEINZE,

Steinkohlenbergbauverein, Essen.

Au cours de ce travail, on a essayé sur des échantillons de charbons de différents degrés de houillification des méthodes de détermination de la dureté et de la résistance mécanique des char-

bons et l'on a comparé chaque procédé de détermination à ces résultats.

Les méthodes suivantes ont été utilisées :

- 1) Détermination de la micro-dureté Vickers.

- 2) Détermination de la micro-dureté par rayage.
- 3) Détermination de la macro-dureté Vickers.
- 4) Examen de la structure d'après Gründer.
- 5) Détermination de la dureté sous charge alternante d'après Späth.

La dureté Vickers de tous les constituants a été déterminée au moyen du « Durimètre » de la firme Leitz, Wetzlar, avec une charge de 100 g.

Dans la série des charbons ayant de 12 à 40 % de matières volatiles, sur sec, sans cendres, on a enregistré une dureté minimum de la vitrite pour une teneur de 15 % environ. Les anthracites, c'est-à-dire les charbons de moins de 10 % de matières volatiles, ont un comportement élastique, reconnaissable au fait que les empreintes disparaissent aussitôt après l'enlèvement de la pointe du diamant.

La différence de dureté en fonction du rang pourrait s'expliquer grâce à l'image représentative de la structure fine de la houille telle qu'elle a été réalisée par M. van Krevelen et d'autres expérimentateurs.

Les données de la micro-dureté Vickers des constituants hétérogènes ne peuvent être comparées telles quelles à celles de la micro-dureté Vickers de la vitrite, parce que, par exemple dans la clarite, les spores et les cuticules ramollissent en quelque sorte la zone sur laquelle on place l'empreinte de la pointe du diamant. Et il faut encore tenir compte de la composition très variable des constituants hétérogènes.

L'étude statistique des essais de micro-dureté exécutés sur toute la puissance d'un profil de couche donne une valeur de dureté caractéristique pour la couche appelée « Flözhärtewert », c'est-à-dire valeur de la dureté de la couche. Cette valeur peut être calculée à partir de la micro-dureté de chaque constituant de la couche, lorsqu'on en connaît la composition pétrographique globale.

Pour les charbons de tous rangs et pour tous les constituants, on admet, pour la mesure de la micro-dureté Vickers, une erreur maximum de $\pm 0,5$ kg/mm².

La dureté de la fusite n'a pas pu être déterminée à cause de la faible épaisseur des parois cellulaires.

Le durimètre permet de déterminer, outre la micro-dureté Vickers, la micro-dureté par rayage.

Les raies pratiquées sur les charbons examinés étant peu marquées n'ont pas permis d'établir des valeurs exactes pour la dureté par rayage.

La macro-dureté Vickers des charbons a été déterminée au moyen du « Dia-Testor 2 » des Usines Otto Wolpert (S.A.R.L.) à Ludwigshafen, avec une charge de 1 000 g.

Pour tous les constituants, la valeur de la macro-dureté Vickers a toujours été inférieure à

la valeur de la micro-dureté Vickers. Les courbes représentant la dureté en fonction du degré de houillification notent des accroissements à peu près parallèles.

Ce phénomène a été expliqué par le crevassement qui se produit dans toutes les houilles. En tenant compte de ce crevassement, on a pu établir la formule suivante qui établit une relation entre la macro- et la micro-dureté :

$$HV_{\text{micro}} = HV_{\text{macro}} + K.R.$$

où R représente le coefficient de crevassement d'une couche et K est une constante.

La résistance structurale a été déterminée à l'appareil d'examen de structure de la Maison Brabender, mise au point par Gründer en collaboration avec cette firme.

Les déterminations ont été effectuées, pour chaque couche, sur un grand nombre d'échantillons de 100 cm³, de compositions pétrographiques très diverses, de la fraction granulométrique 1 à 3 mm.

La résistance structurale minimum se situe dans la zone des houilles grasses. Comme la notion de « résistance structurale » est la résultante de plusieurs propriétés de la houille, telles que : dureté, crevassement, adhérence, élasticité, fragilité et viscosité, on a essayé d'établir une relation entre ces propriétés et la résistance structurale. Les résultats peuvent être résumés comme suit :

I. a) la résistance des grains de charbon au broyage dépend de leur dureté, c'est-à-dire du rang et de la composition pétrographique, de la proportion dans l'échantillon de constituants des plus durs aux plus mous et de la cohésion;

b) la cohésion est définie par le rapport entre la résistance des grains de charbon au broyage et la durée de broyage.

II. La durée de broyage dépend fortement du crevassement.

On a trouvé un rapport entre la macro-dureté Vickers et la résistance structurale.

La dureté sous charge alternante et prolongée des houilles a été déterminée au moyen du « Vibrotester » mis au point par Späth et basé sur le principe d'un ciseau qui tourne lentement et s'enfonce dans les corps expérimentés sous l'effet d'impulsions données par fréquence acoustique.

Les résultats obtenus par cette méthode diffèrent nettement des résultats obtenus par les autres méthodes.

Tandis que les trois méthodes décrites ci-dessus donnaient, dans la zone des houilles grasses et demi-grasses, une valeur minimum de dureté et de résistance, la courbe des résultats obtenus au « Vibrotester » donne des valeurs diminuant de façon continue des flambants aux anthracites.

COMPLEXES DANS LA HOUILLE

par J. SCHUYER.

Staatsmijnen in Limburg, Centraal Laboratorium, Geleen.

Les propriétés physiques et chimiques de la houille dépendent en grande partie de la grandeur des fragments structuraux aromatiques (« clusters » ou lamelles).

Antérieurement, nous avons déduit [1] de données optiques que le nombre d'atomes de carbone qui figure en moyenne par lamelle dans la vitrine est indiqué en première approximation par la formule simple :

$$\bar{C}_{ar} \approx \frac{400}{100 - \% C} \quad (1)$$

La surface qu'un atome de carbone aromatique occupe dans un réseau de graphite étant environ de $2,5 \text{ \AA}^2$, la surface de ces lamelles est donnée par

$$\bar{S} \approx \frac{1000}{100 - \% C} \text{ \AA}^2 \quad (2)$$

Ceci fournit des diamètres de lamelles qui s'accordent de façon satisfaisante avec les diamètres des cristallites [2], déterminés par Hirsch au moyen des rayons X (fig. 3). A plus forte raison,

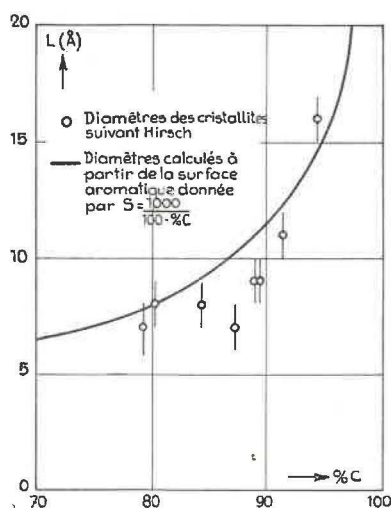


Fig. 3. — Diamètres des surfaces aromatiques de différents charbons

si l'on se rend compte qu'il n'est pas nécessaire que les cristallites soient parfaits du point de vue de leur structure, les régions réellement cristallines seront le plus souvent de diamètres plus petits que les lamelles dont elles sont composées.

Etant donné leur forme géométrique ainsi que les forces d'attraction de Van der Waals, les lamelles tendront à s'orienter en cristallites (tasement). Si nous admettons que l'énergie de liaison entre deux lamelles dans un cristallite est en moyenne de 1,5 kcal par atome-gramme de carbone

aromatique [3], cette énergie pour des lamelles d'environ 45 atomes de carbone aromatique est à peu près équivalente à celle de la liaison aliphatique C-C.

Il en résulte que la liaison entre de plus petites lamelles est thermiquement instable à l'égard de la combinaison C-C dans les chaînes latérales, tandis que la liaison entre de plus grandes lamelles est plus stable que la combinaison C-C dans les chaînes latérales. Dans le premier cas, il y aura ramollissement pendant la décomposition, dans le second cas ce ramollissement ne se produira pas. Grosso modo, la limite entre les charbons cokéfiantes et les anthracites devrait se trouver à $\bar{C}_{ar} \approx 45$ ou, selon la formule (1), pour $C \approx 91\%$, ce qui est en bonne concordance avec la réalité.

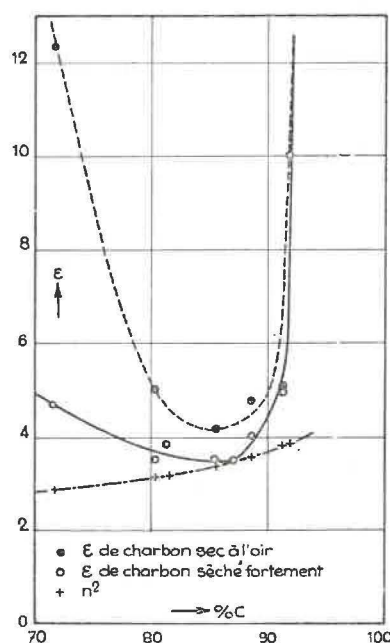


Fig. 4. — Constantes diélectriques de charbons.

Une comparaison de la constante diélectrique [4] avec le carré de l'indice de réfraction de vitrinites (fig. 4) de différents degrés d'évolution montre que, dans les stades les plus récents de houillification, les unités de structure sont encore légèrement polaires. De ces données, on peut déduire que le moment-dipolaire par unité moyenne de structure est d'environ 0,5 Debye pour une teneur en carbone de 70 %.

Il s'ensuit que les groupes polaires (OH, COOH) se trouvent disposés de façon assez symétrique autour des noyaux atomiques.

Au cours de l'évolution, le caractère polaire des unités de structure, ainsi que la teneur en eau de constitution, diminuent en fonction de la décroissance de la teneur en oxygène. Cependant, pour $C > 87\%$, il se produit un désaccord entre ϵ

et n^2 , qui s'accroît rapidement indiquant la présence de conductibilité électrique.

Ces charbons sont des semi-conducteurs intrinsèques dont la résistance est donnée par

$$\rho = A \exp. \frac{\Delta u}{2 k T},$$

où Δu est une barrière d'énergie que doivent franchir les électrons afin de pouvoir participer à la conductibilité et qui, dans les anthracites, est de l'ordre de kT . Nous supposons que cette énergie est exigée par le transfert de charge entre les lamelles. Δu se trouve être une fonction linéaire de l'inverse de la surface lamellaire [5] (fig. 5)

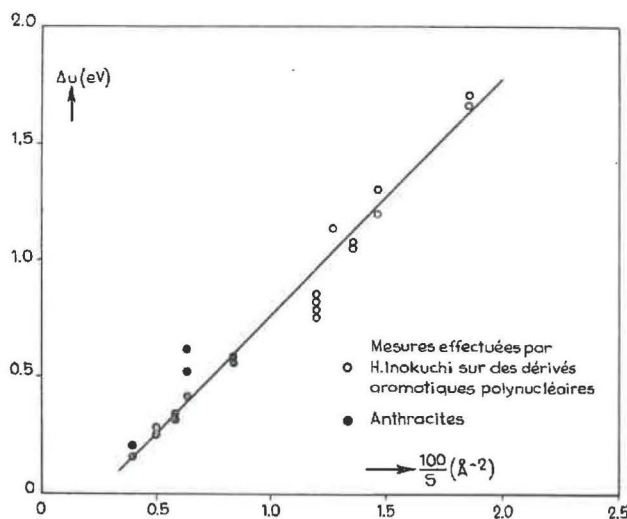


Fig. 5. — Barrière énergétique en fonction de l'inverse de la surface aromatique.

et est pratiquement indépendant de la direction de courant par rapport à la stratification. On s'explique ce qui précède en admettant que la conductibilité se fait par le jaillissement des électrons entre les lamelles, perpendiculairement aux surfaces lamellaires (fig. 6).

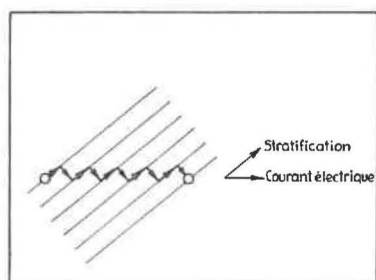


Fig. 6. — Diagramme figurant le transfert de charge à travers le charbon.

Le rapport entre Δu et S peut être rendu acceptable à l'aide d'un modèle fort simplifié.

Considérons les lamelles aromatiques comme de petits conducteurs; alors, deux lamelles parallèlement orientées forment quasi un condensateur plan. Ainsi, la barrière d'énergie peut être égalee

à l'énergie qu'il faut pour charger le condensateur de la charge d'un seul électron. Ceci donne un accord satisfaisant entre les valeurs calculées de la barrière d'énergie et les valeurs expérimentales.

Le transfert de charge peut être effectué également par de l'énergie lumineuse, pourvu que la barrière d'énergie soit plus petite que l'énergie du quantum de lumière.

Ceci doit influencer les propriétés optiques. Observons la réfraction molaire, une fonction additive de l'indice de réfraction, n et de la densité d , qui, par atome-gramme de carbone, est représentée pour la houille par :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M/C}{d} = R_C + \frac{H}{C} R_H + \frac{O}{C} R_O + \dots + \frac{I_M}{C} \quad (3)$$

où R = réfraction atomique et I_M = incrément molaire qui dépend exclusivement du système aromatique.

A l'aide de l'aromaticité $f_a = C_{ar}/C$, qui peut être déterminée par voie densimétrique [6], et des données expérimentales de n , d et de la composition élémentaire, on peut déduire I_M/C_{ar} à partir de (3).

Or, il est également possible de calculer théoriquement cette grandeur si nous admettons que les lamelles aromatiques sont de petits conducteurs en forme ellipsoïde de révolution. Dans ce cas, I_M/C_{ar} est exclusivement une fonction non ambiguë du rapport des deux axes principaux de l'ellipsoïde [7].

S'il ne se produit pas de transfert de charge (petites lamelles), l'axe de symétrie est indépendant de la grandeur des lamelles et est donc une valeur constante (3,2 Å). Dans ce cas, I_M/C_{ar} est déterminé exclusivement par la surface des lamelles (fig. 7). Au contraire, s'il y a conductibilité

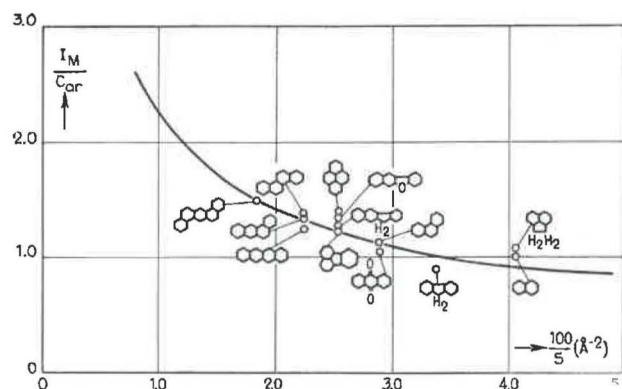


Fig. 7. — Incrément molaire par atome de carbone en fonction de la surface aromatique.

électrique entre les lamelles par transfert de charge (grandes lamelles), l'axe de symétrie devient 2, 3, ... fois plus grand à mesure que ce transfert de charge se produit entre 2, 3 ... lamel-

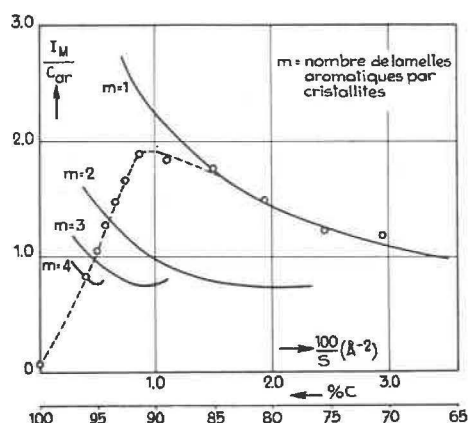


Fig. 8. — Incrément molaire par atome de carbone aromatique en fonction de la surface aromatique.

les. On obtient ainsi la figure 8 donnant les résultats de mesure de vitrinites caractéristiques de la gamme de houillification.

Il en résulte que le transfert de charge interlamellaire devient notable pour les vitrinites dont la teneur en carbone est supérieure à environ 90 %. Les lamelles associées par conductibilité constituent des complexes moléculaires qui, comme nous venons de le constater, sont très stables du point de vue thermique. Dans les anthracites, ces complexes sont constitués par 2 - 3 lamelles (fig. 8), ce qui concorde avec les nombres de lamelles dont la plupart des cristallites sont constituées [2].

Aussi, n'y a-t-il pas de différence proprement dite entre les complexes moléculaires et les cristal-

lites. Nous ne parlons ici que de complexes pour faire ressortir qu'il y a transfert de charge entre les lamelles.

Dans le cas d'orientation non idéale des lamelles, il n'y a pas qu'une seule valeur pour la barrière d'énergie, mais une série continue de valeurs donnant lieu à un spectre continu d'absorption dans la région visible. Ceci ressort également du fait que les co-précipités de différentes grandes molécules aromatiques donnant un diagramme X diffus sont noires [8], par opposition aux mélanges de ces combinaisons.

La « couleur » noire de l'anthracite doit probablement être attribuée en ordre principal au transfert de charge dans les complexes, tandis que celle de charbons moins évolués pourrait se baser sur la présence d'une faible concentration de groupes quinoniques.

LITTÉRATURE

- [1] J. Schuyer et D.W. van Krevelen, *Fuel*, 33, 176 (1954).
- [2] P.B. Hirsch, *Proc. Roy. Soc. A* 226, 143 (1954).
- [3] H. Inokuchi et al. *Bull. Chem. Soc. Japan* 25, 299 (1952); G.M. Barrow et A.L. McClellan, *J. Am. Chem. Soc.* 73, 573 (1951); A. Magnus et F. Becker, *Erdöl u. Kohle*, 4, 115 (1951).
- [4] M.P. Groenewege, J. Schuyer et D.W. van Krevelen, *à paraître*.
- [5] J. Schuyer et D.W. van Krevelen, *Fuel* 34 (1955).
- [6] D.W. van Krevelen et H.A.G. Chermin, *Fuel* 33, 79, 338, (1954).
- [7] J. Schuyer, L. Blom et D.W. van Krevelen, *Trans. Farad. Soc.* 49, 1391 (1953); J. Schuyer, *Chem. Weekblad* 51, (1955).
- [8] H. Akamatsu et K. Nagamatsu, *J. Colloid Sci* 2, 593 (1947).

CONSTITUTION DES PRODUITS RESULTANT DE LA HOUILLE PAR L'HYDROGENATION A BASSE TEMPERATURE

par J. P. SCHUHMACHER,

en collaboration avec H. A. van VUCHT, M. P. GROENEWEGE et L. BLOM,
Staatsmijnen in Limburg, Centraal Laboratorium, Geleen.

Le but final de l'examen de la structure de la houille est d'examiner :

1) La structure des unités composant la houille.

Dans ce cas, ce n'est pas seulement la façon dont les atomes de carbone se trouvent liés dans le squelette de la houille qui nous intéresse, mais encore la façon dont les atomes O, N et S s'y trouvent combinés.

2) La façon dont les unités de structure se sont combinées les unes avec les autres.

L'étude du processus d'hydrogénation et des produits de cette réaction peut contribuer à cet examen; nous nous bornerons au premier point.

Si l'on veut tirer des conclusions concernant la structure des unités de la houille en partant de la structure des produits obtenus lors de leur décomposition, il faut que celle-ci se fasse de la façon la moins destructive possible.

Au premier abord, on peut procéder à une température assez élevée — 350 à 375°C — il faut cependant éviter autant que possible des réactions secondaires des produits résultants primaires.

Partant de ce principe, Weiler construisit un autoclave à récipient de tête froid où les produits de décomposition parviennent par distillation dès que l'hydrolyse a progressé suffisamment loin pour qu'ils puissent être distillés.

Cet autoclave est décrit par Neuworth [1]. Celui-ci et surtout Glenn, Neuworth et leurs collaborateurs [2] ont exécuté beaucoup de recherches avec cet appareillage.

Une deuxième possibilité consiste dans l'hydrogénation à la température la plus basse possible et dans un autoclave ordinaire, d'arrêter l'expérience après un temps de réaction relativement court, d'extraire à l'aide d'un dissolvant le mélange de

réaction et de ramener le résidu avec un catalyseur frais dans l'autoclave.

Dans quelques cas, il est nécessaire de répéter maintes fois cette série de manipulations.

Ce sont entre autres Biggs et Weiler [3], et Le Claire [4] qui ont procédé de cette façon.

Comme catalyseur, on utilise souvent du chromite de cuivre. Dans ce cas-ci, le principe réside en ce que le chromite de cuivre est très actif pour la décomposition et l'hydrogénation de ponts d'oxygène-éther, il est par contre relativement inactif pour l'hydrogénation de systèmes cycliques aromatiques.

Un autre catalyseur souvent appliqué est l'étain métallique ou en sel, en combinaison avec un dérivé d'halogène tel que le chlorure d'ammonium.

Une théorie concernant l'action catalytique d'étain + combinaison d'halogène est donnée par Weller, Clark et Pelipetz [5].

L'huile de transport joue en outre un rôle important, particulièrement lors de l'hydrogénation technique de la houille.

Lors de l'examen de la structure à l'aide de la décomposition par hydrogénation, la présence d'une huile de transport n'est pas strictement nécessaire; la plupart des expérimentateurs procèdent avec un mélange sec de charbon et de catalyseur. Au cours de nos propres examens, nous avons utilisé la tétraline comme huile de transport, ce qui est avantageux en ce sens que l'on peut choisir une basse température de réaction.

La façon de fractionner les produits de décomposition dépend de l'examen qu'on se propose d'en faire. S'il s'agit de déterminer de quelle façon les hétéroatomes sont liés dans les produits de décomposition, un fractionnement des produits primaires de décomposition peut précéder la détermination des groupes actifs.

Ce fractionnement comporte, soit l'extraction, soit l'extraction suivie d'une précipitation fractionnée, ou bien encore la distillation fractionnée ou l'adsorption chromatographique.

Si l'on veut apprendre en outre des détails sur le groupement des atomes de carbone dans le squelette, il faut d'abord achever l'hydrogénation du produit primaire de décomposition, en enlevant en même temps les hétéroatomes non carbone. Le produit saturé résultant peut alors être séparé à l'aide de distillation fractionnée.

Détermination de la nature des groupes actifs dans le produit primaire de décomposition.

Les examens les plus importants dans ce domaine ont été faits par Glenn et ses collaborateurs.

L'étude récente de Glenn et Olleman [6], relative à l'examen de l'huile neutre obtenue par extraction alternative avec de l'acide et des lessives aqueuse et alcoolique du distillat d'une hydrogénation de charbon de Pittsburgh, est le plus amplement détaillé.

Détermination de la structure du squelette de carbone.

Dans ce domaine, des expériences ont été faites par Biggs et Weiler [3], par Le Claire [4] et par Glenn [7].

A ce sujet également, des expériences ont été faites au Laboratoire Central des Staatsmijnen.

Le Claire a déterminé le poids moléculaire, la structure élémentaire, l'indice de réfraction, la dispersion et la densité de chaque fraction des produits de décomposition complètement hydrogénés, provenant de houilles à différents stades de houillification. Nous nous sommes servi des données de Le Claire pour calculer le nombre d'anneaux par molécule moyenne et le nombre d'anneaux par atome de carbone, en partant du poids moléculaire et de l'analyse élémentaire.

Il se fait que les résultats de ces calculs cadrent parfaitement avec ceux obtenus à partir de nos propres expériences.

Expérimentations effectuées à notre laboratoire.

La matière de départ a été la houille de la mine Maurits, couche D, d'une teneur en carbone de 86,5 %. La décomposition fut effectuée à une température de 325°C dans de la tétraline en présence de chlorure stanneux et à une pression d'hydrogène de 190 kg/cm². Après que la tétraline fut chassée par de la vapeur d'eau, le charbon décomposé fut extrait successivement par de l'hexane et de l'éther.

Le poids moléculaire moyen de l'extrait hexanique était de 350, celui de l'extrait étheré de 600.

Les extraits hexaniques et étherés furent séparément soumis à un certain nombre d'hydrogénations secondaires effectuées à une température de 275-300°C avec du nickel sur kieselguhr comme catalyseur et à une pression d'hydrogène de 190 kg/cm².

Les produits complètement hydrogénés sont fractionnés à un vide très élevé dans un appareil construit selon les indications de Wollner et de ses collaborateurs [8]. L'extrait hexanique complètement hydrogéné était divisé en 20 fractions, l'extrait étheré en 10 fractions.

De chaque fraction, on détermina la structure élémentaire, le poids moléculaire, l'indice de réfraction et la densité.

On effectua également des déterminations quantitatives et qualitatives à l'aide de la technique infrarouge.

Pour chaque fraction, on calculait, partant du poids moléculaire et de l'analyse, CH, le nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène par molécule moyenne, le nombre d'anneaux par molécule moyenne et le nombre d'anneaux par atome de carbone. Comme il s'est avéré que, malgré les hydrogénations répétées, une petite partie des anneaux dans les différentes fractions n'était pas saturée, on a corrigé le nombre d'atomes d'hydrogène par molécule moyenne. Cette correction a été établie en tenant compte de la différence entre la

réfraction moléculaire calculée et la réfraction déterminée par voie expérimentale.

Le nombre d'anneaux par molécule moyenne est calculé en outre selon la méthode — n.d.M. [9].

En partant de déterminations quantitatives de l'absorption IR à $7,3 \mu$, on calculait le nombre de groupes de méthyle par molécule moyenne. De cette façon, on a pu fixer le nombre maximum d'atomes de carbone dans la structure cyclique — lequel nombre a été obtenu en supposant que les chaînes latérales ne se composent que de groupes de méthyle — ce qui donne une idée du degré de condensation des anneaux.

Il s'est avéré en outre que les spectres infrarouges des fractions de l'extrait hexanique complètement hydrogéné et de poids moléculaires très divergents, montrent beaucoup de ressemblance entre eux, ainsi qu'avec le spectre de l'huile d'anthracène complètement hydrogénée.

Ceci pourrait plaider en faveur d'une structure polymère des produits hydrogénés dans laquelle se répètent certaines unités si bien que l'agrandissement de la molécule ne donne pas lieu à la formation de nouveaux groupes.

Dans ce cas, les unités seraient composées en substance des mêmes composants que l'huile d'anthracène complètement hydrogénée, c'est-à-dire de phénanthrène propre, complètement hydrogéné, et de phénanthrène substitué.

LITTÉRATURE

- [1] M.B. Newworth, J. Am. Chem. Soc. 69, 1635 (1947).
- [2] A.N. Basu et R.A. Glenn, Fuel 27, 96 (1948).
J.S. Wolfarth et R.A. Glenn, Fuel 28, 253 (1949).
A.N. Basu et R.A. Glenn, Fuel 29, 134 (1950).
R.A. Glenn et C.W. De Walt fils, Fuel 32, 157 (1953).
- [3] B.S. Biggs et J.F. Weiler, J. Am. Chem. Soc. 59, 369 (1937).
- [4] C.D. Le Claire, J. Am. Chem. Soc. 63, 343 (1941).
- [5] S. Weller, E.L. Clark et M.G. Pelipetz, Ind. Eng. Chem. 42, 334 (1950).
- [6] R.A. Glenn et E.D. Olleman, Anal. Chem. 26, 330 (1954).
- [7] R.A. Glenn, Fuel 28, 32 (1949).
- [8] H.J. Wollner, J.R. Matchett et J. Levine, Ind. Eng. Chem. An. Ed. 16, 529 (1949).
- [9] K.A. van Nes et H.A. van Westen, Aspects of the constitution of mineral oils, 344 (1951).

LES PRODUITS DE L'OXYDATION MODERÉE DE LA HOUILLE

par Stacey G. WARD.

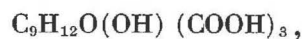
Mining Department, University of Birmingham.

La présence de structures carbocycliques dans la houille a été démontrée par Bone et d'autres expérimentateurs qui ont isolé des acides carboxyliques à noyaux benzéniques des produits d'oxydation de la houille par le permanganate en solution alcaline. Depuis quelque temps déjà, on a supposé l'existence de structures condensées polycycliques dans la houille et cette supposition a été considérablement appuyée par les résultats d'études physiques et physico-chimiques récentes. Il reste cependant à considérer que jusqu'ici des combinaisons contenant plus d'un noyau benzénique n'ont pas été isolées de la houille, excepté dans le cas où on a employé des méthodes énergiques qui pouvaient causer la formation de combinaisons polynucléaires par des réactions de condensation, etc.

Parmi les nombreuses méthodes de dégradation qui ont été appliquées pour élucider les détails de la constitution de la houille, c'est l'oxydation qui s'est trouvée être la plus efficace. Bone, Horton et Ward avaient suggéré que le processus d'une pareille oxydation pourrait être conforme au schéma suivant : houille $\rightarrow$ acide humique $\rightarrow$ acides intermédiaires $\rightarrow$ acides carboxyliques benzéniques et d'autres acides cristallins simples. Ces dernières années, ces acides intermédiaires solubles dans l'eau, indiqués comme acides *subhumiques*, ont été examinés au « Mining Department » de l'Université de Birmingham lors d'une tentative d'isoler et de caractériser des produits plus complexes que les acides carboxyliques simples du benzène.

Les acides humiques employés comme matière de départ sont obtenus par oxydation avec du permanganate en solution alcaline de houilles extraites ou par extraction avec de l'alcali de houilles altérées (extraite à ciel ouvert). Les acides humiques obtenus forment une série de combinaisons en rapport étroit; il n'a pas été possible d'isoler un acide humique simple du point de vue chimique.

On a remarqué une cassure dans la courbe de la vitesse d'oxydation des acides humiques par le permanganate en solution alcaline. Il y a consommation de 1,6 g de permanganate par gramme d'acide humique. L'oxydation à échelle modérée dans ces proportions fournit des acides colorés non volatils mélangés avec beaucoup de matières inorganiques. Une partie de la matière organique est éliminée du mélange par extraction successive à l'éther, à l'acétone et à l'éthanol. On obtient ainsi des produits légèrement colorés non cristallisables qui, analysés comme composés individuels, correspondent aux formules :



Ces formules ne peuvent représenter des dérivés benzéniques simples.

En procédant à une échelle plus grande, par extraction d'une solution largement acidifiée au

moyen de butanol, on obtient un meilleur rendement en mélange de sels de ces acides organiques, bien que ces acides aient subi une légère butylation. L'extraction des acides par l'éther fournit une fraction soluble orange-brun d'une odeur nettement prononcée de caramel et une fraction insoluble, poudre brune hygroscopique sans odeur. La séparation chromatographique des dérivés complètement méthylés des acides solubles dans l'éther fournit 19 fractions de poids moléculaires variant de 450 à 2 000 (distillation isothermique), ce qui correspond à des molécules comprenant de 14 à 30 atomes de carbone. Aucune de ces fractions ne saurait être considérée comme un composé individuel.

L'oxydation d'acides humiques par de l'eau oxygénée permet d'éviter l'emploi de réactifs inorganiques non désirés et produit facilement de grands rendements en acides subhumiques d'un brun foncé. Une série d'essais ont établi que les meilleures conditions de production d'acides subhumiques étaient réalisées au moyen d'eau oxygénée à 6 %; environ 60 % du carbone de l'acide humique sont obtenus sous forme d'acides subhumiques, quelque 2,5 % apparaissent comme acides volatils (acides formique et acétique) et une trace de substance

cétonique volatile. Les acides subhumiques, à l'origine insolubles dans l'éther, deviennent partiellement solubles par dialyse ou par traitement avec de l'acide minéral froid. Les acides solubles dans l'éther sont des acides hydroxycarboxyliques complexes et labiles, dont la solubilité se modifie même lorsqu'ils sont soumis à un traitement chromatographique modéré. La précipitation fractionnée des dérivés complètement méthylés (Me, 24,4 %) fournit des fractions de grandeur moléculaire C_{29} — C_{39} , en majeure partie non volatiles au vide poussé.

Les acides solubles dans l'éther peuvent être oxydés plus avant au moyen d'eau oxygénée à 6 %, cette oxydation avance très lentement à moins que l'on n'applique comme catalyseur de la lumière ultraviolette. Il en résulte un rendement de 35 % en acides vert foncé non volatils et 10 % d'acides volatils. L'oxalate de méthyle et le mellitate hexaméthylque ont été distillés des dérivés complètement méthylés de ces « acides verts », mais la majeure partie du mélange était toujours non volatile au vide poussé. Le résidu non volatil était constitué de molécules comprenant 30 à 39 atomes de carbone.

NOUVELLE CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE CHIMIQUE DE L'EVOLUTION DES HUMINES

(Diagénèse et Métamorphisme des houilles)

par A. GILLET,

Professeur à l'Université de Liège.

Depuis près de deux ans (voir Brennstoff-Chemie 12 avril 1955) le professeur Alfred Gillet a repris la vieille idée de Seyler. Représentant par un point sur le diagramme triangulaire de Seyler (modifié) la composition centésimale élémentaire de chaque houille étudiée, il s'est efforcé de découvrir, dans les lignes qui relient la succession des points ainsi tracés, des indications sur les mécanismes eux-mêmes des réactions spontanées à la suite desquelles les ligno-celluloses — origine de toute la série — d'étape en étape, se sont transformées finalement en anthracite. Il s'est aidé, pour ces investigations, de quatre ensembles de données :

- 1) les connaissances expérimentales acquises sur les compositions et structures chimiques relatives à certains points de cette ligne continue : cellulose, lignine, dopplérite, houille grasse flambante, anthracite, etc. (au cours de 28 années de recherches, Gillet a apporté lui-même des contributions importantes à la connaissance de cette série de faits, en particulier dans le cas de la houille flambante grasse de Campine);
- 2) la connaissance de certaines réactions générales : condensation bakélique, dismutation chimique, dégradation de la chaîne carbonée (élimination de méthane), etc.;

3) des équations très simples de géométrie analytique pour certaines lignes du diagramme, indications précieuses pour les mécanismes chimiques qu'elles représentent;

4) des formules de structures interprétatives et suggestives de recherches nouvelles. Encore hypothétiques, ces formules de structures sont présen-

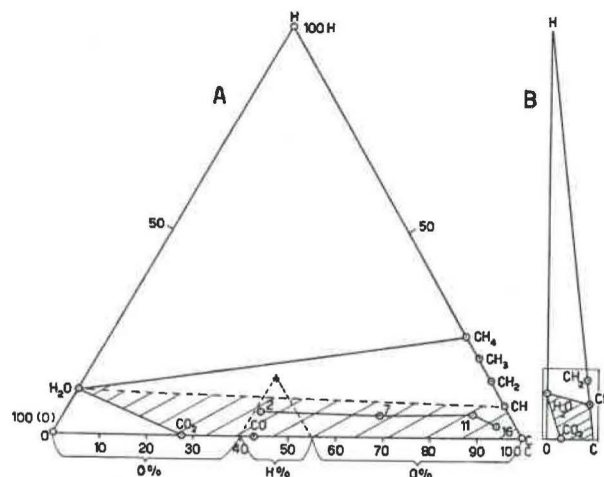


Fig. 9.

Fig. 10.

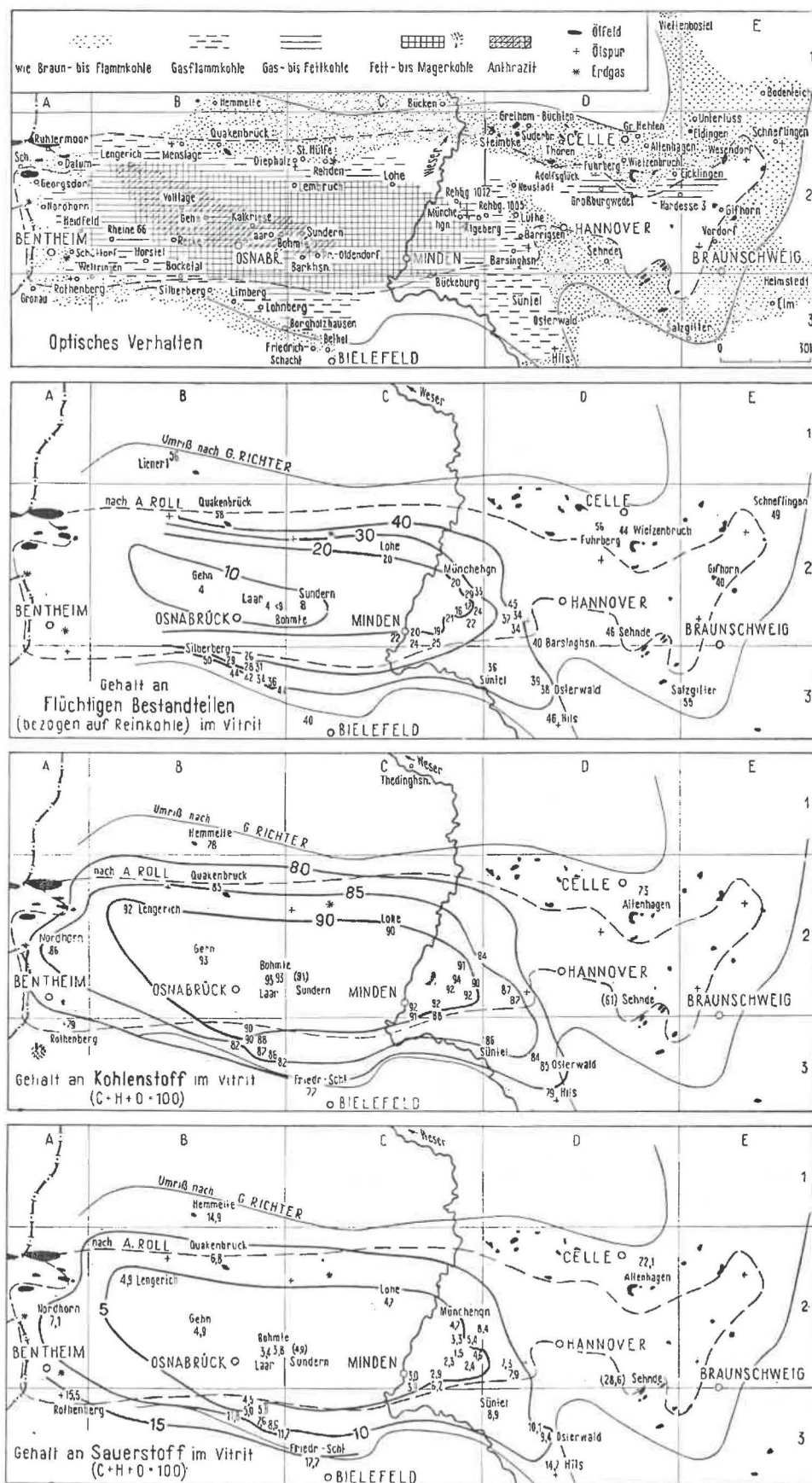


Fig. 11. — Cartes des stades d'évolution du bassin Wealdien de la Basse-Saxe, réalisées suivant divers critères de l'évolution (M. et R. Teichmüller, 1952, Service Géologique, Krefeld).

tées comme les résultats de la discussion serrée des trois groupes de faits précédents.

Précisons le mode de représentation géométrique adopté par Gillet : il emploie un diagramme en triangle rectangle où les côtés de l'angle droit de sommet O, sont de longueurs très différentes (fig. 9 et 10) rapport des longueurs :

$$\frac{\text{côté } \overline{O-H}}{\text{côté } \overline{O-C}} = 10$$

Dans ces conditions : un des côtés — horizontal — de l'angle droit, sert d'axe des abscisses, donnant le pourcentage de carbone à partir du sommet et origine O. Ce point d'origine représente de l'oxygène pur; le sommet C représente 100 % de carbone : le graphite pur; l'autre côté de l'angle droit vertical est un axe des ordonnées (rectangulaires) pour les pourcentages d'hydrogène à une échelle décuple de l'échelle pour le carbone; le sommet H représente l'hydrogène pur.

[On peut lire directement sur le même diagramme — grâce à des parallèles à l'hypothénuse, les teneurs en oxygène, mais de telles lectures directes sont ici sans intérêt : on peut tirer immédiatement 0 % de la différence

$$0 = 100 - (C + H).]$$

A Heerlen (mai 1955), Gillet présenta la discussion relative à des points nouveaux portés sur son diagramme et tirés de deux publications : Teichmüller, de Crefeld (Allemagne); Dumoutet et Chauvin : Cerchar à Verneuil (France).

Le travail de Teichmüller (communication personnelle de Potonié et Teichmüller) présente les cartes du bassin très particulier de la Basse Saxe (fig. 11) sur lesquelles ont été reportées entre autres (aux endroits où ils ont été prélevés) les teneurs en C et O relatives à des échantillons de combustibles.

Le travail de Dumoutet et Chauvin fournit des analyses élémentaires des *flambants lorrains, gras et secs*.

Les conclusions que Gillet tire de la lecture de la région de son diagramme ainsi complétée, sont les suivantes (fig. 12) :

1) Les lignites les plus jeunes à la périphérie du bassin de la Basse Saxe sont sur le diagramme ce que Gillet appelle des lignites dégradés : de rang beaucoup plus élevé que les Braunkohle tendres de Cologne.

2) Si l'on observe chaque fois à partir d'un point x_1 de la périphérie du bassin, un second point x_2 qui le suit vers le centre du bassin, c'est-à-dire vers son rang de carbonification plus élevé, il est proche d'une droite caractéristique qui passe par le premier point et qui représente par son équation algébrique la réaction suivante :

$$x_2 = x_1 + n(2H - O)$$

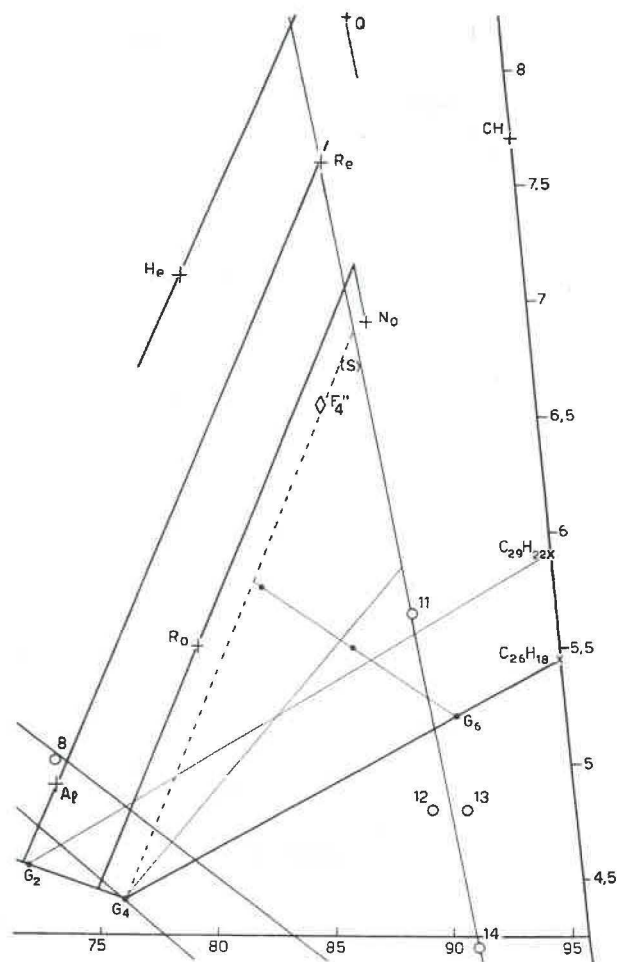


Fig. 12.

où x_1 et x_2 représentent des formules brutes chimiques, où H et O représentent un atome dans la réaction chimique (fig. 12).

Cette réaction se retrouve la même pour chacun des cinq groupes de deux points tirés du diagramme de Teichmüller, sur toute la périphérie du bassin de la Basse-Saxe, c'est-à-dire pour les couples de points suivants : $R_0 \rightarrow N_0$; $A_1 \rightarrow R_e$; $H_e \rightarrow Q$; $Fr \rightarrow B_0$; $(Fr) \rightarrow H_i$.

3) Après cette hydrogénation rapide (avec perte d'oxygène) dont Gillet donne une interprétation — on observe en suivant la « ligne de rang croissant » (vers le centre du bassin) une succession de perte puis de gain, puis à nouveau de perte d'hydrogène, tandis que se poursuivent la dés-oxygénation et certaines dégradations par pertes de carbone : chute des rendements en matières volatiles (fig. 14).

Sur le diagramme de la figure 14, ce jeu compliqué apparaît nettement et se reproduit par deux séries indépendantes. Il forme un ensemble frappant de lignes qui sautent aux yeux. Les travaux d'approche pour l'interprétation détaillée ne sont qu'à leur début. Mais Gillet estime qu'il s'ouvre ici une voie large et prometteuse vers une meilleure compréhension de la diagenèse des houilles. Il fait appel aux analystes spécialistes pour qu'ils

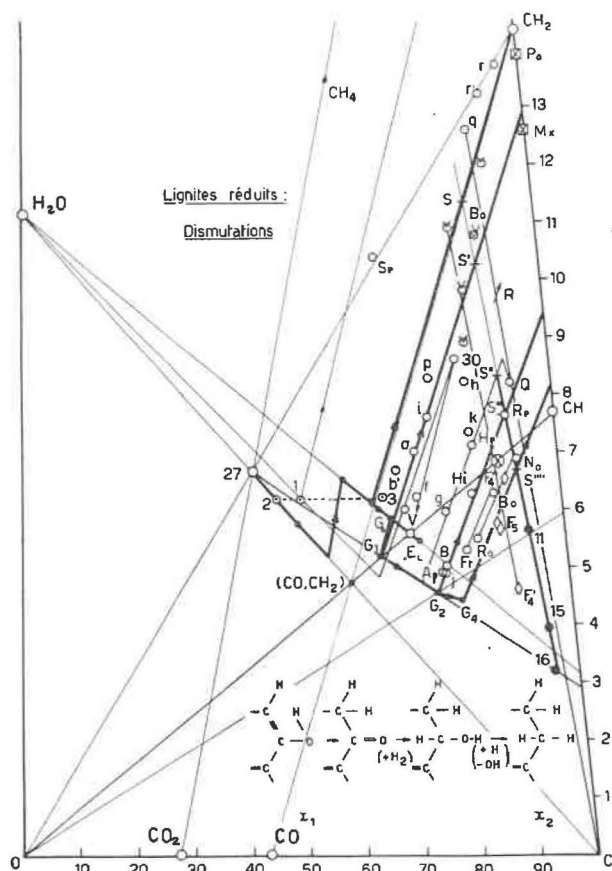


Fig. 13.

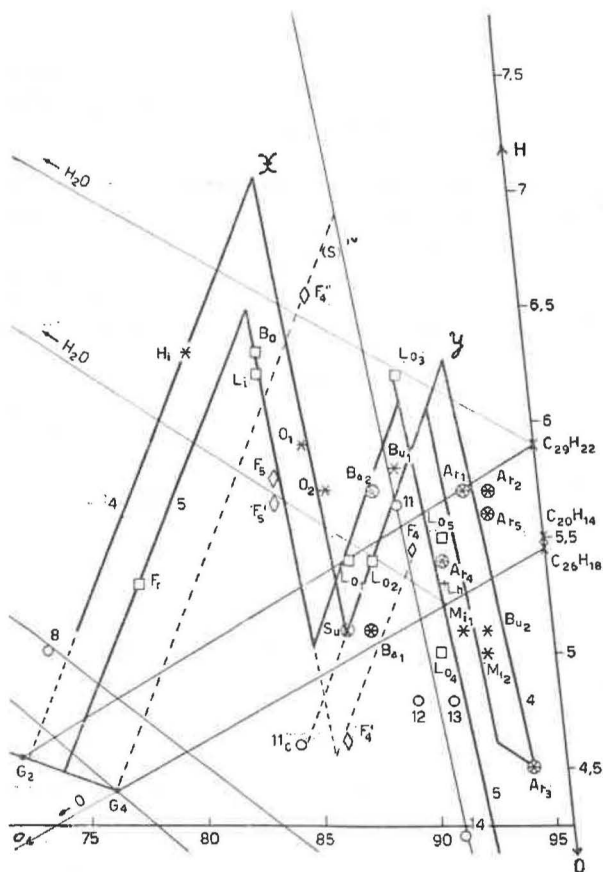


Fig. 14.

lui fournissent des séries d'analyses élémentaires sur des échantillons qui se succèdent de même régulièrement dans un même gisement en fonction de la série stratigraphique et qui définiraient ainsi une « loi de Hilt pour les compositions élémentaires ».

4) La succession des points représentant les *flambants secs lorrains* se groupe autour d'une droite de pente définie, partant d'un point G_4 repéré naguère par Gillet (fig. 15).

Cette ligne des flambants secs fait un angle α avec la droite qui, partant de G_4 , représente une perte pure et simple d'oxygène à partir de la substance du point G_4 .

La droite qui fait avec la précédente un angle 2α a la même pente que celles qui caractérisent la diagénèse des charbons ligniteux de la Basse Saxe; elle représenterait la diagénèse des flambants gras les plus hydrogénés (exemples, points F''_4 , F'_5 , F''_5) (fig. 13).

D'autre part, la ligne des flambants secs peut s'interpréter comme indiquant une filiation de ces derniers avec les flambants gras du type F''_4 par perte d'une molécule d'eau par motif monomère en C_{29} . Cette perte d'une molécule d'eau est interprétée par Gillet comme le signe de condensations polymérisantes particulières auxquelles les flambants « secs » doivent l'infusibilité, indiquée par le qualificatif « sec ».

L'auteur précise cette dernière interprétation par des formules de structures indiquant les condensations probables avec perte d'eau.

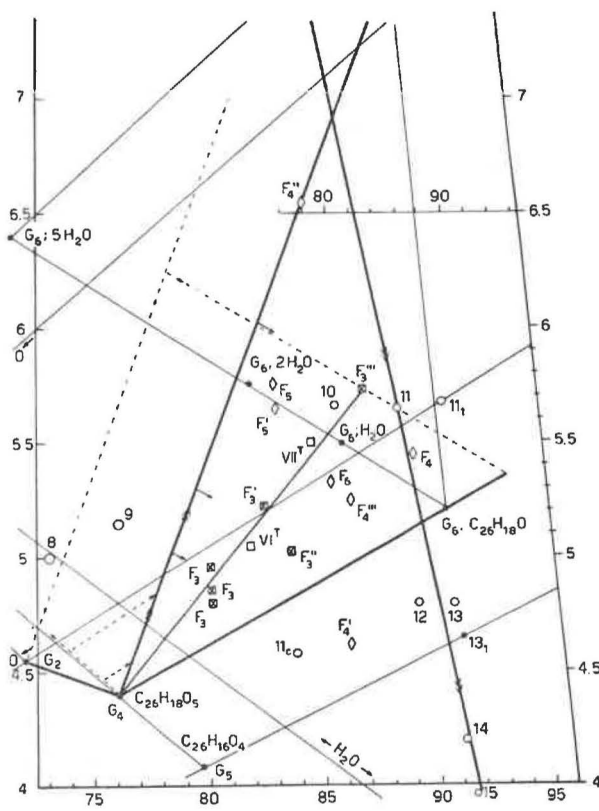


Fig. 15.

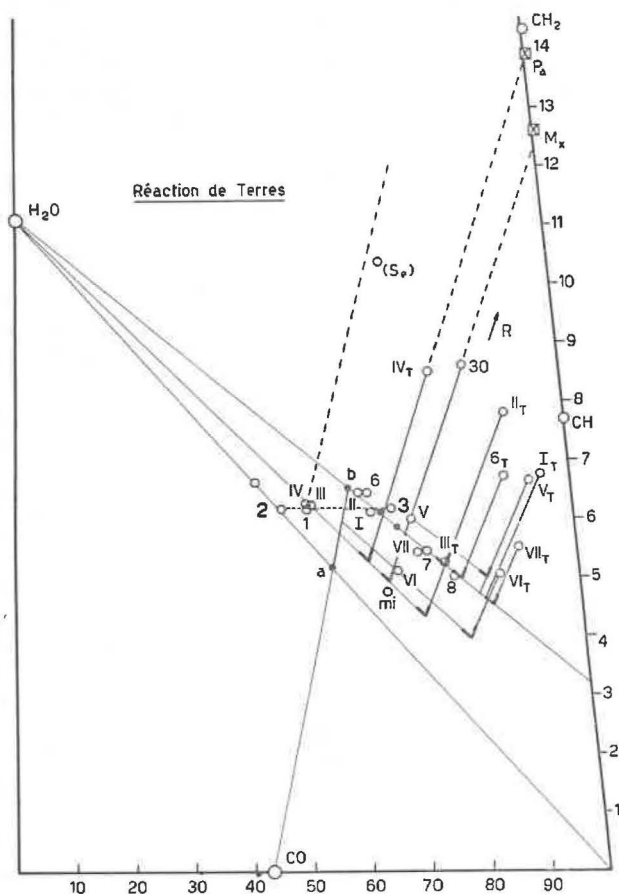


Fig. 16a.

5) Si l'on se reporte à la région des tourbes et lignites, Gillet montre que les points représentant les « Schwelkohle » — lignites réduits — s'alignent entre deux droites rapprochées dont l'équation indique la même réaction : $x_2 = x_1 + n(2H - O)$ (fig. 13).

Cette *hydrogénation désoxygénante* apparaît donc comme une propriété chimique générale dans la famille des « humines ». Gillet l'attribue à une dismutation chimique qui produit cette fraction réduite aux dépens d'une fraction oxydée (en acides humiques ou CO_2 etc.) éliminés à la longue par les eaux.

6) Si l'on prolonge la bande étroite qui suit les « Schwelkohle », elle englobe tous les Bogheads décrits dans la littérature et elle découpe sur l'axe

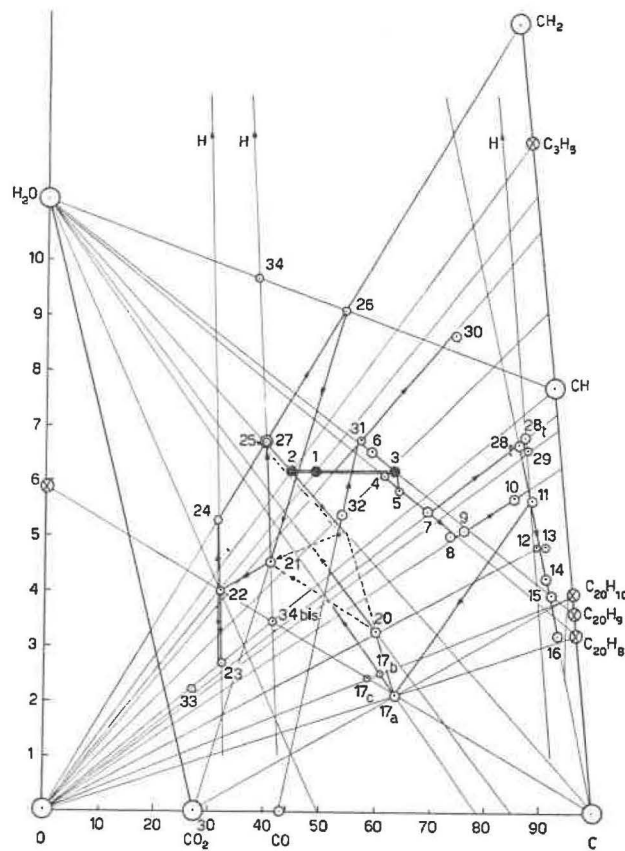


Fig. 16b.

H-C un segment de droite où se situent les points représentant les compositions élémentaires globales de presque tous les pétroles.

Sur la base de ces dernières observations (5 et 6) Gillet propose une extrapolation et une anticipation également hardies :

a) il serait possible qu'une partie au moins des pétroles provienne de dismutations dans les tourbes et prélégnites (en relation avec les fermentations sapropéliques anaérobies) (fig. 13) ;

b) on peut prévoir qu'il sera possible de produire du pétrole directement à partir de la tourbe gorgée d'eau et sans employer d'hydrogène (voir les résultats de Terrès, Brennstoff-Chemie 1952, p. 1 ; voir A. Gillet et J. Urlings : Chimie et Industrie 69, 1953, 252) (fig. 16).

CONSIDERATIONS SUR LES PHENOMENES QUI SE PRODUISENT LORS DE LA CARBONISATION DE LA HOUILLE

par D. W. van KREVELEN,

Staatsmijnen in Limburg, Centraal Laboratorium, Geleen.

Au cours des années, des idées divergentes ont été développées pour expliquer l'état plastique de charbons bitumineux pendant leur chauffage : théorie des liants, théorie de la fusion homogène, théorie de la fusion partielle, théorie de la lubri-

fication superficielle et théorie du thermo-bitume.

Cette étude a pour objet de donner une vue générale d'un examen systématique au cours duquel on a cherché à se faire une idée claire du mécanisme et du phénomène chimique concernant

le ramollissement et le dégazage et à donner une interprétation qui décrive le mieux possible quantitativement l'ensemble des observations.

On emploie trois appareils : le plastomètre de Gieseler, le dilatomètre d'Audibert-Arnu et la balance thermique.

L'interprétation de la courbe de dégazage ne présente pas de difficultés particulières : voir les publications, à ce sujet, de MM. van Krevelen, van Heerden, Huntjes et Boyer. Pour obtenir une interprétation exacte des courbes du plastomètre et du dilatomètre, on a cherché un système chimique qui, ayant une composition connue au départ ainsi qu'un processus de réaction connu, donnerait, lors du chauffage, des courbes parfaitement identiques à celles de la houille.

On a trouvé des systèmes de ce genre dans lesquels trois facteurs se révèlent essentiels, à savoir :

- 1) le ramollissement de la masse dans des limites de température déterminées;
- 2) un dégagement gazeux devant se produire entre ces limites;
- 3) une réaction de condensation devant se produire à l'état plastique.

Le mélange suivant (dans le rapport 5 : 1 : 1) se prête parfaitement à un essai-type de ce genre :

- a) une novolaque du type phénol-formaldéhyde, c'est-à-dire un polymère linéaire ayant un point de ramollissement de 65°C environ;
- b) une substance génératrice d'azote, savoir le 2 — 2' azodiisobutyronitrile qui se décompose d'une manière appréciable vers 80°C environ;
- c) l'hexaméthylène-tétramine qui poursuit la condensation de la novolaque en une macromolécule à 3 dimensions.

Entre des limites de température de 65-100°C, cette combinaison présente des courbes caractéristiques analogues à celles de la houille entre 360-430°C.

On suppose que, pour la houille, le ramollissement est dû à une espèce de dépolymérisation qui donne un produit intermédiaire liquide métastable, que le dégagement gazeux est dû à une décomposition par laquelle les structures non aromatiques sont en majeure partie détruites par cracking et que la condensation résulte d'une recombinaison des « clusters » aromatiques restants (éventuellement comme radicaux).

La plasticité de l'ensemble de la masse dépend de la concentration du produit liquide intermé-

diaire métastable (métaplaste), ce dernier servant de plastifiant.

Cette supposition simple se prête à un développement cinétique quantitatif. Les résultats de ces calculs sont surprenants; ils expliquent partiellement de façon quantitative et partiellement de façon qualitative l'ensemble des expériences.

C'est ainsi que l'on a pu interpréter le caractère particulier des charbons gras, l'influence de la vitesse de chauffage sur les courbes caractéristiques, l'effet du préchauffage, le parallélisme extrême entre la plasticité et la vitesse de dégazage, ainsi que des phénomènes analogues.

Le caractère particulier des charbons gras, savoir le fait qu'ils produisent à des vitesses de chauffage normales (par exemple dans un four à coke) du coke bien fondu, s'explique par exemple par le fait que la dimension des « clusters » aromatiques dans le métaplaste est telle que les multiples possibilités de résonance donnent, aux radicaux formés, une certaine stabilité, donc une certaine durabilité à l'état liquide; le degré de houillification étant faible, les « clusters » sont, par contre, assez petits et assez riches en groupements actifs pour présenter une très forte réactivité de sorte que le métaplaste se forme à peine à des concentrations sensibles; pour les anthracites, l'énergie de liaison est telle que dans des conditions normales, elle supprime l'état fluide.

En conclusion, on traitera encore deux questions dont la première cherche à indiquer quelle sera la plasticité de la houille. A cet effet, on utilise un diagramme de viscosité pour des substances vitreuses. Il paraît que la plasticité maximum de la houille est considérablement plus faible que celle de véritables liquides : l'agglomération de particules de charbon est comparable au soudage de morceaux de verre l'un à l'autre, l'individualité des particules restant en grande partie intacte.

La seconde question est relative au fait que le dégazage à des températures plus élevées se heurte toujours à un certain « plafond », c'est-à-dire à une certaine teneur en hydrogène comme état final coïncidant avec une certaine température. La teneur en hydrogène — et en quelque sorte la teneur en composants volatils — est même utilisée comme indicateur de température. Comment faut-il expliquer que l'état final n'est pas le même pour toutes les températures ? Nous pensons que la seule explication satisfaisante doit être recherchée dans le fait que le dégazage dit supplémentaire, qui se base sur une agglomération des « clusters » aromatiques en séparant des groupements CH_3 et des atomes de H, nécessite une énergie d'activation croissante avec l'augmentation du degré de carbonisation.

L'examen dont j'ai parlé a été effectué au Laboratoire Central des Staatsmijnen à Geleen avec la collaboration de MM. H.A.G. Chermin, P.J. Huntjens, H.N.M. Dormans et le Dr A. Schors.

LES ASPECTS MECANQUES DE LA CARBONISATION

par A. F. BOYER.

Cet exposé est une vue d'ensemble des travaux récents du laboratoire de Verneuil (Cerchar) en rapport avec l'amélioration des propriétés mécaniques du coke. Notre connaissance des rapports entre les caractéristiques du charbon et celles du coke a progressé au cours de ces dernières années, et il paraît possible de proposer des formules de pâte à coke qui se déduisent d'une analyse rationnelle des phénomènes de carbonisation. Voici les principaux points évoqués :

I. — On attire l'attention sur la distinction qu'il est absolument nécessaire de faire entre *propriétés mécaniques locales* et *fissuration* du coke. On discute les différentes causes possibles des propriétés locales : agglutination des grains, structure bulleuse, dureté et fragilité des parois des bulles et compatibilité de contraction des constituants.

L'essai dilatométrique paraît plus intéressant que l'essai plastométrique, mais le gonflement qu'il indique est différent du gonflement réel dans le four à coke. Celui-ci ne peut guère être mesuré que par une méthode radiographique.

II. — Etude mécanique des phénomènes de fissuration et de leurs causes.

Le laboratoire de contrôle a maintenant de grandes possibilités en cette matière. Choix rationnel de la température des piédroits; relation entre les phénomènes physico-chimiques fondamentaux de la pyrolyse du charbon, leurs lois cinétiques et la fissuration.

III. — L'observation microscopique en lumière polarisée et l'analyse par rayons X montrent que le coke est un matériau essentiellement hétérogène en ce sens que les grains des différents charbons,

même réduits à 0,1 mm, ne se mélangent pas complètement. Il se produit entre eux des *interactions physico-chimiques*. Ces interactions paraissent résulter de réactions au voisinage de la surface extérieure des grains, et leur importance varie beaucoup suivant l'étendue de la surface de contact entre les différents charbons. Il résulte de ceci que les appareils de laboratoire qui utilisent des granulométries très fines ne donnent pas une image exacte de la carbonisation lorsqu'on étudie des mélanges de charbons très différents.

Les différents cas possibles d'*interactions mécaniques* sont également discutés.

IV. — Application à un cas particulier : cokéfaction d'un mélange binaire de charbon à haute teneur en M.V. et d'un appoint fusible. Influence des caractéristiques des deux charbons et de leurs granulométries sur la qualité mécanique du coke.

Grâce aux trois principes :

— du choix des constituants, de telle sorte que la contraction rapide du premier soit terminée au moment de la resolidification du second;

— de la réduction des surfaces de contact entre les deux constituants en évitant de broyer trop finement les flambants infusibles;

— du choix des granulométries pour faciliter l'enrobage du charbon à resolidification basse par le charbon à resolidification élevée.

Il est possible de préparer des pâtes à 35-38 % de M.V. qui, en cuisson normale, ne présentent pas de fissuration excessive.

Révision nécessaire de la notion d'« amaigrissant ».

LE MECANISME DE LA CARBONISATION DU CHARBON
DANS LA ZONE PLASTIQUE

par D. FITZGERALD,

N. C. B., Central Research Establishment, Cheltenham.

Cet exposé tente d'interpréter les changements de fluidité apparente du charbon qui surviennent au cours de la carbonisation, à l'aide de la cinétique chimique. Pour le développement de la théorie, il est nécessaire de se faire une idée précise de la nature de la matière de départ. Les travaux de van Krevelen (1954) et de Hirsch (1954) ont montré que le charbon peut être considéré comme un polymère. En conséquence, il n'a pas de point de fusion défini, bien qu'il ramollisse dans un certain intervalle de température, comme l'indique un accroissement marquant de sa fluidité. La fluidité apparente du charbon cependant n'est pas uniquement fonction de la température, mais varie également avec le temps, lorsque la température du charbon est maintenue constante. Cette variation de la fluidité apparente avec le

temps constitue la base de la théorie présentée dans le présent exposé.

Le travail expérimental a été exécuté avec un plastomètre de Gieseler. Contrairement à la pratique courante, la température du charbon était maintenue constante après avoir atteint une température prédéterminée, dans la zone plastique; ceci permettait d'éliminer l'influence de la température et de mesurer la variation de fluidité en fonction du temps. Les résultats d'un essai typique reproduits à la figure 17 montrent qu'au début, la fluidité augmente avec le temps; elle passe ensuite par un maximum et finalement décroît à une vitesse telle que le logarithme de la fluidité soit une fonction linéaire du temps.

Pour certains charbons, le temps qui s'écoule avant l'obtention de la fluidité maximum peut

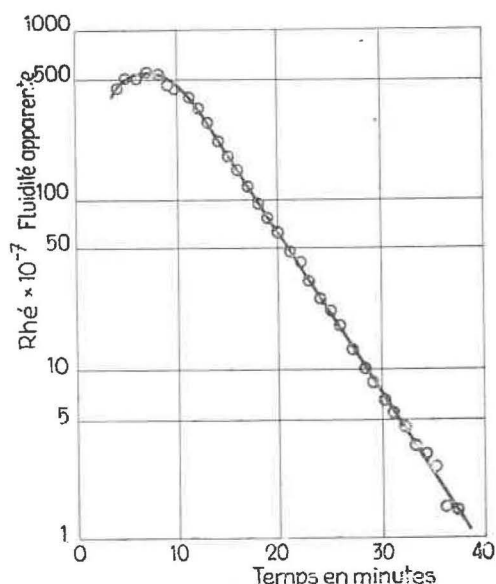


Fig. 17. — Variation du logarithme de la fluidité apparente du charbon en fonction du temps.

atteindre 20 minutes. Ceci laisse supposer que l'accroissement initial de la fluidité est dû, non à la fusion, mais à une décomposition chimique du charbon en charbon fluide et matières volatiles.

Le déclin de fluidité, qui suit le maximum, est attribué à une seconde réaction chimique dans laquelle la matière fluide est décomposée en un solide (semi-coke) et en matières volatiles. Les deux réactions se déroulent simultanément; si toutes deux sont du premier ordre, la fraction f de matière fluide présente au temps t est donnée par l'équation :

$$f = \frac{k'}{k' - k} \exp(-kt) - \exp(-k't) \quad (1)$$

dans laquelle k' et k sont respectivement les constantes de vitesse de la première et de la seconde réaction.

Dans l'établissement de cette équation, la perte de matières volatiles qui est petite a été supposée négligeable.

On suppose également que la fluidité relative du mélange ϕ est uniquement fonction du rapport x de la quantité de solide à la quantité totale de matière présente. Ce faisant, on néglige l'effet que les bulles, résultant de l'émission des matières volatiles, peuvent avoir sur la fluidité.

Si l'équation qui relie la fluidité relative ϕ et le rapport x est de la forme indiquée par Hawkesley (1954) :

soit

$$\phi = (1 - x)^\lambda$$

on a

$$\frac{d \ln \phi}{dt} = \lambda \frac{d \ln f}{dt} \quad (2)$$

Si $k' > k$, pour des valeurs de t suffisamment grandes l'équation (2) se réduit à :

$$\frac{d \ln \phi}{dt} = -\lambda k \quad (3)$$

Il résulte de l'équation 3) que, pour de grandes valeurs de t , le diagramme obtenu en portant le logarithme de la fluidité relative en fonction du temps devient linéaire, l'inclinaison de cette droite ayant pour valeur $-\lambda k$.

De ce fait, une valeur directement proportionnelle à la constante de vitesse de la seconde réaction (charbon fluide $\rightarrow$ semi-coke) peut être déduite de l'inclinaison du graphique expérimental.

Des mesures réalisées à différentes températures, ont montré que les constantes de vitesse ainsi déterminées satisfont à l'équation d'Arrhénius (fig. 18). Les valeurs obtenues pour l'énergie

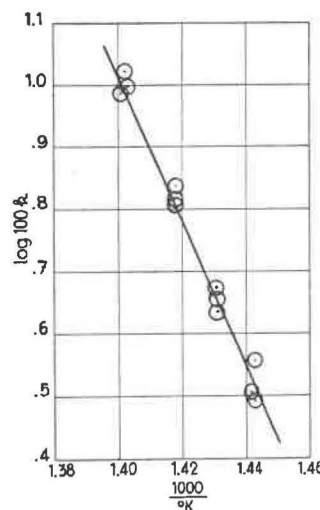


Fig. 18. — Graphique montrant que la variation des constantes de vitesse satisfait à la loi d'Arrhénius.

d'activation étaient, à quelques pour-cents près, de 50 kcal par mole, pour chacun des dix charbons examinés. Ceci indique que le processus de décomposition est le même pour tous les charbons; la valeur élevée de l'énergie d'activation indique que la décomposition est essentiellement une réaction

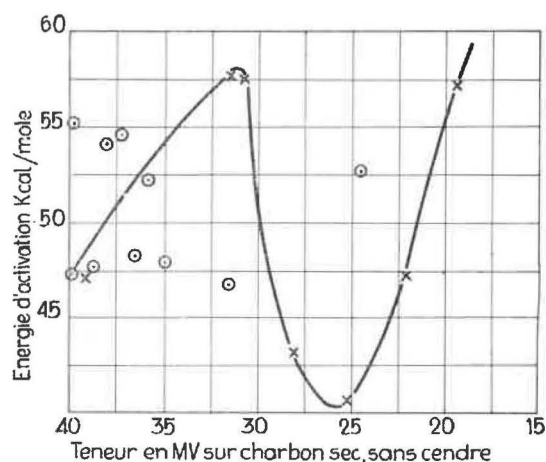


Fig. 19. — Variation de l'énergie d'activation en fonction de la teneur en matières volatiles.

chimique. Les valeurs obtenues sont comparables à celles déterminées par van Krevelen et ses collaborateurs (1951) à partir de mesures de dégagement gazeux. Il trouva cependant que l'énergie d'activation variait avec la teneur en matières volatiles du charbon. Comme on peut le voir à la figure 19, où les deux séries de résultats sont comparées, les résultats actuels ne confirment pas l'observation de van Krevelen.

Pour les charbons examinés, il semble y avoir une assez bonne corrélation entre la constante de vitesse à 420°C et les résultats obtenus à l'essai de chute (shatter index) sur le coke fabriqué à partir de ces charbons, dans des fours à coke industriels. De nouveaux essais sont en cours pour examiner ce point en détail.

Conformément à la théorie développée ici, le mécanisme du processus de carbonisation est le suivant.

Initialement, le charbon est solide. Une augmentation de température amorce un processus de

dépolymérisation dépendant du temps et qui produit des matières volatiles et une matière ayant les propriétés d'un liquide visqueux.

Cette matière fluide est susceptible de se décomposer à la chaleur en produisant un solide (semi-coke) et de nouvelles matières volatiles. Du fait que les deux processus surviennent simultanément, la quantité de matière fluide présente passe par un maximum; en conséquence, la fluidité du charbon passe également par un maximum.

La diminution de fluidité qui suit le maximum est due à la formation d'un matériau solide (semi-coke) à partir de la matière fluide.

REFERENCES

- [1] Hawkesley, P.G., 1954, Brit. J. Appl. Phys. 5, (Suppl. 5) S 1.
- [2] Hirsch, P.B., 1954, Proc. Roy. Soc. A 226, 143.
- [3] van Krevelen, D.W., 1954, Brennst. Chem., 35, 253.
- [4] van Krevelen, D.W., Van Heerden, C., Huntjens, F.S., 1951, Fuel 30, 253.

RESULTATS DE LA MICROSCOPIE DU COKE EFFECTUEE A L'AIDE DES METHODES D'EXAMEN LES PLUS DIVERSES

par M. Th. MACKOWSKI,

Steinkohlenbergbauverein, Essen.

Les efforts des cokiers et des haut fournistes pour apprécier le mieux possible la qualité du coke produit ou utilisé ont abouti, dans la technique et dans la science, à la mise au point d'un grand nombre d'essais, parmi lesquels il faut compter surtout, ces tous derniers temps, l'examen microscopique de la structure du coke.

Les recherches ayant pour but de faciliter, par des examens microscopiques, la compréhension des propriétés découvertes par la technique, principalement les différences de solidité, ont commencé en Allemagne vers 1936. E. Hoffmann et F.L. Kühlwein ont alors, pour la première fois, mis au point une méthode de description quantitative de la configuration du coke par la mesure des pores et des parois cellulaires du coke et leur classement en cinq catégories de grandeurs.

Des travaux exécutés pendant plusieurs années avec cette méthode ont montré qu'il n'y a pas de rapports bien déterminés entre la porosité, la compacité, la structure cellulaire ou bulleuse d'une part et les caractéristiques de la résistance, telles que la résistance au trommel et à l'abrasion, sauf dans le cas de coques mixtes spéciaux.

Ce dernier cas peut s'expliquer sans doute de deux façons différentes.

Tout d'abord, le coke mixte doit être fondamentalement plus homogène que le coke des charbons habituels; ensuite, comme les travaux de Scadeczky-Kardoss l'ont montré, la solidité de la substance des parois cellulaires et de la structure générale du coke ne dépend pas directement de la solidité des parois cellulaires ni du rapport entre les parois et les pores.

En partant du fait que l'on ne s'intéresse plus seulement à l'homogénéité du coke dans ses rapports avec la solidité, mais qu'on lui prête une attention plus générale, on a entrepris au microscope une série de recherches pour découvrir des paramètres de l'homogénéité ou de l'hétérogénéité du coke.

Par hétérogénéité, on entend, en premier lieu, des groupements de grains non fondus ou faiblement ramollis tels que, par exemple, des grains de charbons semi-bitumineux de charbons maigres, de fusite ou de charbons argileux, dont le diamètre est supérieur à 1 mm.

On s'est particulièrement attaché au problème très intéressant de l'influence de la dureté sur la qualité du coke.

Cette étude particulière a montré que la dureté, même lorsqu'elle est répartie en grains relativement gros dans la pâte à coke, ne produit qu'exceptionnellement dans ce cas des endroits marqués de moindre résistance.

Une méthode d'examen récemment mise au point a permis d'obtenir des indications numériques sur la quantité de substance non fondue ou peu fondue dans le coke. Ces données permettent, semble-t-il, de prévoir, au moins partiellement, non seulement les variations de résistance, mais aussi les différentes possibilités d'emploi du coke par exemple, dans les hauts fourneaux. Comme cette quantité de substance non fondue est divisée en trois grosseurs de grains ou davantage, il se produit des rapports intéressants dans la composition granulométrique de la pâte à coke suivant les espèces de charbon, ce qui pourrait permettre

de tirer quelques conclusions sur le rapport entre les espèces de charbons qui ne se cokéfient pas et celles qui se cokéfient mal lors de la cokéfaction. Outre cet examen de la quantité de substance non fondue dans les différentes espèces de coke, on s'est efforcé ensuite de trouver un rapport entre celle-ci et l'état crevassé du coke puisque c'est justement aux composants non fondus des charbons semi-bitumineux et des charbons maigres dans le coke qu'on attribue souvent la cause d'un état crevassé prononcé. Ces travaux sont seulement en cours de développement. Cependant, la résistance du coke soumis aux efforts mécaniques ou thermiques n'est pas le seul point de vue auquel on puisse examiner l'homogénéité du coke. Il est généralement connu que, tant dans les hauts fourneaux que dans les cubilots, la réactivité du coke a une certaine importance pratique. La possibilité de déterminer exactement la réactivité du coke en présence de CO_2 sera traitée par Dahme. Le point essentiel consiste donc ici en ce que, en déterminant les constantes de la vitesse de réaction et de l'énergie d'activation, on trouve, comme dans la plupart des examens chimiques ou chimico-physiques, une valeur moyenne qui ne sera représentative du comportement réactionnel dans une grande entreprise technique que si l'ensemble du coke a la même réactivité et non pas si le coke renferme l'une à côté de l'autre, des parties à bonne et à mauvaise réactivité.

Il semble que l'examen du coke en lumière polarisée soit un moyen pratique pour expliquer les relations entre l'homogénéité d'un coke et sa réactivité. Il est généralement connu que le coke provenant de charbon à haute teneur en matières volatiles, par exemple de charbon flambant, est plus réactif que, par exemple, le coke de charbons gras et de charbons semi-bitumineux. En lumière polarisée, ces espèces de coke se différencient en ce que le coke de charbons flambants est généralement isotrope, tandis que presque toutes les autres espèces de coke se caractérisent par une anisotropie plus ou moins prononcée. En partant de cette observation, on détermine au microscope le quotient entre les parties isotropes et anisotropes du coke et on met ce quotient en rapport avec la réactivité du coke. Les premiers résultats obtenus avec des cokes de provenances différentes laissent supposer que cette méthode permettra non seulement d'expliquer les réactivités différentes de plusieurs espèces de cokes homogènes, mais également de donner des indications sur la régularité ou l'irrégularité de la combustion au four. Les examens microscopiques donnent ainsi tout leur sens aux examens physico-chimiques qu'ils complètent.

Dans la mesure de la réactivité du coke, outre la différence de composition chimique non mesurable par voie microscopique, on utilise un autre paramètre qui est la grandeur de la surface réagissante. Dans ce problème, il faut distinguer plusieurs surfaces :

- 1) la surface extérieure du morceau de coke;
- 2) la surface des pores du coke;
- 3) le système submicroscopique des pores.

Pour la détermination de la surface extérieure, on dispose, grâce aux recherches de Hoffmeister et

Tietze, de la sphère d'Ulbrich. La surface microscopique, reprise sous 3), peut être déterminée par l'adsorption de gaz et la chaleur de mouillage. Van Krevelen a récemment démontré que les surfaces intérieures dont les dimensions se trouvent entre 50 et 10 000 Å, se déterminent au mercure sous différentes pressions. Jusqu'à présent, il n'existe pas de méthodes appropriées pour mesurer la surface des pores du coke parce que la porosité et aussi la perméabilité au gaz, obtenues par des méthodes diverses, ne se rapportent pas directement à la grandeur de la surface. Les examens microscopiques permettent de calculer les surfaces des pores du coke et de les classer en cinq (ou plus) catégories de grandeurs différentes. En supposant qu'il s'agit de pores sphériques, ce qui est confirmé par des examens microscopiques, on peut calculer la surface des pores d'après une méthode décrite par Dahme et de Vries suivant laquelle la répartition des pores dans un même plan est ramenée à la répartition des pores et de leurs surfaces dans l'espace. Pour pouvoir donner à ces surfaces la même valeur que les valeurs caractéristiques obtenues pour les surfaces extérieures et les surfaces submicroscopiques du coke, il faut encore prouver que les pores formés au cours de la cokéfaction et reliés entre eux sont ouverts. Cette preuve s'obtient par l'infiltration de résine fluide non polymérisée dans des morceaux de coke de 1, 2 et 3 cm et par une lente polymérisation subséquente de la résine synthétique. En effet, les examens microscopiques montrent que tous les pores sont remplis de résine indépendamment de la direction de coupe du morceau de coke. Seuls, les pores fins de fusite ne sont que partiellement remplis. La détermination de la surface des pores du coke ne s'étend donc pas aux pores de la fusite.

Il va sans dire que les méthodes esquissées ici ne constituent pas toutes les possibilités de la microscopie du coke, mais cette méthode-ci jouit, en ce moment, d'un grand intérêt pratique. D'autres examens encore sont en cours, les uns sur la grandeur de l'anisotropie pour l'établissement de quotients isotropie/anisotropie plus précis, les autres sur l'intensité de l'anisotropie pour la détermination de la température de cokéfaction et d'autres enfin sur la relation entre les propriétés optiques du coke et la marche de la cokéfaction. Enfin, on entreprend encore des examens détaillés des différentes grandeurs des pores, de leur forme et de la constitution de leurs parois. Les expérimentations de Mantel prouvent que les méthodes stéréoscopiques se prêtent bien à cette étude.

En résumé, on peut dire que la microscopie du coke, judicieusement appliquée, constitue un complément important aux essais techniques déjà bien connus, en particulier quand il s'agit d'expliquer les causes des différences de qualité qu'on a trouvées par voie technique. Les examens microscopiques seuls ne permettent pas plus au praticien d'obtenir des résultats satisfaisants que l'examen microscopique seul des charbons pour déterminer leur valeur technologique. La microscopie du coke et du charbon ne peut donner de résultat dans la technique que par une collaboration intime entre le microscopiste, le chimiste, le physicien et le technicien.

LA DEFORMATION PLASTIQUE DU CHARBON A TEMPERATURE AMBIANTE

par J. W. PHILLIPS,

National Coal Board, Central Research Establishment, Cheltenham.

Le charbon est généralement considéré comme un solide cassant, c'est-à-dire une matière qui jusqu'à sa limite de rupture oppose une réaction élastique à la tension appliquée. Le fait que certains charbons se comportent de façon plastique, à température élevée, est évidemment bien connu, mais il est moins connu que le charbon puisse montrer un comportement plastique à température ambiante.

On sait que des déformations plastiques peuvent se produire dans les matériaux cassants, sous certaines conditions. Par exemple, si une matière est soumise simultanément à une forte pression hydrostatique isotropique et à des tensions de rupture anisotropiques, cette matière, dont la rupture se produirait normalement par traction, est maintenue en un bloc par la pression superposée et se rompt finalement par cisaillement.

Les expériences de Bridgman [1] avec des matériaux cassants tels que le sel gemme, le corindon, etc., et dans lesquelles il a réalisé d'importantes déformations plastiques par superposition de pressions hydrostatiques, sont bien connues. Or pendant l'opération de briquetage, le milieu qui entoure une particule de charbon présente la double caractéristique d'une large pression hydrostatique, approximativement égale à la pression utilisée pour le briquetage, superposée à de fortes contraintes locales dues au contact entre particules voisines. Dès lors, une briquette est un système à l'intérieur duquel de grandes déformations plastiques pourraient être produites.

Dans une tentative faite pour observer de telles déformations, Newman [2] aggloméra quelques particules de charbon dans une masse de particules de sel gemme. Ce sel avait été choisi comme étant de dureté à peu près égale à celle du charbon, de telle façon que, d'une part, il ne cède pas complètement et que, d'autre part, il n'écrase pas le charbon. Lorsque le sel fut éliminé par dissolution dans l'eau chaude, des signes manifestes de déformation plastique du charbon furent observés. Des photographies montraient le contraste entre la forme de particules de charbon typiques d'environ 1 mm de diamètre avant briquetage et de particules similaires après briquetage dans le sel gemme respectivement à $10,85$ et à $1,55 \times 10^3$ kg/cm². Avant briquetage, les particules avaient une forme caractéristique des fractures par fragilité; après, on pouvait voir qu'elles contenaient des cavités à parois verticales et de fines cloisons séparant des cavités voisines. Dans une particule, on observa même un trou poinçonné au travers du charbon.

Quelques briquettes furent également confectionnées avec du charbon seul, sans liant, à une pression de $1,55 \times 10^3$ kg/cm², puis ultérieurement désintégrées dans l'alcool éthylique. Cette désintégration se produit avec beaucoup de liqui-

des organiques et semble séparer les particules individuelles de charbon. Des signes évidents de déformation plastique furent observés, même dans les particules les plus grosses, c'est-à-dire de plus de 0,25 mm.

Il est clair que le processus d'agglomération peut produire et produit de fortes déformations plastiques, même dans de grosses particules de charbon; ce type de déformation est observé dans une large proportion des particules de charbon résultant de la désintégration d'une briquette. Les pressions de briquetage nécessaires sont minimales.

Boddy [3] a montré en 1943 que des particules microscopiques (d'environ 10 microns) de charbon et d'autres matériaux fluaient plastiquement lorsqu'elles étaient écrasées entre de grandes surfaces de verre. King et Tabor [4] ont également mis en évidence un fluage plastique dans des matériaux cassants tels que le sel gemme, quand des entailles microscopiques y sont pratiquées, comme dans un essai de dureté à la pyramide. Les pressions nécessaires pour produire le fluage plastique du charbon suivant la technique de Boddy ont été mesurées au « Central Research Establishment » [5] et sont de l'ordre de 2×10^3 kg/cm².

La raison pour laquelle des matériaux normalement cassants peuvent fluer si aisément à l'échelle microscopique n'est pas bien élucidée. Ces faits résultent probablement de l'accroissement de résistance intrinsèque que montrent en général les matériaux, lorsque la grosseur de l'échantillon augmente, et qui est attribué à la dimension et à la distribution des fentes et des cassures internes. Millard, Newman et Philips [6] ont observé cette augmentation de résistance dans le cas des particules de charbon, dans un intervalle de poids de particules allant de 1 à 10^{10} .

Lorsque la résistance à la traction du matériau a suffisamment augmenté, on peut s'attendre à obtenir une rupture par cisaillement, et il en résulte l'apparence d'un fluage plastique.

Il est bon d'insister sur le fait que le comportement plastique du charbon à température ambiante est probablement sans aucun rapport avec le comportement plastique mieux connu, survenant à température élevée et que ce comportement ne constitue aucunement un caractère exceptionnel propre au charbon.

REFERENCES

- [1] Bridgman P.W., « Large Plastic Flow and Fracture », New York, McGraw-Hill 1952.
- [2] Newman, P.C., Brit. Journal Applied Physics (in the press).
- [3] Boddy, R.G.H.B. Fuel, 22, 56, 1943.
- [4] King R.F. and Tabor D. Proc. Roy. Soc. A 223, 225, 1954.
- [5] Knowles B.C. Private communication.
- [6] Millard D.J., Newman, P.C. and Philips J.W. Proc. Phys. Soc. (in the press).

DESCRIPTION DE LA STRUCTURE ULTRA-FINE DE CHARBONS BASEE SUR LEURS PROPRIETES DE TAMISAGE MOLECULAIRE

par R. L. BOND,

British Coal Utilisation Research Association, Leatherhead.

On sait que le charbon contient un vaste réseau de tubes capillaires fins et ultra-fins. Comme le volume du charbon est considérable, la majeure partie de la surface interne se rapporte à ce réseau. Etant donné qu'une plus grande partie de la structure ultra-fine est davantage accessible aux petites molécules qu'aux grandes, on a constaté que le charbon présentait des propriétés de tamisage moléculaire [1]. Cette communication ne se rapporte qu'à la répartition des dimensions des constructions et des tubes capillaires de l'ordre de grandeur d'une molécule, déduite de la chaleur de mouillage, de l'adsorption et des mesures de la densité apparente.

On a constaté que la chaleur de mouillage (chaleur d'immersion) par unité de surface accessible d'un nombre d'adsorbants carbonés différents, pour une gamme étendue de liquides organiques mouillants, de volumes moléculaires, de structure et de nature chimique différents, est peu variable [2, 3]. On a constaté ensuite que la chaleur de mouillage, par unité de poids, de matières poreuses [4] et de charbons diminue avec l'augmentation du volume moléculaire des liquides mouillants, montrant que la grandeur de la surface interne accessible diminue quand le volume moléculaire du liquide organique, utilisé pour évaluer la surface, augmente. C'est pourquoi la structure capillaire doit contenir des étranglements qui empêchent le passage des molécules plus grandes au sein de la structure interne. On a ainsi trouvé que les surfaces calculées à partir des isothermes déduites de l'adsorption de vapeur, en utilisant comme adsorbants des corps plus volatils que ceux utilisés pour les déterminations de la chaleur de mouillage, diminuent avec l'augmentation de la dimension moléculaire. Pour plusieurs espèces de charbons, cette diminution de la surface accessible se produit en deux étapes, laissant supposer que la répartition de la grandeur de l'étranglement est bi-module. En utilisant du charbon comme adsorbant, les valeurs critiques du volume moléculaire le plus courant se trouvent être de 50 cc/mol et de 150 cc/mol environ. Ces valeurs des modules sont équivalentes aux dimensions moléculaires de 5 et 8 Å.

Ceci ne suggère pas que les étranglements capillaires ont eux-mêmes un diamètre de 5 ou 8 Å; mais le passage des molécules de cette grandeur sera empêché dans les étranglements dont une dimension au moins n'est pas 2 à 4 fois plus grande. On peut donc admettre que les étranglements ont une distribution bi-module avec des grandeurs de module approximatives qui ne sont pas supérieures à 10-20 et 15-30 Å environ.

La porosité ou le volume libre interne de plusieurs espèces de charbons a été déterminé à partir de mesures du volume spécifique apparent en uti-

lisant de l'hélium et une gamme de liquides organiques analogue à celle employée pour les mesures de mouillage comme liquides dilatométriques. Les volumes spécifiques apparents, autres que ceux déterminés dans l'hélium, doivent être corrigés à cause de l'effet de concentration anormalement élevée de molécules dans les couches adsorbées au voisinage de la surface du solide.

On a découvert que ces volumes spécifiques apparents corrigés de charbons augmentent, quand la dimension moléculaire du liquide mouillant augmente, d'une façon analogue à la diminution d'accessibilité de la surface interne, constatée lors des expériences sur le mouillage et l'adsorption. On a donc trouvé une répartition bi-module du volume interne et les valeurs des modules suivent l'ensemble des dimensions moléculaires critiques de 5 et 8 Å environ. Mais les liquides dilatométriques utilisés, même ceux qui contiennent les plus grosses molécules, ne sont pas exclus de la structure capillaire plus grande dont l'ordre de grandeur des dimensions dépasse celle de la structure ultra-fine.

La structure ultra-fine représente environ 95 % de la surface interne totale mais, dans certains cas, seulement 50-60 % du volume capillaire. Ces résultats sont semblables à ceux de MM. Zwietenberg et van Krevelen [5].

D'un examen des isothermes d'adsorption, on a pu conclure que les passages réservés par les étranglements sont de 2 à 5 fois plus larges que les étranglements eux-mêmes; que les tubes capillaires doivent être plats par nature et s'étendre à deux dimensions; c'est pourquoi ils ne présentent des propriétés d'étranglement que dans la troisième dimension.

On est arrivé à ces conclusions en considérant les volumes de vapeur adsorbés en complétant des couches successives d'adsorbants; le raisonnement peut être mieux suivi en simplifiant le problème considérablement. Si le nombre de molécules adsorbées dans la première et dans la seconde couche est identique, mais que la capacité de la troisième couche est de beaucoup inférieure, il apparaîtrait qu'il existe des canaux qui ne sont capables que de contenir deux couches d'adsorbants. Si ces tubes capillaires sont cylindriques, alors nécessairement et conformément à des considérations géométriques, la capacité de la seconde couche serait de beaucoup plus faible; si, par contre, ils ont la forme d'un orifice à parois planes, quatre couches moléculaires éloignées l'une de l'autre, il serait alors possible que la seconde couche contienne un nombre de molécules aussi grand que celui de la première couche. Des propriétés de ce genre caractérisent les isothermes d'adsorption pour le charbon et ceci suggère que les canaux sont plats. Ensuite, on peut s'attendre à ce que seuls les

étranglements soient plus petits que les tubes capillaires environnants, que le volume de molécules de dimension moléculaire « 2^d » retenu dans une couche unique sera le même que celui retenu dans deux couches d'une autre substance de dimension moléculaire « d ». Ceci n'est pas observé; le volume d'adsorbés de dimension « d » contenu dans deux couches dépasse le volume d'adsorbés de dimension « 2^d » contenu dans une couche unique. Ceci indique nettement que le charbon contient des étranglements qui limitent les passages de nature plate.

On a constaté que la structure capillaire précitée persiste également après la carbonisation du charbon à des températures jusqu'à 600°C. Au-dessus de cette température, l'accessibilité diminue mais la surface — mesurée par l'adsorption de néon, argon et hydrogène à la température ambiante — n'est pas détruite après la carbonisation à 900°C.

Le British Coal Utilisation Research Association a autorisé l'auteur à publier ce travail.

L'ANISOTROPIE OPTIQUE DES COKES APPLICATION AU PROBLEME DES MELANGES

par B. ALPERN,

Cerchar, Verneuil.

L'étude microscopique des cokes en lumière polarisée réfléchie montre que chacune des grandes catégories de charbon fusible donne un coke d'anisotropie optique caractéristique (rotation du plan de polarisation au cours de la réflexion). Nous ne nous proposons pas, pour l'instant, de procéder à l'étude physique et théorique de ce phénomène optique qui est simplement utilisé ici comme moyen de repérage et de classification des cokes.

On distingue ainsi des cokes à parois isotropes et d'autres à parois présentant de petits domaines d'anisotropie. Ces petits domaines ont selon le rang du charbon la forme granulaire (1 micron), grenue (1-10 microns), fibreuse, en bandes.

On a pu établir, pour un gras A Sarrois à 35 % de M.V., qui n'était que partiellement anisotrope, que cette anisotropie était liée au macéral exinite.

L'examen des cokes industriels ayant montré que les divers charbons qui constituent les pâtes à coke ne se mélangeaient pas intimement lors de la carbonisation, ce moyen d'investigation optique fut appliqué à l'étude en laboratoire de mélanges binaires. Les recherches qui ont porté sur des charbons de degré de houillification très différent (18 à 41 % M.V.) sur des semi-cokes et sur des brais, ont permis de constater que :

1) Il se forme des zones de transition, visibles aux frontières séparant les divers grains, d'autant plus importantes que les constituants du mélange

sont plus fusibles. Les cas limites sont constitués :

- d'un côté par un mélange, dont l'un des constituants est du brai (l'autre étant du charbon); les transitions occupent alors la surface quasi totale du produit final;
- de l'autre côté par un mélange dont l'un des constituants est du semi-coke; les transitions sont alors inexistantes.

2) Dans le cas de mélange entre deux charbons fusibles de rang différent, les zones de transition varient pour un même essai de quelques microns à plusieurs dizaines de microns. Lorsque l'un d'eux est anisotrope (du type grenu ou granulaire) et l'autre isotrope, les zones de transition se marquent par une diminution de la taille et de l'éclat des plages élémentaires d'anisotropie.

3) Il semble qu'il s'agisse de phénomènes de dissolution réciproque entre les charbons en contact puisque nous n'avons constaté aucune action des matières volatiles seules.

4) L'agitation mécanique augmente l'interaction entre les grains, tout en s'accompagnant de phénomènes secondaires curieux.

Toutes les observations précédentes s'appuient sur l'examen qualitatif de nombreuses surfaces, mais également sur la mesure quantitative du flux lumineux dû à l'anisotropie, au moyen d'un photomultiplicateur. Par ailleurs, des études menées parallèlement par la méthode des rayons conduisaient sensiblement aux mêmes conclusions.

FACTEURS DE LA GRAPHITISATION DES COKES

par S. DURIF,

Cerchar, Verneuil.

Au cours de la carbonisation d'un charbon, il se développe une organisation des atomes de carbone en des plans d'hexagones qui tendent à prendre la disposition qu'ils occupent dans le graphite. Par diffraction des rayons X au diffractographe Norrelco, on constate l'apparition de raies d'autant plus fines et plus intenses que le produit est mieux

graphitisé. On mesure sur la raie 002 un indice scalaire x/l (rapport de la hauteur de la raie à sa largeur à la mi-hauteur) qui permet une comparaison des produits de carbonisation.

Un certain nombre de facteurs de graphitisation ont ainsi été mis en évidence sur des cokes chauffés à 2 000°C.

a) la vitesse à laquelle on élève la température dans la zone 350°-500°C joue un rôle considérable sur le comportement ultérieur du produit de carbonisation. Un charbon qui n'a pas fondu s'organise sensiblement moins bien qu'il ne le fait normalement. La graphitisation à haute température est d'autant plus poussée que la chauffe a été plus rapide dans la zone plastique;

b) une oxydation, même très faible, inhibe fortement la graphitisation.

c) la pression gazeuse pendant la fusion favorise l'arrangement des atomes de carbone; elle favorise également la fusion;

d) le malaxage pendant la zone plastique augmente la graphitisation d'un charbon homogène tel qu'un gras à courte flamme;

e) parmi les constituants pétrographiques d'un charbon à haute teneur en M.V., c'est l'exinite, constituant le plus fusible, qui graphitise de beaucoup le mieux.

Il semble ressortir que des facteurs physiques ou chimiques intervenant pendant la fusion d'un charbon jouent un rôle déterminant sur ses possibilités d'organisation ultérieures.

NOUVELLES METHODES D'EXAMEN POUR DETERMINER LA REACTIVITE DU COKE PAR RAPPORT AU DIOXYDE DE CARBONE DANS UNE GAMME DE TEMPERATURES COMPRISES ENTRE 1000 ET 1200°C

par A. DAHME,

Steinkohlenbergbauverein, Essen.

La réactivité du coke technique par rapport au CO₂ a été déterminée jusqu'à présent exclusivement à l'aide de méthodes de mesure conventionnelles pour lesquelles il était nécessaire de reproduire strictement les conditions expérimentales afin d'obtenir des résultats comparables. Dans la méthode généralement appliquée en Allemagne et introduite par Koppers, se présente encore une autre difficulté : le résultat obtenu varie suivant la réactivité du coke mesuré et ne permet, par conséquent, ni une véritable comparaison ni un examen de la dépendance des températures. De ce fait, la méthode de Koppers a été modifiée du point de vue expérimental et les déterminations sont effectuées plus exactement.

Dans un lit de coke cylindrique maintenu à température constante et dans lequel du CO₂ est introduit par le bas, l'intensité des courants molaires de CO₂ et de CO subit des fluctuations par suite de la réaction avec le coke. Si, pour cette réaction hétérogène, on admet une évolution suivant le premier ordre, il faut pour l'apparition du CO que la divergence de la densité de courant soit proportionnelle à la surface du carbone dans l'espace de réaction, et proportionnelle à la concentration des molécules de CO₂ dans le volume gazeux. Ceci donne la relation différentielle :

$$\text{div } \xi = k \cdot \frac{1 - \xi}{1 + \xi} \cdot \frac{T_0}{T} \cdot \frac{m}{L} \cdot \frac{O_{sp}}{v_0}$$

Dans laquelle :

$$\xi = \frac{1/2 V_{CO}}{V_{CO_2} + 1/2 V_{CO}}$$

V_{CO} et V_{CO₂} sont les fractions en volume de CO et de CO₂ dans la coupe examinée du lit, T₀ la température absolue ambiante, T la température absolue du lit de coke, m le poids, L la longueur

du lit de coke, v₀ la vitesse du courant de CO₂ avant le lit de coke et O_{sp} la partie de la surface spécifique du coke qui prend part à la réaction. La solution de la relation différentielle donne :

$$k \cdot O_{sp} = K = \frac{v_0}{T_0} \cdot \frac{T}{m} \cdot \eta$$

avec

$$\eta = 2 \cdot \ln \frac{1}{1 - \xi_L} - \xi_L$$

dans laquelle ξ_L est la valeur ξ mesurée pour le gaz de sortie.

Comme la partie réagissante de l'ensemble de la surface interne n'est pas connue, on ne peut pas calculer la constante de vitesse de réaction k par unité de surface, mais bien la grandeur K à l'aide des analyses des gaz de sortie.

On emploie des grains de coke de 1 mm de gros-seur. On a trouvé que la dépendance de la valeur K de la température suit la loi d'Arrhenius. Ceci permet de décrire le comportement réactionnel de coke à grains fins — et, de ce fait, de la masse de coke — dans la gamme de températures considérée par deux valeurs expérimentales : la valeur K à 1100°C et l'énergie d'activation.

Ces paramètres ont été comparés avec d'autres résultats de mesure qui sont utilisés pour caractériser la réactivité ou qu'on présume être en rapport avec celle-ci.

Il n'existe qu'une corrélation lointaine ou pas de corrélation du tout entre, d'une part, la résistance au passage au gaz offerte par une poudre à 300 k_p, et, d'autre part, entre l'abaissement de température en régime isotherme du four pour des prises d'essai de poids constants et pour des vitesses de courant gazeux et des degrés d'usure constants.

Il existe, par contre, une bonne corrélation ($r = 0,77$) entre la constante de vitesse de réaction et la partie isotrope du coke telle qu'elle est relevée par l'examen normal au microscope.