

Deuxième Conférence Internationale sur la Science des Houilles

VALKENBURG (Pays-Bas), 1^{er} au 4 MAI 1957

Compte rendu par INICHAR

INLEIDING

Een eerste conferentie over de bevordering der kennis van de steenkolen ging door te Heerlen, Nederland, in mei 1955. Uitvoerig verslag werd hierover uitgebracht in de « *Annalen der Mijnen van België* » (Sept. 1955, blz. 840-865).

Een tweede dergelijke conferentie werd gehouden te Valkenburg, van 1 tot 4 mei 1957.

De mededelingen waren gegroepeerd in vier afdelingen :

- A. — Chemische onderzoeksmethoden van steenkool.
- B. — Nieuwe fysische onderzoekstechnieken van steenkool
- C. — Fysico-chemische studie van de bestanddelen.
- D. — Basisstudie van de carbonisatie der steenkolen.

Het essentiële van deze mededelingen is hierna weergegeven onder vorm van samenvattingen van de originele teksten der auteurs.

AVANT-PROPOS

Une première Conférence sur le développement des études relatives aux houilles a eu lieu, à Heerlen, aux Pays-Bas, au mois de mai 1955 ; un compte rendu détaillé en a été donné dans les « *Annales des Mines de Belgique* » (1955, septembre, p. 840/865).

Une deuxième Conférence relative aux mêmes questions a été tenue du 1^{er} au 4 mai 1957, à Valkenburg, aux Pays-Bas également.

Les études présentées étaient réparties en quatre sections :

- A. — Méthodes Chimiques d'Etude des Houilles
- B. — Nouvelles Techniques Physiques d'Etude des Houilles
- C. — Etudes Physico-Chimiques des Macéraux
- D. — Etudes de Base de la Carbonisation des Houilles.

Le lecteur des *Annales* trouvera ci-dessous l'essentiel de ces travaux, sous forme de résumés établis d'après les textes originaux des auteurs.

A. — Méthodes chimiques d'étude des houilles

RESULTATS RECENTS DANS LA RECHERCHE SUR LES HOUILLES

par W. FUCHS.

Aix-la-Chapelle.

La détermination directe de l'oxygène, l'étude de la nature des fonctions oxygénées, l'oxydation partielle, avec récupération chromatographique des produits d'oxydation, sont autant de sujets de recherches fondamentales.

L'oxygène se présente dans les houilles sous forme de fonctions carboxyle, hydroxyle, carbonyle, sous forme de liaisons éther ou de combinaisons

hétérocycliques. Les effets de l'hydrolyse et la tautomérie cétone-alcool permettent des transitions d'une fonction à l'autre sans modification de la teneur en oxygène.

Dans les lignites, l'étude qualitative et quantitative des fonctions carboxyle et hydroxyle phénolique peut être faite par de nombreuses réactions.

TABLEAU I.

Réactions des groupements OH et COOH des acides humiques.

1	Hum (OH) _x (COOH) _y	+ yCH ₃ OH	→	Hum (OH) _x (COOCH ₃) _y	+ yH ₂ O
2	Hum (OH) _x (COOCH ₃) _y	+ xCH ₂ N ₂	→	Hum (OCH ₃) _x (COOCH ₃) _y	+ xN ₂
3	Hum (OCH ₃) _x (COOCH ₃) _y	+ yKOH	→	Hum (OCH ₃) _x (COOK) _y	+ yCH ₃ OH
4	Hum (OCH ₃) _x (COOCH ₃) _y	+ (x + y)HI	→	Hum (OH) _x (COOH) _y	+ (x + y)CH ₃ I
5	Hum (OH) _x (COOH) _y	+ y/2 Ca(CH ₃ COO) ₂	⇌	Hum (OH) _x (COO Ca/2) _y	+ yCH ₃ COOH
6	Hum (OH) _x (COOH) _y	+ (x + y)KOH _{alc}	→	Hum (OK) _x (COOK) _y	+ (x + y)H ₂ O
7	Hum (OK) _x (COOK) _y	+ xCO ₂ + xH ₂ O	→	Hum (OH) _x (COOK) _y	+ xKHCO ₃

Ce sont des réactions de méthylation partielle ou complète, des réactions d'hydrolyse partielle ou complète de produits méthoxylés, des réactions de décomposition de l'acétate de calcium, la formation de sels et la décomposition de phénolates.

L'auteur examine plus spécialement les réactions 5, 6 et 7. Il montre que la décomposition de l'acétate de calcium par les acides humiques donne le nombre exact de groupements carboxyles initiale-

ment présents. Le groupe de réactions 6 et 7 appliquées conjointement permettent de déterminer et la teneur en hydroxyle et celle en carboxyle. Toutefois par suite de réactions secondaires, la teneur en carboxyle trouvée est trop élevée; l'auteur incrimine la formation de nouveaux carboxyles par rupture hydrolytique principalement de groupements carbonyles.

Dans les charbons bitumineux les moins évolués, quelques groupements carboxyles se présentent.

TABLEAU II.

Fonctions oxygénées de charbons de faible rang.

Charbon	O total %	COOH %	OH %	OCH ₃ %	O résiduel %
Aix	20,2	1,0	8,0	2,3	10,2
Steyeregg-Wiess	27,3	1,3	6,7	4,4	17,7
Loewenberg	23,3	0,8	1,0	6,4	18,5

Dans des charbons bitumineux de rang seulement légèrement plus élevé, les groupements carboxyles disparaissent pratiquement et les groupements

carbonyle et hydroxyle n'entrent en ligne de compte que pour une partie de la teneur totale en oxygène.

L'oxydation de charbons bitumineux peut être

faite par un court traitement à l'acide nitrique. Le désavantage de la méthode est l'introduction d'azote dans le charbon.

TABLEAU III.

Composition élémentaire d'un charbon bitumineux de la Ruhr et de son produit de décomposition.

	Charbon	Charbon oxydé
C	83,9 %	61,1 %
H	5,1	3,4
O		26,7
N		6,3

L'oxydation provoque la formation de groupements carboxyle et hydroxyle. De la valeur du rapport $\frac{-COOH}{-OH}$ l'auteur tire la conclusion que

les groupements carboxyles proviennent, en majeure partie, de la rupture de liaisons cétoniques. La fixation d'une partie de l'azote nitrique a été expliquée par la présence de groupements CH_2-CO dans les charbons. L'auteur confirme la présence de cette liaison par des considérations thermodynamiques et cinétiques sur la décomposition de l'acétate de calcium par les acides humiques.

L'action prolongée des agents d'oxydation sur les lignites et les charbons bitumineux provoque la rupture en fragments de faibles dimensions.

Par contre, le traitement ménagé par l'eau oxygénée permet de suivre les premières étapes de l'oxy-

dation. L'étude des résidus de l'oxydation incomplète peut fournir d'importantes indications sur la structure de la houille.

L'auteur a mis en évidence l'intervention catalytique des matières minérales dans l'oxydation par l'eau oxygénée.

L'étude poussée de l'oxydation implique l'isolement des divers produits de dégradation. Pour les acides, l'auteur a utilisé la méthode chromatographique liquide-liquide. Il opère avec une colonne de 5 mètres, chargée de silica gel; l'élution se fait par divers mélanges chloroforme-butanol. Dans le cas de lignites, les chromatogrammes (fig. 1) montrent la présence de quelque 70 acides. Les chromatogrammes relatifs aux produits d'oxydation de la lignine, des lignites et des charbons bitumineux se montrent essentiellement semblables.

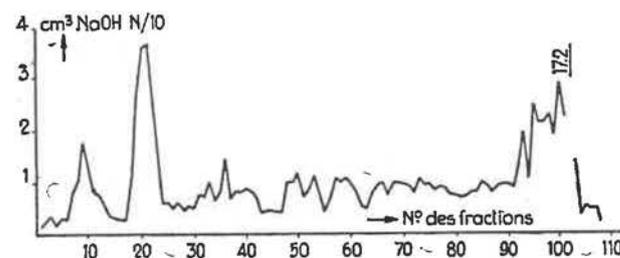
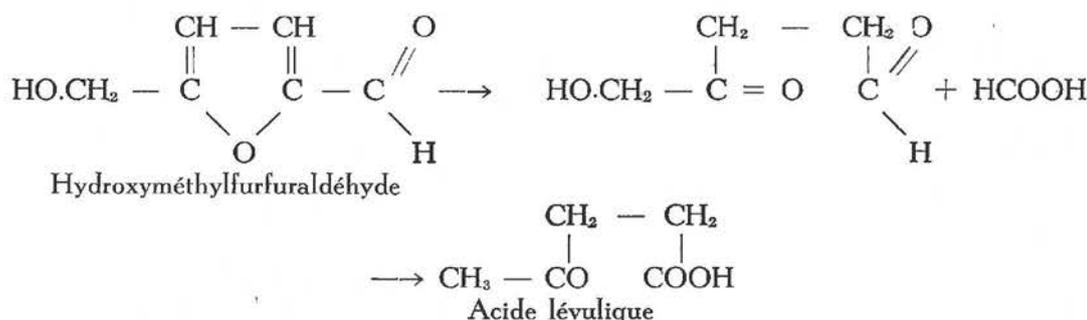


Fig. 1. — Chromatogramme d'un lignite oxydé avec H_2O_2 à 5 %.

Certains acides ont été identifiés, dont l'acide lévulique, qui peut dériver de l'hydroxyméthylfurfuraldéhyde.



L'acide lévulique peut ultérieurement se rompre pour donner de l'acide succinique.

L'acide vératrique a également été isolé.

LA CONSTITUTION DE LA HOUILLE D'APRES DES ESSAIS D'OXYDATION

par O. GROSSINSKY et B. JUETTNER

Gesellschaft für Kohlentechnik m. b. H., Dortmund-Eving.

Les auteurs traitent d'abord de la «préoxydation» des houilles, réalisée par l'oxygène de l'air à des températures relativement basses (< 250°).

Les figures 2, 3 et 4 montrent le comportement de trois types de houilles de rangs différents. L'abscisse des diagrammes donne la durée d'oxydation des

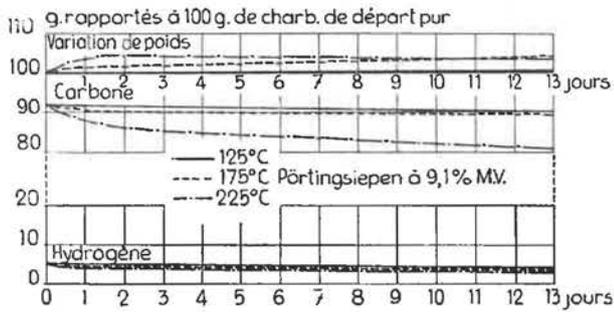


Fig. 2. — Préoxydation du charbon Pörtingsiepen à différentes températures et durées de réaction.

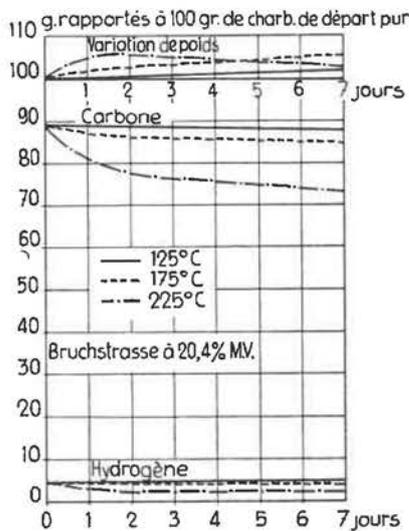


Fig. 3. — Préoxydation du charbon Bruchstrasse à différentes températures et durées de réaction.

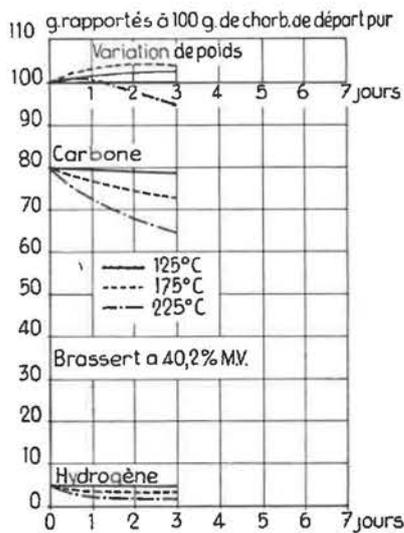


Fig. 4. — Préoxydation du charbon Brassert à différentes températures et durées de réaction.

houilles broyées ; en ordonnée ont été portées les variations de poids et les réductions des teneurs en C et H rapportées pour différentes températures à 100 g de charbon pur pris au départ. Les diagrammes montrent que, même à la température modé-

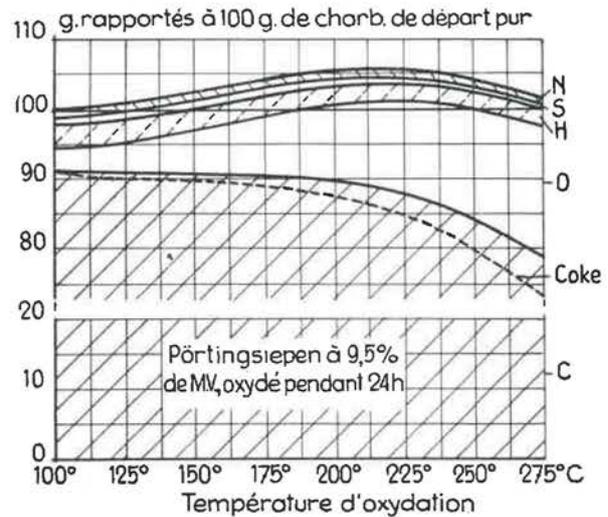


Fig. 5. — Composition élémentaire et rendement en coke du charbon Pörtingsiepen préoxydé.

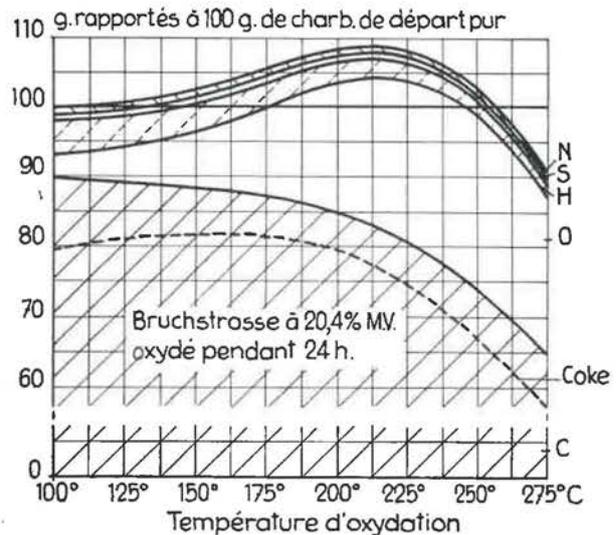


Fig. 6. — Composition élémentaire et rendement en coke du charbon Bruchstrasse préoxydé.

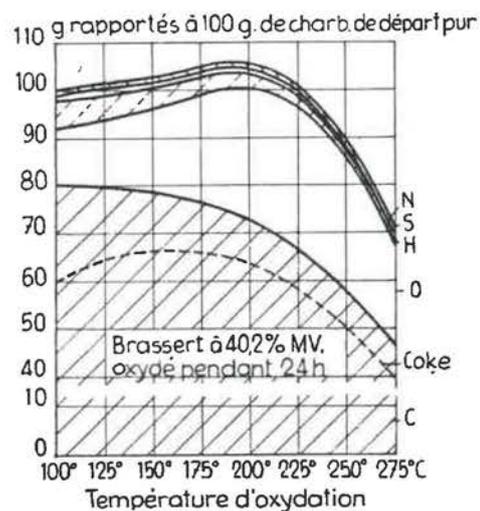


Fig. 7. — Composition élémentaire et rendement en coke du charbon Brassert préoxydé.

rée de 125°, un maximum de gain de poids par fixation d'oxygène se manifeste au bout d'un certain temps. Aux trois températures, se manifeste une réduction des teneurs en carbone et hydrogène ; cette réduction est d'autant plus sensible que le charbon est plus jeune.

Pour les trois mêmes charbons, l'influence de la température de préoxydation est mise en évidence aux diagrammes des figures 5, 6 et 7. Les combustibles traités pendant 24 h, à des températures s'échelonnant entre 100 et 275°, montrent un maximum de gain de poids vers 200°. Au delà, se manifestent des pertes de poids. A la température de 200°, les charbons jeunes présentent un maximum de la teneur en O de l'ordre de 25 % et plus. Les teneurs en soufre et en azote varient très peu alors que les teneurs en hydrogène se réduisent fortement, surtout à partir de 150°.

Les auteurs signalent que le rendement en coke d'un charbon jeune préoxydé à 175° augmente de 10 % (fig. 7) ; ils en concluent que, pendant la préoxydation, les bitumes de départ se modifient de façon à se transformer à la carbonisation, en coke de poids moléculaire élevé.

Entre autres propriétés des houilles préoxydées, les auteurs signalent l'adsorption d'eau, d'iode, de benzène

Ex. : 7 g de benzène sont adsorbés par 100 g de produit oxydé obtenu à 275° à partir d'un charbon à gaz Hugo I. L'adsorption de benzène prouve qu'un grand nombre de pores ont été élargis jusqu'à 10 Å au moins.

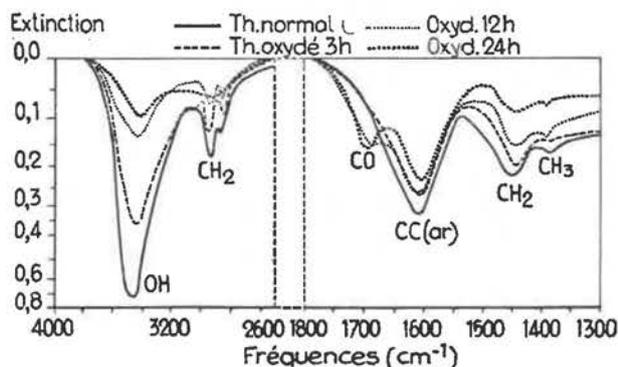


Fig. 8. — Spectres infrarouges de charbons préoxydés à 250°.

L'étude spectrale en lumière infrarouge (fig. 8) fournit l'interprétation de la préoxydation. Au fur et à mesure que se poursuit la préoxydation réalisée à 250°, pratiquement tous les groupements — CH₂ — du charbon de départ disparaissent. En même temps que se réduisent les absorptions de vibration CH₂, aux fréquences de 2900 et 1450 cm⁻¹, la bande CO vers 1700 cm⁻¹ devient de plus en plus intense. Bien que la solubilité des produits préoxydés dans

la soude prouve la présence de groupements carboxyles, ceux-ci ne se manifestent pas sur les spectres.

L'oxygène fixé à la préoxydation de charbons très bitumineux se présente sous forme d'environ 45 % de groupements carboxyliques, 4 % de groupements hydroxyles et le reste sous forme de groupements carbonyle et éther.

La solubilité maximum dans les alcalis des acides humiques régénérés formés par préoxydation est obtenue à une température d'oxydation de ± 225° ; à température plus élevée, s'observe de plus en plus la gazéification du carbone sous forme de CO₂ et CO.

Les auteurs étudient ensuite l'oxydation des houilles à chaud par l'acide nitrique dilué. Le traitement se fait le plus avantageusement sur des houilles préoxydées pendant 24 h vers 250° (fig. 9, 10, 11).

En dehors de produits gazeux combustibles, l'opération donne de faibles quantités d'acides aliphatiques mono et bicarboxylés, ainsi que des acides benzène carboniques de toute nature, du trinitrophénol et de nombreux produits aromatiques à plusieurs noyaux, carboxylés et autres. La décarboxylation des acides organiques insolubles dans l'acide nitrique donne du benzène et ses produits alkylés, ainsi que des produits aromatiques à deux ou trois noyaux et dans une certaine mesure des composés hétérocycliques tels que l'oxyde de dyphénylène, le carbazole...

Dans le cas de charbons préoxydés, le traitement à l'acide nitrique donne généralement des rendements plus élevés en acides benzène carboniques de faible poids moléculaire, des acides benzène tri et tétracarboxiques surtout. Il en est de même du rendement en acide picrique.

L'acide méllitique observé doit, selon toute probabilité, dériver d'une configuration du genre coronène ; l'acide benzène pentacarboxique se produit sans doute par décarboxylation de l'acide méllitique.

La préoxydation modifie des charbons plus évolués tels que les charbons gras et les charbons à gaz de façon qu'au traitement à l'acide nitrique ils se comportent comme des charbons jeunes. Ce fait semble indiquer que la transformation des charbons à gaz flambants en charbons à gaz et en charbons gras se ferait comme suit. A côté des bitumes subsistants et des noyaux de base qui, en fait, donnent le coke, l'évolution ferait apparaître un troisième groupe de substances de poids moléculaire relativement faible, formé par la conjonction de produits aromatiques légers (par ex. des cycles naphthéniques) et intercalation de fragments aliphatiques.

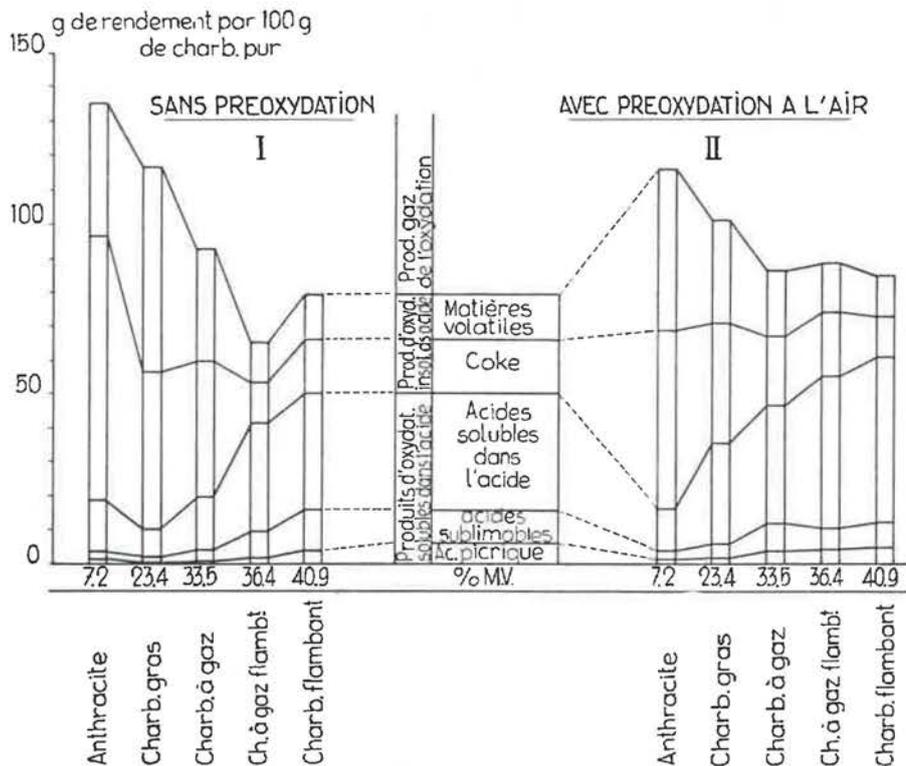


Fig. 9. — Rendements en produits divers, à l'oxydation réalisée à l'aide d'acide nitrique dilué.

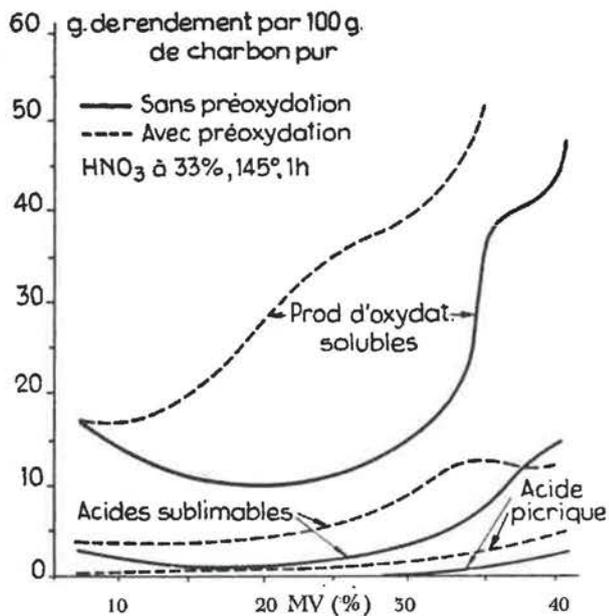


Fig. 10. — Oxydation de charbons de rangs divers par l'acide nitrique dilué.

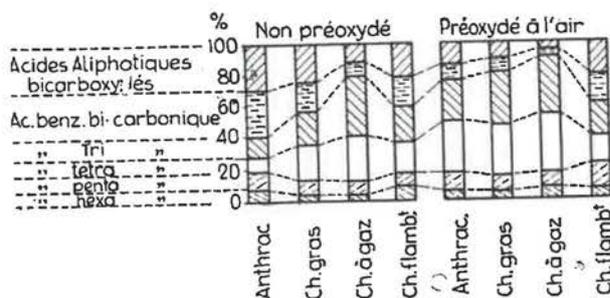


Fig. 11. — Composition du mélange d'acides sublimables.

L'ACTION DE L'IODE ET DE L'HYDROGENE SUR LA HOUILLE, LE BOIS ET LES HYDRATES DE CARBONE

par J. J. Th. M. GEERARDS, D. W. van KREVELEN & H. I. WATERMAN,

Université technologique de Delft.

Les auteurs ont étudié l'action réductrice de l'iode et de l'hydrogène sur la houille et les carbonates à des températures les moins élevées possibles.

Ils montrent qu'un charbon bitumineux de la mine Maurits, charbon à 2 % de cendres et 27,5 % de matières volatiles et 88,9 % de C (sur sec sans cendres), peut, à raison de 30 à 35 % de son poids, être converti en hydrocarbures, en mettant en œuvre des températures de 350 à 400° et en utilisant l'iode comme catalyseur. L'huile hydrocarbonée obtenue ne renferme que très peu d'oxygène et est riche en structures cycliques. L'iode est récupérable par extraction du résidu.

Des essais analogues ont été faits avec de la cellulose, de l'amidon, du sucre et du bois en traitant ces matières premières avec de l'iode ou de l'acide iodhydrique et de l'hydrogène à des températures comprises entre 300 et 325° seulement. Au surplus, des essais ont été faits avec de la lignine préparée à partir de farine de bois, d'après les indications de Klason. Ces substances, additionnées du catalyseur, étaient introduites dans l'autoclave et on chargeait d'hydrogène jusqu'à 200 atm. On chauffait alors jusqu'à la température désirée que l'on maintenait pendant 2 h. L'huile, obtenue par extraction au benzène, et les autres produits étaient analysés.

L'exemple du tableau 4 montre que 75 % du carbone de départ sont convertis en produits liquides.

TABLEAU IV.

Bilan de matières d'un essai avec de la cellulose et solution de HI. Température de réaction 325°.

Matières de départ : cellulose : 100 g ; HI à 67 % : 30 g ; hydrogène : 15 g.						
Produits de réaction :			Analyse C & H			
12 g CO ₂			Résidu		Huile	
17 g gaz			% C = 42,5		% C = 88,0	
70 g eau (couche)			% H = 3,2		% H = 11,5	
37 g huile			% I = 9,0		% O = 0,5	
1,0 g extrait acétonique (I ₂)			% O = 45,3		V gaz = 115 l	
6,0 g résidu						
143,0 g (— 2 g)						
Analyse du gaz : 95 % (vol) de H ₂ ; 2 % (vol) d'hydrocarbures.						
La couche d'eau contient 27 % d'iode.						
Bilan :	C	H	O	I	Reste	Total
Matières de départ	44,4	22,3	58,3	20,0		145,0
Produits de réaction						
CO ₂	3,3		8,7			12
huile	32,5	4,3	0,2			37
eau		5,7	45,4	18,9		70
résidu	2,6	0,2	2,7	0,5		6,0
extrait acétonique				1,0		1,0
gaz	2,6	10,4			4,0	17
Total	41,0	20,6	57,0	20,4	4,0	143,0
% de conversion en huile : $32,5/44,4 \times 100 \% = 73,2 \%$.						

L'iode est récupéré dans une large mesure sous forme d'acide iodhydrique ; cinq pour cent peuvent être extraits du résidu à l'aide d'acétone.

Les huiles obtenues sont riches en structures cycliques et ne renferment que peu d'oxygène.

La constitution de trois huiles obtenues a été étudiée, après décoloration par saturation complète. A l'analyse en lumière infrarouge, ces huiles montrent une similitude avec l'huile d'anthracène saturée.

LA REACTIVITE DES HOUILLES DANS DES REACTIONS CHIMIQUES ORGANIQUES

par P. H. GIVEN

B.C.U.R.A., Leatherhead.

L'auteur passe en revue un certain nombre de réactifs chimiques appliqués à l'étude fonctionnelle des houilles. Il divise ces réactifs en trois classes : réactifs pouvant être utilisés avec succès, réactifs réagissant partiellement et réactifs ne réagissant pas.

Le tableau 5 résume quelques données à ce sujet.

L'auteur conclut de son étude qu'un grand nombre de réactions peuvent être appliquées à l'étude des houilles. Ce sont des réactions sur extraits de houille en solution ou en suspension, ainsi que des réactions de houilles en suspension ou en absence de tout liquide. Le taux de la réaction n'est pas essentiellement conditionné par l'aptitude du réactif à pénétrer dans le réseau capillaire de la houille ou dans les agrégats qui peuvent se présenter dans les extraits de houille. Dans le cas d'extraits de houille, le taux de réaction est du même ordre de grandeur que dans le cas de réactions avec des substances connues.

La classification des divers réactifs adoptée par

l'auteur n'est sans doute pas rigoureuse. Il considère comme réaction pouvant être appliquée avec succès celle dont la majeure partie du taux de réaction possible est atteinte au bout d'un intervalle de temps raisonnable (*).

De nombreux facteurs physiques peuvent intervenir pour modifier le taux de réaction. Brooks et Maher suggèrent notamment que, si leurs résultats de détermination de groupements acides dans les houilles sont plus élevés que les résultats de détermination de groupements hydroxylés obtenus par Wys, il y a lieu de l'attribuer à leur milieu de réaction, l'éthylène diamine. Celui-ci, en faisant gonfler le charbon, facilite davantage la pénétration du réactif. De tels facteurs physiques peuvent expliquer pourquoi certaines réactions signalées dans le tableau ne peuvent être que partielles.

Il est évident que l'aptitude à la pénétration du milieu de réaction doit avoir une incidence maximum dans le cas de charbons à coke dans lesquels la porosité est minimum. Il semble que l'absence d'action de certains réactifs signalée dans le tableau doive être attribuée à l'absence de facteurs physiques favorables.

Les faits notés dans l'étude montrent que les réactifs dits sélectifs réagissent de façon sélective avec les groupements fonctionnels y relatifs. Cependant, des réactions secondaires peuvent parfois difficilement être dépistées. Ces réactions secondaires peuvent réduire la sensibilité du charbon vis-à-vis d'un réactif donné. Dans ce cas le comportement du réactif peut être jugé de façon erronée.

(*) Références : 1) Given, P.H., Compte rendu Ind. Chim. Belg. 17th Internat. Congress. Ind. Chem., Brussels 1954, XX (spécial), Vol. II. p. 102. - 2) Brooks, J.D. et Maher, T.P. Fuel, 1957, 36, 51. - 3) Wyss, W.F. et Brown, J.K. Chem. and Ind. 1955, 1118. - 4) Wyss, W.F., *ibid.* 1956, 1095. - 5) Given, P.H. et Schoen, J.M. papers submitted to J. Chem. Soc. - 6) Given, P.H., Lupton, V. et Wyss, W.F. Private Comm., forthcoming B.C.U.R.A. Members' Inf. Circ. - 7) Wyss, W.F., Private Comm., B.C.U.R.A. Members' Inf. Circ. N° 150. - 8) Yoke, G.R. et Blodgett, E.O., J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2644.

TABLEAU V.

Réactions de charbons et d'extraits de houilles.

(Légende explicative des symboles, au bas du tableau).

Expérimentateurs	Réf.	Réaction	Réactif et conditions
<i>Réactifs utilisables avec succès</i>			
Brooks & Maher	2	Titration des groupements acides	C $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{ONa}$ dans $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$
Horton & Macdonald	U	acétylation des OH	C Cétène + charbon sec, 25° & 100°
Wyss & Brown, Wyss	3,4	acétylation des OH	E, C Ac_2O + pyridine, 100°
Wyss	U	acétylation des OH	E, C AcCl , à ébullition
Wyss & Brown	3	acétylation, avec réduction, de C = O	E Ac_2O + AcONa + AcOH + Zn, 140°
Given & Schoen	5	réduction de C = O	E Polarographie, dans DMF
Given & Peover	U	acétylation, avec réduction, de C = O	E Electrolyse dans DMF ; 1,5 V
Given, Lupton & Wyss	6	bromuration des anneaux aromatiques	E, C Br_2 + CHCl_3 , 0°
Lupton	U	oxydation	C acide performique aqueux, 20°, 24 hrs
<i>Réactifs utilisables avec succès partiel</i>			
Wyss	7	hydrogénation des noyaux aromatiques	E Raney Ni/ H_2 , 150° & 200°, méthylcyclohexane
Yoke & Blodgett	8	méthylation des OH	C Me_2SO_4 + solution de NaOH, ébullition
Given, Lupton & Wyss	6	bromuration	E Br_2 + cellosolve, 0°
Lupton	U	bromuration des Ar- CH_2	E, C produits acétylés + N. bromosuccinimide, CCl_4 , ébullition
Wyss	U	sulfonation	C H_2SO_4 + solvant organique, 25°
Yoke & Blodgett	8	oxydation	C air + solution de NaOH, 100°
<i>Réactifs inutilisables</i>			
Wyss	7	méthylation des OH	E CH_2N_2 + dioxane, 20° (2 hrs)
Wyss	7	réduction de C = O	E, C LiAlH_4 /dioxane, ébullition
Wyss	7	réduction de C = O	E $\text{CuCrO}_2/\text{H}_2$, cellosolve, 250°
Horton	U	réduction de C = O	C Wolf-Kishner, $\text{N}_2\text{H}_4\text{H}_2\text{O}$ à 180°
Wyss	U	rupture des éthers	E Na + pyridine
Wyss	U	rupture O-Hétérocycliques	E Li + dioxane
Lupton; Horton & Macdonald	U	réduction de systèmes aromatiques	E, C Li/Et NH_2 ou éthylène diamine, 0-50°

U = observations non publiées ; C = réaction de houilles ; E = réaction d'extraits de houille; Ac = acétyle; Me = méthyle;
Et = éthyle ; DMF = diméthylformamide

DE LA CELLULOSE A L'ANTHRACITE

IX. CONTRIBUTION EXPERIMENTALE : THERMHyDROLYSE DE LA CELLULOSE

par A. GILLET et P. COLSON

Université de Liège, Chimie Industrielle Organique.

Il est possible de se faire une idée à la fois générale et très précise de la façon dont les ligno-celluloses des végétaux morts ont évolué pour devenir finalement les anthracites, au bout de quelque 20 millions d'années. Les conclusions auxquelles on aboutit jettent un jour nouveau, non seulement sur la science de ces substances fossiles, mais encore sur de très nombreux problèmes que posent leurs exploitations industrielles possibles.

Voici comment nous avons procédé en suivant systématiquement, pour l'étude de ces substances organiques, les méthodes de la chimie organique classique la plus élémentaire, la plus « globalisante ».

- Collection critique des résultats d'analyses élémentaires des divers produits bruts de l'évolution.
- Mise en graphiques de ces résultats.
- Etude détaillée des graphiques expérimentaux obtenus, avec essais de traduction en langage chimique :
- Formules chimiques brutes.
- Bilans en atomes.
- Comparaison des bilans.
- Formules de structures connues.
- Hypothèses simples sur l'évolution probable des structures.

Nous avons appliqué ces mêmes méthodes générales de travail sur deux plans différents.

a) Etude comparée des matières organiques fossiles naturelles en fonction de leur « âge », de leur rang (voir les parties I à VII).

b) Essais expérimentaux pour reproduire en laboratoire, à l'accélération extrême, ces transformations spontanées naturelles et retrouver, comme produits, toute la lignée des produits naturels.

Nous avons suivi en ceci l'ancien plan tracé par Bergius dès avant 1913, repris depuis par Berl et par Terres, notamment.

* * *

Le présent travail applique le même programme à l'étude des transformations spontanées de la cellulose dans l'eau entre 150° et 350°.

Quelques conclusions se dégagent nettement de nos expériences.

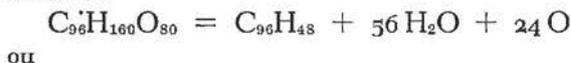
1) La cellulose, chauffée dans l'eau à 150° perd d'abord les éléments d'un groupe en $C_4H_2O_3$ (anhydride maléique) pour 4 motifs en C_6 : (essais 1 et 2), comme si le type hexose passait au type pentose.

Ensuite, à mesure que la température de l'essai augmente, on observe successivement :

2) La perte, par la fraction restée insoluble, de plus de $\frac{1}{2} CH_4$ par groupe en C_5 : essai 6.

3) La solubilisation d'une partie très importante de la cellulose, à composition du résidu à peu près constante : 24 atomes C (essai 7) sur les 96 C primitifs, ou sur les 72 C restants lors de l'essai 6. Peut-être cette partie va-t-elle jusque 40 atomes C ou au delà (extrapolation).

4) C'est seulement après ces trois altérations plus ou moins limitées — ou en tous cas indépendamment de celles-ci — que la réaction d'incarbonisation proprement dite se produit : elle se ramène à la transformation assez brusque d'une partie importante de la cellulose $(C_6H_3O_5)_n$ en un « hydrocarbure » pauvre en H, $C_{40}H_{20}$ (ou $C_{10}H_5$)_n, avec perte abondante d'eau et d'oxygène libre, selon la réaction :



ou

$(C_6H_{10}O_5)_n = n (C_6H_3 + 3,5 H_2O + 1,5 O)$
telle serait la « réaction simple » qu'avait soupçonnée Bergius dès 1913.

Nous dégageons ainsi la formule très simple d'une houille limite : un hydrocarbure $(C_{10}H_5)_n$.

Nos travaux antérieurs nous suggèrent une molécule $C_{20}H_{10}$ ou $C_{40}H_{20}$.

5) Cette incarbonisation n'intéresse pas seulement la fraction restée insoluble, mais celle qui a déjà été solubilisée au préalable : Une partie de cette « cellulose dissoute » se précipite sous forme de $(C_{10}H_5)_n$.

6) Nos résultats de 275° et 340° se raccordent parfaitement à ceux qui furent publiés dès 1913 par Bergius, travaillant entre 200° et 340° par la même méthode, mais au cours d'essais qui avaient duré beaucoup plus longtemps : de 8 heures à 72 heures.

Des résultats nouveaux seront communiqués sur les mêmes traitements opérés en milieu alcalin, en présence de $Ca(OH)_2$.

B. — Nouvelles techniques physiques d'étude des houilles

QUELQUES DONNEES SUR LES SPECTRES INFRAROUGES DES HOUILLES

par G. BERGMANN, G. HUCK, J. KARWEIL ET H. LUTHER

Gesellschaft für Kohlentechnik

Institut für Spectrochemie und angewandte Spectroscopie, Dortmund.

Les auteurs ont employé la méthode de Stimson et Schiedt. Dans cette technique, la matière solide à examiner est finement broyée et diluée dans de la poudre de bromure de potassium. Le mélange est pastillé, dans le vide, sous forme de disques minces que l'on place dans le faisceau lumineux du spectrophotomètre.

La méthode permet de travailler dans des régions spectrales qui ne pouvaient entrer en ligne de compte avec l'ancienne technique de suspension dans le Nugal. La nouvelle technique présente l'inconvénient de l'hygroscopicité du bromure, hygroscopicité influençant les bandes OH.

L'élimination des matières minérales des houilles peut se faire par lavage à l'aide de solutions concentrées de KBr. La teneur en matières minérales peut ainsi être abaissée à 2 % ; au delà de cette teneur, l'intervention des matières silicatées rend certaines régions des spectres douteuses. Certains charbons, peu lavables en solution de bromure, ont été traités par une solution aqueuse d'acides chlorhydrique et fluorhydrique. Des essais de comparaison ont montré que ce traitement ne provoque aucune perturbation dans les spectres.

Les auteurs confirment l'importance du broyage du point de vue de la qualité des spectres.

A. — Les spectres de charbons.

Les auteurs ont examiné des houilles d'origine et de rang les plus divers. A titre de comparaison, ils ont également examiné des distillats obtenus, à partir de charbons à 36 % de matières volatiles, par distillation ménagée sous vide, depuis la température ambiante jusque 400°.

Les spectres montrent la présence de groupements hydroxyles, de composés aliphatiques et aromatiques, de groupements éther, ainsi que de composés aromatiques substitués de façon différente. Aucune variation brusque ne se remarque aux divers degrés de l'évolution.

L'étude spectrale quantitative est rendue difficile par le caractère mal défini du fond continu et les imprécisions résultant du manque d'uniformité dans le broyage. L'emploi d'un étalon interne, tel que le ferricyanure qui n'absorbe pas aux fréquences propres de la houille, ne permet pas de surmonter les difficultés.

Comparés avec les spectres de substances pures, les spectres de houille sont peu nets et pauvres en bandes. Même le refroidissement à -180° qui,

dans le cas de substances pures, augmente souvent la netteté des bandes, n'apporte ici aucune amélioration. Les spectres de houilles de divers degrés d'évolution étant au surplus peu différents, on doit finalement se demander pourquoi l'étude spectrale infrarouge de houilles donne des résultats plutôt décevants.

La cause doit être recherchée dans l'interférence et la superposition d'un nombre inimaginable de bandes se rapportant à des vibrations de groupements semblables qui se présentent en grand nombre dans les unités de structure de la houille.

Cette réserve étant faite, les auteurs passent en revue les absorptions des houilles dans les diverses régions spectrales.

L'absorption caractéristique des groupements hydroxyles est présente dans les résidus secs de la distillation sous vide comme dans les houilles mêmes.

Les autres groupements oxygénés, qui, normalement, donnent une forte absorption, se marquent peu ou pratiquement pas. C'est le cas des groupements $C=O$, dont on suppose que les fréquences de vibration subissent l'incidence de groupements atomiques voisins (ponts hydrogène).

L'absorption des liaisons $C=O$ à la fréquence 1700 cm^{-1} n'apparaît que rarement dans les houilles. Sa présence éventuelle peut résulter d'une oxydation pendant la préparation des échantillons. L'extinction de 1700 cm^{-1} apparaît dans les spectres de distillats, mais, comparée à l'extinction de la bande aromatique de 1600 cm^{-1} , elle y est tellement faible que, même en supposant qu'elle apparaisse, avec la même intensité, dans les spectres des houilles, elle passerait inaperçue à côté de la bande aromatique. Les extraits à la pyridine n'absorbent pas à la fréquence $C=O$.

L'oxygène, dans les groupements éther, absorbe dans la région de 1.000 à 1.300 cm^{-1} , mais cette région est fortement perturbée par les absorptions minérales. Le traitement à l'acide laisse encore subsister une ou deux faibles bandes, difficiles à attribuer. Dans la région de 1.000 à 1.300 cm^{-1} interfèrent en outre de fortes bandes d'autres groupements de sorte que l'attribution dans cette région est peu certaine. Dans les distillats, la fonction éther est également difficile à identifier avec certitude.

Les vibrations de valence $C-H$ aliphatiques et aromatiques sont, par nature, plus faibles que les vibrations OH. Elles sont néanmoins très nettes

sur tous les spectres. Ceci provient de ce qu'elles sont moins sujettes à l'incidence de groupements voisins et résulte également du fait que leur absorption se fait dans une région isolée du spectre.

La forte intensité de la bande aromatique, à 1600 cm^{-1} , a souvent été attribuée à l'incidence de l'oxygène. Les auteurs estiment que cette incidence a été surestimée. Des fractions fortement aromatiques, dérivées du pétrole, montrent cette bande fortement développée, même pour des teneurs en oxygène inférieures à 1 %. La bande de 1.600 cm^{-1} est thermiquement stable et se présente avec une forte intensité dans les anthracites ayant un teneur relativement faible en oxygène. L'hydrogénation dans le cas d'un charbon à 36 % de matières volatiles ne modifie pas l'intensité de la bande. Cette intensité et sa position ne changent pas avec l'oxydation ; l'oxygène fixe se manifeste par une nouvelle absorption à 1700 cm^{-1} .

La forte intensité de la bande de 1.600 cm^{-1} est certainement due au caractère fortement aromatique de la houille.

La bande de vibration $C = C$ à 1500 cm^{-1} apparaît dans les distillats de houille. Dans la houille même, elle est cachée dans le complexe des fortes bandes de 1.460 cm^{-1} . La présence de ramifications paraffiniques se manifeste dans les distillats par des bandes à 1.180 et 1.280 cm^{-1} . Dans les houilles, elle ne peuvent être identifiées par suite des superpositions discutées sous la rubrique des éthers et par suite de la présence de bandes aromatiques dans la région de 700 à 800 cm^{-1} . Les spectres ne donnent aucune indication concernant la présence possible de longues chaînes paraffiniques.

Des composés oléfiniques n'ont pu être mis en évidence, ni dans les houilles, ni dans les distillats.

Les hydrocarbures naphthéniques ne peuvent être mis en évidence de façon directe. Toutefois, la forte intensité du complexe de bandes dans la région de 1.460 cm^{-1} semble indiquer la présence de cycloparaffines. Les bandes des groupements CH_2 , entre 700 et 800 cm^{-1} , sont en effet trop faibles pour pouvoir expliquer la forte intensité de l'absorption à 1.460 cm^{-1} comme résultant des vibrations CH_2 et CH_3 correspondantes. Les mesures comparées des intensités comparées de paraffines et de cycloparaffines appuient cette manière de voir.

Les données actuelles ne donnent aucune indication en ce qui concerne des groupements azotés et sulfurés.

B. — Les spectres de houilles carbonisées.

Les auteurs ont étudié les spectres infrarouges de houilles carbonisées en examinant des pastilles ($\text{KBr} + \text{charbon}$) portées à des températures allant jusque 600° . Ils n'ont observé aucune oxydation ni aucune réaction entre le bromure et le charbon.

La carbonisation réduit, à partir de 300° , l'intensité des bandes OH et des bandes de vibration de valence $C-H$; ces bandes deviennent de plus en plus faibles avec l'élévation de la température. On n'observe aucune modification fondamentale de la nature des spectres. L'extinction du fond continu, dans les petites longueurs d'ondes, s'accroît avec la température. Le fond continu s'étend, d'autre part, de plus en plus vers les grandes longueurs d'onde. A 600° , la pastille devient opaque jusqu'à 1.100 cm^{-1} ; à température de plus en plus élevée la transmission s'annule dans tout le domaine spectral.

Le déplacement du fond continu vers les grandes longueurs d'ondes permet de se faire une idée des températures qui ont pu se présenter au cours de la fossilisation. En ce qui concerne les anthracites, il faut admettre que le temps a pu être déterminant. En ce qui concerne les fusites, pour lesquels l'hypothèse d'incendies de forêt a été retenue, l'examen du fond continu de leur spectre peut laisser supposer que des températures de 400 à 700° ont pu intervenir.

C. — Les spectres de houilles oxydées.

L'oxydation des houilles finement divisées, à l'air et à température croissante, fait apparaître dans les spectres une bande de plus en plus intense vers 1700 cm^{-1} (groupements $C = O$). En outre, deux bandes plus faibles se présentent à 1.250 et 2.500 cm^{-1} ; elles sont également à attribuer à des groupements oxygénés, mais subissent l'incidence d'autres bandes.

Les auteurs ont extrait, à la lessive 5 N, des houilles oxydées à 230° pendant 60 à 96 heures. Les résidus de l'extraction des acides humiques montraient des spectres sans bandes à 2.500 , 1.700 et 1.250 cm^{-1} . En première approximation, il fallait conclure que tous les groupements carbonyle et carboxyle avaient été éliminés.

L'analyse plus minutieuse des spectres montrait cependant que le complexe de bandes de 1600 cm^{-1} avait subi un déplacement de 40 cm^{-1} vers les petites longueurs d'ondes ; une nouvelle bande se montrait en outre vers 1.380 cm^{-1} . L'extraction avait donc saponifié tous les carboxyles, mais n'avait pas enlevé tous les humates, les résidus de ceux-ci donnant les bandes salines correspondantes. L'auteur conclut en disant que des acides carboxyliques sont le terme final de l'oxydation.

Une nouvelle oxydation des résidus produisait au plus vers 1700 cm^{-1} , un léger épaulement de la bande de 1600 cm^{-1} . Le premier traitement avait donc oxydé le charbon à fond, à moins qu'au cours de l'oxydation, des inhibiteurs de réaction se soient formés. La question ne peut pas encore être tranchée.

D. — Conclusions sur la structure des houilles.

Les auteurs considèrent les houilles comme étant formées d'un amoncellement désordonné de systèmes aromatiques de dimensions diverses. Ces systèmes aromatiques contiennent des matériaux non aromatiques sous toutes les formes imaginables. L'intervention de liaisons chimiques et de forces physiques dans l'amoncellement désordonné des unités de structure de grandeurs diverses fait de l'ensemble une matière poreuse très complexe. Les pores sont cependant de dimensions trop faibles pour que des molécules isolées, insérées dans le système, puissent s'en échapper dans des conditions normales.

Ces molécules isolées peuvent être des molécules peu ou pas dégradées des matières de départ ou des produits de réaction formés au cours de l'évolution. Une partie notable de ces molécules emprisonnées peuvent être obtenues par distillation sous vide. Leur spectre montre qu'il s'agit de molécules riches en hydrogène.

On connaît les difficultés de la détermination exacte de l'humidité des houilles. L'extraction complète du méthane présente également des difficultés. Il n'est donc pas étonnant que des molécules de plus grandes dimensions ne puissent s'extraire que dans des conditions qui font penser à une décomposition provenant de la rupture de liaisons chimiques, plutôt qu'à l'élimination de produits préexistants.

La présence de molécules de petites, moyennes et plus grandes dimensions, dans un système relativement stable de systèmes aromatiques interconnectés, a une incidence sur le comportement thermique des houilles. Au fur et à mesure de l'élévation de la température, s'échappent d'abord des petites molécules, telles que celles de l'eau. Des hydrocarbures simples s'éliminent ensuite. Des molécules de taille plus grande ne peuvent s'échapper que dans des conditions particulièrement favorables telles que, par exemple, la présence de pores relativement larges. De nombreuses molécules ne peuvent quitter le système sans être morcelées préalablement par pyrolyse. Les systèmes aromatiques condensés, thermiquement plus stables, qui forment le squelette de la houille, ne subissent la pyrolyse que dans la mesure où ils peuvent perdre des groupements atomiques labiles.

L'analyse spectrale infrarouge de houilles carbonisées permet de constater une réduction des groupements OH- et CH₂- (CH₃-, éventuellement). On ne peut, toutefois, dire avec certitude qu'il s'agit là d'une simple évaporation de produits préexistants ou de l'élimination de produits provenant de ruptures thermiques. Des modifications profondes dans les spectres sont à peine perceptibles, même dans la phase de ramollissement. L'évolution de la chaleur

de mouillage et de la densité en fonction de la température conduit à la même constatation.

Le ramollissement thermique de la houille n'entraîne pas, comme dans le cas de produits purs, l'écrasement du réseau. Le système d'aromates interconnectés, c'est-à-dire le squelette, donne, sans doute, lieu à certains déplacements spatiaux, par suite de la faiblesse des liens d'interconnexion des aromates individuels. Mais, l'arrangement du squelette se modifie peu.

Ce n'est qu'à partir de 450° que le squelette subit des modifications plus profondes. Des ruptures thermiques, à l'endroit des lamelles aromatiques et à l'endroit des interconnexions, réduisent la cohésion et facilitent de la sorte la réorientation des régions individuelles les unes par rapport aux autres. Ceci a une incidence notable sur la densité, la conductibilité électrique et la chaleur de mouillage.

On peut se demander si la modification du fond continu des spectres, au cours du traitement thermique, peut être expliquée par le seul effet de la réorientation plus ordonnée des systèmes aromatiques. Le fond continu s'accroît, en fait, déjà à des températures auxquelles les autres propriétés citées plus haut ne se modifient peu ou pas. Les modifications s'expliqueraient plutôt par le fait que, par les réactions de thermolyse, le nombre d'électrons non pairés s'accroît dans les systèmes aromatiques; il en résulterait un déplacement du fond continu vers les grandes longueurs d'ondes. La présence d'électrons faiblement liés pourrait également expliquer la couleur foncée de la houille. L'accroissement de la teinte noire de la houille au cours de l'évolution pourrait être attribuée à la formation d'électrons non pairés ou à l'accroissement de leur concentration comme suite aux pertes de substance.

L'inclusion de molécules de différentes grandeurs dans le système de lamelles aromatiques interconnectées régit également le comportement des houilles au cours de l'oxydation. Les molécules insérées dans le système ne peuvent pas ou difficilement quitter le charbon. L'oxygène, par contre, peut diffuser, bien que lentement, vers l'intérieur de la houille et y réagir avec les molécules isolées incluses dans le système. Des produits d'oxydation, seules les petites molécules, telles que celles de l'eau, de l'oxyde de carbone et de l'anhydride carbonique, peuvent s'échapper. Des acides organiques et des aldéhydes n'apparaissent qu'à l'état de traces. Il est difficile de dire si ceci doit être imputé au freinage de la diffusion de ces molécules de taille moins réduite ou si les groupements, à partir desquels elles se forment, ne se présentent qu'en quantité minime dans la houille.

Du comportement à la graphitisation de houilles oxydées, on a conclu que l'oxygène renforce les interconnexions. Les spectres infrarouges ne don-

nent aucune indication à ce sujet. Sans doute, peut-on s'imaginer que des produits riches en hydrogène peuvent s'aromatiser à l'oxydation ; on peut difficilement se représenter un renforcement des interconnexions, par suite de la position fixe des groupes réactifs dans la matière solide. La solubilité des houilles oxydées dans les alcalis ne constitue

d'ailleurs pas un argument en faveur de l'hypothèse du renforcement des interconnexions. Il faut bien admettre que le comportement à la graphitisation des houilles oxydées est basé sur le fait que l'oxydation détruit les substances qui rendent possible l'orientation des diverses régions aromatiques.

LA RESONANCE ELECTRONIQUE DANS LES HOUILLES

par D. E. G. AUSTEN et D. J. E. INGRAM

Université de Southampton.

Utilisant les techniques de résonance électronique, les auteurs ont décelé la présence de radicaux libres et mesuré leurs concentrations dans les houilles. Leurs recherches ont porté sur les cinq points suivants :

1) Etude de la variation de la concentration en radicaux libres avec le degré de houillification.

Cette variation se présente sous forme d'une courbe exponentielle jusqu'à 94 % de carbone. La chute brusque de la concentration, au delà de 94 % de carbone, résulterait du début de la graphitisation partielle.

2) La variation de la concentration en radicaux libres avec la température de carbonisation.

Toutes les matières carbonées présentent cette particularité surprenante que leur semi-coke ont une concentration maximum en radicaux libres à la même température de 520°. Cette concentration maximum a, au surplus, la même valeur.

3) L'effet de la présence d'oxygène ou d'autres absorbats paramagnétiques.

L'oxygène moléculaire agit comme poison vis-à-vis des radicaux libres formés entre 500 et 800°. La concentration de ces radicaux est plus élevée si

la carbonisation s'effectue sous vide. Les électrons non pairés du carbone peuvent réagir avec l'oxygène ou les autres types de substances paramagnétiques, non seulement physiquement, mais aussi chimiquement, pour former des radicaux intermédiaires (ex : $R - O - O$). Dans ce radical, l'électron est fortement localisé dans un des atomes d'oxygène. Les facteurs température et pression déterminent, soit la reconversion en oxygène gazeux, soit la transformation en peroxyde stable.

4) Le traitement mécanique, broyage et fractionnement, entre 50 et 250 μ , n'affecte pas notablement la formation naturelle de radicaux libres.

5) Différents traitements chimiques — l'acétylation par exemple — ont montré que le mécanisme de la formation de radicaux n'est tributaire d'aucun groupement spécifique. Cependant, l'étude d'extraits de houilles montre que les systèmes moléculaires responsables du paramagnétisme peuvent être dissous préférentiellement par divers solvants.

En conclusion, les facteurs primordiaux de la formation de radicaux libres sont le nombre de carbones présents dans les systèmes aromatiques condensés et la facilité qu'ils ont de retenir et de stabiliser les électrons non pairés par résonance.

LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE APPLIQUEE A L'ETUDE DE LA STRUCTURE DES HOUILLES

par C. L. M. BELL, R. E. RICHARDS et R. W. YORKE

Laboratoire de Chimie Physique, Oxford.

Les auteurs ont essayé de relier le rapport entre l'hydrogène aromatique et l'hydrogène de groupes CH_2 aux spectres de résonance magnétique protonique de substances cristallines.

Appliquant cette relation à trois types de houilles, les auteurs concluent que, dans le charbon de rang le plus élevé, un tiers seulement des atomes d'hydrogène semble se trouver dans des groupe-

ments CH_2 de « ponts » et de structures naphthéniques ; dans le charbon le plus jeune, environ les deux-tiers de l'hydrogène semblent se trouver sous cette forme ou/et de longues chaînes paraffiniques.

Cependant, les auteurs font remarquer que ces conclusions sont sujettes à réserve. En effet, tout dépend de la position des groupements méthyle. C'est ainsi que, si l'on suppose que tous les grou-

pements méthyle se trouvent adjacents, en position péri, le charbon de rang le plus élevé contiendrait même une proportion plus élevée d'hydrogène aro-

matique que le charbon jeune, qui n'en contiendrait qu'un-tiers.

L'EXAMEN DE LA HOUILLE PAR DIFFRACTION ELECTRONIQUE

par R. WESTRIK

Laboratoire Central des Mines d'Etat, Geleen.



Fig. 12. — Diagramme de diffraction électronique de la houille.

En principe, la diffraction électronique ne se différencie de la radiocristallographie que par la longueur d'onde des radiations utilisées 0,04 Å contre 1,54 Å. Les images de diffraction électronique obtenues par l'auteur pour des vitrains d'origines diverses, révèlent toutes une symétrie hexagonale (fig. 12).

La valeur calculée de la distance réticulaire, soit 5,2 Å, comparée à celle du graphite, 2,46 Å, permet d'affirmer qu'il ne s'agit pas de lamelles de graphite.

L'état actuel des recherches n'a pas encore permis d'expliquer l'origine de ces diagrammes de diffraction. Cependant, les essais de l'auteur ont permis d'exclure avec certitude la possibilité d'une modification (graphitisation) au cours de l'exposition électronique ou celle de la présence d'une impureté dans les houilles examinées.

DONNEES NOUVELLES SUR L'ADSORPTION DE GAZ PAR QUELQUES CHARBONS NATURELS

par W. PRUSS

Steinkohlenbergbauverein, Essen.

En guise d'introduction, l'auteur rappelle les écarts observés entre la surface des houilles déterminée à la température de l'air liquide et celle déterminée par les mesures d'adsorption et des chaleurs de mouillage réalisées à la température ordinaire. Ces écarts ont été attribués à l'inaccessibilité des pores très fins aux basses températures. Les enthalpies d'adsorption présentent les mêmes écarts.

Le travail de l'auteur constitue une contribution à l'éclaircissement de ces écarts.

Des isothermes d'adsorption et des vitesses d'adsorption ont été établies à des températures comprises entre 90 et 400° K, les adsorbants étant des houilles de rangs divers, l'adsorbat étant de l'argon et de l'oxygène.

Les isothermes obtenues au delà de 195° K sont linéaires jusqu'à des pressions de 100 Torr (ex. : fig. 13). La chaleur d'adsorption trouvée est 2,3 kcal/mole. A partir de la chaleur d'adsorption peut se calculer la valeur de la constante b de l'équation de Langmuir.

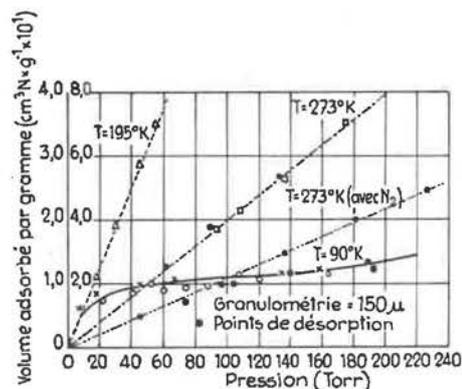


Fig. 13. — Isothermes d'adsorption de l'argon sur du charbon extra-pur.

$$\theta = \frac{b \cdot p}{1 + b \cdot p}$$

Dans celle-ci $\theta = v/v_m$, c'est-à-dire le rapport du volume v adsorbé, sous la pression p au volume v_m adsorbé quand la surface (accessible) a été re-

couverte entièrement d'une couche monomoléculaire.

L'auteur obtient des surfaces de 1.500-2.000 m²/g.

Il a également effectué des mesures de diffusion en se basant sur les volumes de gaz adsorbés en fonction du temps. Retenant ensuite une hypothèse simplificatrice sur la conformation du système capillaire des houilles, l'auteur a été amené à admettre que, dans un charbon gras à 24 % de matières volatiles, les pores ont un diamètre de l'ordre de 3 à 4 Å, c'est-à-dire de l'ordre de grandeur du diamètre des molécules gazeuses mises en œuvre.

L'auteur a également établi la loi de variation des volumes de gaz adsorbés, V_a , en fonction du temps.

De 195° K à la température ambiante, la loi de variation en fonction des logarithmes du temps est linéaire $V_a = V_0 \log(t + t_0) + \text{constante}$.

A des températures plus élevées la loi de variation en fonction du temps a la forme $V_a^x = K.t$. La grandeur de l'exposant x semble dépendre de la température et du degré d'évolution.

C. - Etudes physico-chimiques des macéraux du charbon

ETUDE COMPARATIVE DES METHODES DE LA PETROGRAPHIE DES CHARBONS EN EUROPE ET EN AMERIQUE

par M. T. MACKOWSKY

Steinkohlenbergbauverein, Essen.

A un gisement américain très peu dérangé tectoniquement et composé, d'une part, de charbons anthraciteux et, d'autre part, de charbons fort peu évolués, le gisement européen oppose une gamme étendue de charbons de tous rangs, répartis dans un nombre considérable de bassins d'origines diverses, dont la plupart ont connu des dérangements tectoniques importants.

C'est la raison pour laquelle les pétrographes européens s'intéressent surtout à l'identification des veines de leurs gisements tourmentés et à la valorisation de tous les types de leurs charbons, tandis que leurs collègues américains ont davantage le loisir de s'occuper du problème fondamental de la genèse des charbons.

Les anthracites, trop évolués, se prêtant peu à des études pétrologiques, les pétrographes américains ont développé surtout la méthode d'examen la mieux adaptée à leurs charbons très peu évolués, c'est-à-dire la lame mince.

En Europe, au contraire, s'est développée une méthode applicable à des charbons de tous rangs : la méthode des surfaces polies.

La vision d'une même plage de charbon en surface polie ou en lame mince est évidemment différente. En lame mince, l'attention porte d'abord sur l'opacité et la couleur des constituants, ensuite sur leur morphologie et leurs dimensions. D'où une nomenclature basée souvent sur l'opacité et les couleurs et des noms comme : translucent attritus, opaque attritus, visible mineral matter, red resinous, dark brown matter, dark semi-fusain etc...

Parfois, la distinction entre deux constituants porte uniquement sur leurs dimensions. C'est le cas pour les anthraxylons et les fusains.

En surface polie, la définition des constituants élémentaires n'est pas basée sur leurs dimensions, mais sur leur morphologie, leur pouvoir réflecteur et leur couleur.

Dans les charbons peu évolués, de faibles différences de l'indice d'absorption des constituants provoquent de fortes différences d'opacité et de coloration dans la lame mince, mais de très faibles différences seulement dans la surface polie. L'étude des constituants pétrographiques transparents de ces charbons est donc plus précise et plus détaillée en lame mince qu'en surface polie. C'est l'inverse qui est vrai pour l'étude des charbons très évolués et des constituants opaques (substances minérales, fusain...).

Les méthodes d'analyse quantitative américaines et européennes sont assez différentes, de même que leur but (scientifique ou industriel) et leur champ d'application (charbons en blocs ou en grains). Dans ces conditions, la corrélation des résultats des deux méthodes est, actuellement, très difficile.

A cette difficulté s'ajoute encore le fait que le résultat des analyses quantitatives en lames minces est tributaire de l'épaisseur de la lame. Une lame mince polie donnerait, par exemple :

- a) par réflexion : 72 % de vitrinite et d'exinite (transparentes en lumière transmise) et 28 % d'inertinite (opaque en lumière transmise) ;
- b) par transparence : respectivement :
 - 63 % et 37 % pour une lame de 2 μ
 - 58 % et 42 % pour une lame de 4 μ
 - 12 % et 88 % pour une lame de 8 μ
 - 11 % et 89 % pour une lame de 12 μ
 - 5 % et 95 % pour une lame de 15 μ

Si la lame mince est donc, en général, peu adaptée à l'analyse quantitative, par contre, elle est mieux adaptée à l'analyse qualitative, dont l'importance industrielle peut être aussi très considérable. Ainsi, Spackmann a réussi à identifier deux espèces de vitrinite, dont l'une cokéfie bien et l'autre pas, en observant en lame mince, sous un microscope spécialement équipé à cet effet, les divers stades de carbonisation de ces vitrinites. Une telle distinction aurait été très difficile, sinon impossible, en surface polie. C'est pourquoi ce chercheur propose une nouvelle subdivision des constituants pétrographiques basée sur les propriétés cokéfiantes qu'il a pu définir avec précision, grâce à l'observation sous le microscope, de leur comportement à la carbonisation.

Le problème se complique cependant du fait que les macéraux réagissent différemment suivant leur grosseur et surtout suivant la nature des autres ma-

céraux auxquels ils sont associés. Ces associations de macéraux n'ont pas encore fait l'objet, en lame mince, de définitions conventionnelles qui en permettent l'analyse quantitative, comme c'est le cas en surface polie.

Pour d'autres aspects de l'étude de la cokéfaction, les surfaces polies marquent un net avantage sur la lame mince. Il s'agit notamment de l'étude de la structure du coke (porosité, anisotropie) et, surtout, de l'analyse quantitative des différents types de charbons dans les mélanges de fines à coke, basée, comme on le sait, sur le pouvoir réflecteur particulier de ces divers types de charbons.

En résumé, l'auteur pense que, pour obtenir un maximum de renseignements sur la constitution des charbons et sur leurs propriétés industrielles, il faut utiliser conjointement la lame mince et la surface polie, dont les enseignements sont complémentaires.

POUVOIR REFLECTEUR DE LA VITRINITE

par D. G. MURCHISON

King's College, Newcastle upon Tyne.

Le Dr Murchison a effectué la mesure du pouvoir réflecteur de la vitrinite de 28 charbons titrant de 5,5 à 36,9 % de matières volatiles et de 94,2 à 82,1 % de C. La mesure est faite au photomètre de Berek, dont la sensibilité a été augmentée au moyen d'un filtre neutre de densité déterminée, après un polissage toujours identique des échantillons.

Pour chaque charbon, deux blocs sont polis perpendiculairement à la stratification et trois bandes de vitrinite sont examinées en trois points différents, ce qui donne, par charbon, neuf valeurs du pouvoir réflecteur.

L'auteur constate que, pour un même charbon, le pouvoir réflecteur peut varier de manière significative : 1) latéralement, dans une même bande de vitrinite, et 2) d'une bande de vitrinite à l'autre.

Il y a pour chaque charbon une valeur maximum et une valeur minimum du pouvoir réflecteur.

L'auteur donne ces valeurs déterminées dans l'huile et dans l'air ; il en déduit l'indice d'absorption maximum et minimum et l'indice de réfraction.

Si l'on cherche à établir une relation entre le pouvoir réflecteur et la composition chimique de ces vitrinites, par exemple, leur teneur en C (fig. 14), on constate une augmentation progressive du pouvoir réflecteur avec la teneur en C jusqu'à environ 88 % de C, puis une augmentation plus rapide dans les charbons de rangs plus élevés. Cette augmentation plus rapide est due surtout à une augmentation plus rapide de l'indice d'absorption des vitrinites de ces rangs.

Bien que les indices de réfraction trouvés par Murchison soient pratiquement les mêmes que ceux publiés par MM. van Krevelen et Huntjens sur des charbons de même rang, la courbe de leurs pouvoirs réflecteurs dans l'huile, en fonction du rang, diffère de celle obtenue par ces auteurs. Quoi qu'il en soit, les courbes semblent montrer que la variation du pouvoir réflecteur de la vitrinite en fonction du rang est continue et qu'elle ne procède pas par sauts, comme l'avait suggéré C. A. Seyler.

Confrontant les observations de Seyler et celles d'autres chercheurs avec ses propres résultats, l'auteur pense que les « steps » du pouvoir réflecteur sont dus essentiellement à la répartition statistique du rang des échantillons prélevés pour l'analyse. Les échantillons prélevés par l'auteur constituent d'ailleurs une démonstration de ce fait puisque, sur les 28 échantillons, 8 vitrinites seulement couvrent la large zone allant de 5,5 à 31 % de matières volatiles et les 20 autres la zone très étroite de 31,7 à 36,9 %.

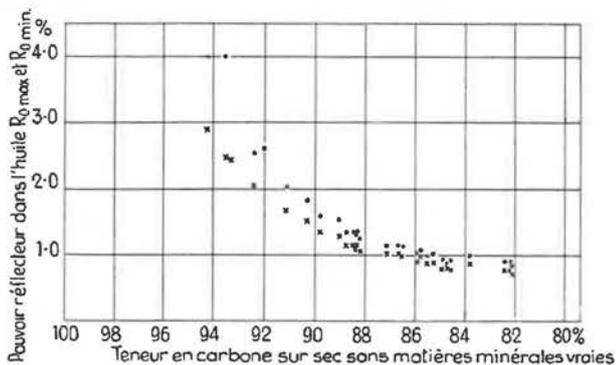


Fig. 14.

CONSTITUTION ET PROPRIETES COKEFIANTES DE LA VITRITE

par K. PATTEISKY,

Westfälische Berggewerkschaftskasse, Bochum.

La vitrite, qui est le constituant le plus abondant de la plupart des veines, provient généralement des écorces, des faisceaux ligneux et des feuilles de différentes espèces de plantes qui se sont carbonisées en milieu anaérobique sans destruction ou putréfaction préalable.

Les vitrites de lépidophytes sont tout d'abord prédominantes : les vitrites de lépidodendracées au dinantien et au namurien A, les vitrites de sigillariacées au namurien B et C, au westphalien A et jusqu'à la moitié du westphalien B. A partir de cette époque, ce sont les vitrites de calamites qui deviennent les plus abondantes. Plusieurs caractères permettent de distinguer ces diverses vitrites dans les charbons peu évolués : macroscopiquement, dimensions des bandes de vitrites, mode et brillance de leur cassure ; microscopiquement, nature des tissus générateurs et structure cellulaire de ces tissus.

Se basant sur la structure actuelle des plantes survivantes de ces familles, l'auteur pense que les lépidophytes et les calamites n'ont pas pu produire de corps résineux, ce qui serait, par contre, le cas pour certaines fougères et pour les cordaites. Il se-

rait donc exclu d'assigner à la plus grande partie de la résinite remplissant les cavités cellulaires de la télinite une origine chimique voisine des résines. L'auteur pense, au contraire, que cette résinite doit avoir pour origine les acides humiques.

Si l'on voulait réaliser une étude aussi précise que possible des propriétés de la vitrite, il conviendrait donc de choisir, au départ, des échantillons provenant de la même espèce végétale. En effet, si des vitrites de deux espèces différentes comme les cordaites et les lépidophytes, prélevées dans une même zone, donnent des résultats concordants, il arrive parfois que, dans les charbons flambants ou à gaz, une vitrite de cordaites donne 2 à 3 % de matières volatiles de plus qu'une vitrite de lépidophytes.

Pour terminer, l'auteur compare divers microliothotypes (vitrite, clarite, durite, fusite) de différents rangs au point de vue de leur comportement au dilatomètre et de leur indice de gonflement. La courbe de dilatation des vitrites, en fonction de leur teneur en matières volatiles, est une courbe en cloche, dont le maximum (environ 350 %) est atteint pour une vitrite de 26,3 % de matières volatiles.

LA DETERMINATION QUANTITATIVE DE LA FUSITE

par W. FUCHS et F. GLASER

Institut für chemische Technologie der T. H., Aachen.

L'analyse pétrographique quantitative de la fusite est généralement imprécise à cause de la petitesse des fragments de fusite tendre et de l'étroite association de la fusite et des impuretés minérales du charbon.

MM. Fuchs et Glaser présentent une détermination quantitative de la fusite pure basée sur une méthode chimique d'isolement de cette fusite.

Cet isolement peut être obtenu grâce au fait que, d'après ces auteurs, le charbon serait composé de deux phases. L'une, propre au charbon, se laisse transformer en acide humique par oxydation, l'autre, propre à la fusite, est stable à l'oxydation et ne donne aucun acide humique.

Cette distinction est valable pour les charbons de tous rangs, sauf pour les anthracites et le coke.

En pratique, on prépare quatre échantillons de charbon, broyé sous 0,06 mm. On fait bouillir à reflux le premier échantillon avec HNO₃ 8N, pendant 1 h, le second échantillon pendant 2 h, le 3^e pendant 3 h et le 4^e pendant 4 h. On filtre rapidement sur porcelaine, on lave 2 fois à l'eau

et on traite le résidu par de l'NaOH N que l'on dilue. On chauffe à 80-90°C, on dilue une nouvelle fois et on laisse macérer une nuit. On filtre la plus grande partie de la solution brune surnageante. On centrifuge le résidu pendant 15 minutes à 1.500 tours/min et l'on filtre à nouveau. On centrifuge avec lavage jusqu'à disparition complète de la coloration brune. On filtre une dernière fois, on lave deux fois à l'eau et deux fois à HClN, enfin encore à l'eau jusqu'à disparition de la réaction au chlore. On sèche une heure à 150°C. On incinère ensuite au creuset et on pèse à nouveau. La différence de ces deux pesées donne le poids de substances ayant résisté à l'oxydation, c'est-à-dire le poids de fusite pure.

Ce poids exprimé en % du poids de l'échantillon initial de charbon supposé sec sans cendre est mis en diagramme, en fonction de la durée de l'oxydation (1, 2, 3 et 4 heures). On réunit les deux ou trois derniers points. Par extrapolation de la partie la plus horizontale de la courbe jusqu'au point O des durées d'oxydation, on obtient le pourcentage en poids de la fusite du charbon.

On peut améliorer et raccourcir les filtrations par adjonction de pyridine et de triethanolamine à la solution de soude. La présence de résine rend les opérations plus difficiles, mais la présence de spores ne semble provoquer aucune perturbation.

La différence entre substance minérale et teneur en cendres peut être une source d'erreur, quoique 50 à 70 % des substances minérales soient éliminés par l'action combinée de l'acide et de la soude. Pour le calcul sur charbon pur, on multiplie la teneur en cendres par 1,1. Une perte de 10 % en poids, au cours de l'incinération, provoquerait seulement une différence de 0,02 % de la teneur en fusite. La méthode perd toutefois de sa précision

quand la quantité de fusite dans le charbon est très faible.

Les auteurs décrivent encore plusieurs essais convaincants sur la reproductibilité et la précision de l'analyse. Le seul facteur variable est la vitesse d'oxydation du charbon ; ses variations sont probablement dues à l'influence catalytique des cendres. Si cette vitesse était constante, il suffirait d'un seul point de la courbe pour connaître la teneur en fusite. Toutefois, la courbe basée sur une vitesse moyenne d'oxydation donne des teneurs en fusite exactes à 5 % près, généralement plus précises encore que celles de l'analyse pétrographique.

METHODES DE SEPARATION DE L'EXINITE PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES COMPAREES D'UNE EXINITE ET D'UNE VITRINITE DE CHARBON FLAMBANT

par A. LADAM, P. ISELIN et B. ALPERN

Laboratoire du CERCHAR, Verneuil-en-Halatte.

Dans la première partie de ce travail, les auteurs citent plusieurs méthodes de séparation de l'exinite et en retiennent deux particulièrement satisfaisantes, tout au moins pour les charbons flambants expérimentés. La première utilise le broyage et la séparation en liqueur dense. La fraction 0,2 à 0,5 mm d'un premier broyage sous 0,5 mm est passée dans une liqueur au chlorure de calcium de densité 1,2. La fraction légère donne un premier concentré en exinite qui est broyé sous 0,05 mm et soumis à une nouvelle séparation avec centrifugation dans une liqueur organique de benzène et tétrachlorure de carbone. Le rendement en exinite est de l'ordre de 5 % de l'exinite totale. L'exinite obtenue contient surtout des mégaspores et des cuticules et peu de microspores. Elle n'est donc pas très représentative de l'exinite totale. Toutefois, la méthode permet de traiter des quantités assez importantes de charbon.

La deuxième méthode utilise la dissolution sélective. Le solvant choisi (α -naphthol) dissout en effet, à son point d'ébullition (279°C), la totalité de la vitrinite sans attaquer fortement l'exinite. Le rendement en exinite est de l'ordre de 85 %, mais la méthode est plus lente et elle s'applique seulement à de petites quantités de charbon.

Les deux méthodes pourraient être avantageusement combinées.

Dans la deuxième partie du travail, les auteurs comparent les propriétés de l'exinite et de la vitri-

nite extraites d'un charbon flambant. Pour une teneur en C égale dans les deux macéraux (83,5 %), l'exinite dégage deux fois plus de matières volatiles que la vitrinite (73,6 % contre 35,0 %). Elle possède aussi plus d'hydrogène (8,0 contre 5,3 %) mais moins d'oxygène (6,2 contre 8,0 %). Elle est moins rapidement soluble que la vitrinite dans les solvants de haute température et dans la potasse alcoolique. Par contre, elle est davantage attaquée par oxydation brutale (permanganate en solution alcaline et fusion alcaline à l'air) et par hydrolyse.

Enfin, à la cokéfaction et pour ce charbon flambant, elle se révèle nettement plus fusible que la vitrinite. Son semi-coke, qui se présente sous la forme de très larges bulles limitées par de fines parois, a une faible résistance mécanique et les essais dilatométriques et plastométriques ne peuvent être effectués, par suite de la rupture du coke en cours d'essai.

Faible densité, haute teneur en matières volatiles et en hydrogène sont compatibles avec une structure de l'exinite moins aromatique que celle de la vitrinite. Néanmoins, d'autres propriétés, comme le comportement à l'hydrogénation, font plutôt ressortir une certaine analogie entre les deux macéraux, d'où il résulte que l'exinite doit présenter, comme la vitrinite, mais à un degré moindre, une partie aromatique condensée.

SUR LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES DES CONSTITUANTS ÉLÉMENTAIRES DES CHARBONS

par C. KROEGER

Institut für Brennstoffchemie der T. H., Aachen.

Les macéraux étudiés : vitrinite, exinite et micrinite ont été isolés du charbon de quatre couches du bassin de la Ruhr, dont le rang couvre la zone des charbons industriels les plus intéressants, des gras aux flambants titrant de 19 à 30 % de matières volatiles.

Les propriétés chimiques, physiques et technologiques de ces macéraux ont donc pu être exprimées en fonction du degré d'évolution.

Ces propriétés peuvent être groupées en trois catégories suivant le facteur auquel elles sont le plus directement proportionnelles : composition élémentaire, teneur en matières volatiles et structure chimique interne.

I. — Propriétés qui dépendent de la composition élémentaire des macéraux.

a) le volume spécifique, au méthanol, croît régulièrement en fonction de la teneur en hydrogène du macéral considéré. La courbe est une droite avec un léger fléchissement au delà de 4,4 % d'hydrogène. Les macéraux se classent dans l'ordre croissant des volumes : micrinite, vitrinite, exinite.

b) le rendement en hydrocarbures lourds, à la semi-carbonisation, est proportionnel au rapport H/C. Les macéraux se classent dans le même ordre que pour le volume spécifique.

c) le rendement en méthane, à la semi-carbonisation, est également proportionnel au rapport H/C, mais les résultats sont plus dispersés et la courbe passe par un maximum pour une valeur d'environ 0,7 du rapport H/C.

II. — Propriétés qui dépendent de la teneur en matières volatiles des macéraux.

a) La teneur en hydrogène. — Les constituants se classent, ici aussi, en ordre croissant : micrinite, vitrinite, exinite ; mais toutes les micrinites, d'une part, et toutes les vitrinites, d'autre part, ont pratiquement la même valeur de H. C'est essentiellement la teneur en H de l'exinite qui varie en fonction du rang. La teneur en H de l'exinite la plus évoluée (environ 22 % de MV) est la même que celle de la vitrinite correspondante.

b) Le rapport H/C. — Ce rapport donne lieu aux mêmes observations que la teneur en H. Le classement des macéraux semble donc lié à leur structure chimique particulière et principalement à leur degré d'aromatisation.

c) La compressibilité (fig. 15). — Même classement encore des macéraux : valeurs très faibles,

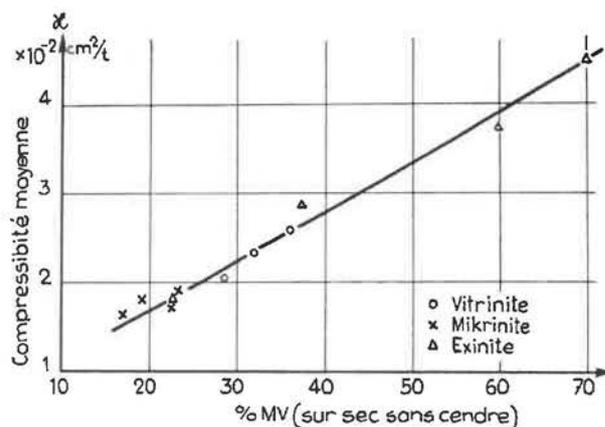


Fig. 15. — Relation entre la compressibilité moyenne et la teneur en matières volatiles des macéraux.

presque identiques pour les 4 micrinites, mais valeurs croissantes pour la vitrinite et surtout pour l'exinite. La valeur de l'exinite la plus évoluée est égale à celle de la vitrinite correspondante et égale aussi à la valeur des micrinites. La connaissance des volumes spécifiques et des compressibilités permet de calculer le degré d'aromatisation des macéraux. Les deux méthodes donnent des résultats concordants et les résultats obtenus par l'auteur sur les vitrinites sont analogues à ceux obtenus par van Krevelen avec le volume moléculaire, à savoir : degré d'aromatisation très élevé de la micrinite, déjà dans les charbons peu évolués (environ 85 %), degré d'aromatisation de la vitrinite en lente progression avec le rang (de 73 à 81 % pour les charbons considérés) et croissance très rapide du degré d'aromatisation de l'exinite, avec le rang (de 35 à 81 %).

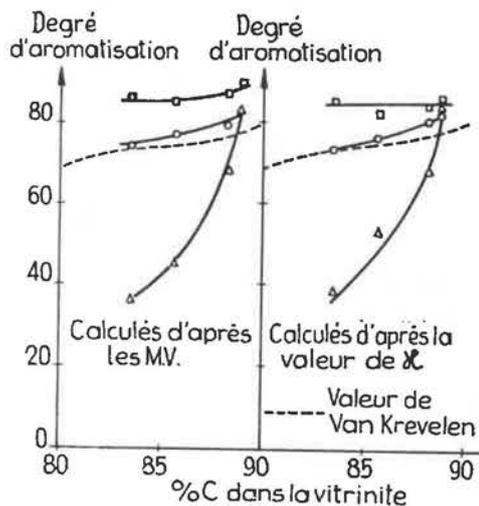


Fig. 16. — Degré d'aromatisation déterminé par la compressibilité.

d) *Degré d'aromatisation déterminé aux rayons X* (fig. 16). — L'intensité des interférences provoquées aux rayons X par les lamelles aromatiques contenant des chaînes latérales naphthéniques et paraffiniques augmente proportionnellement à la teneur en matières volatiles des constituants. Ceux-ci se classent donc comme précédemment, l'exinite contenant la plus forte proportion de ces groupements à aromatisation relâchée.

e) *Le rendement en gaz (sans CO₂), à la carbonisation.* — La courbe est une droite et le classement des macéraux reste inchangé. (fig. 17).

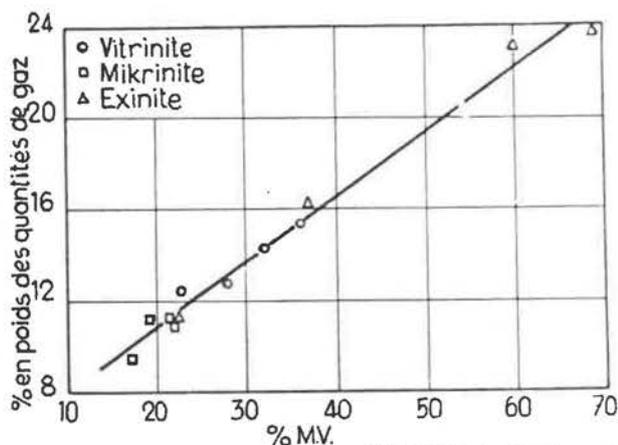


Fig. 17. — Quantités de gaz (sauf CO₂) émis à la carbonisation (% en poids des quantités de macéraux traités).

f) *Le rendement en coke.* — Ce rendement présente deux valeurs : l'une correspond à l'exinite, l'autre à la vitrinite et à la micrinite.

III. — Propriétés qui mettent le mieux en évidence la structure chimique particulière des macéraux.

a) *Le rendement en eau de constitution et en CO₂, à la carbonisation* (fig. 18). — Ces valeurs

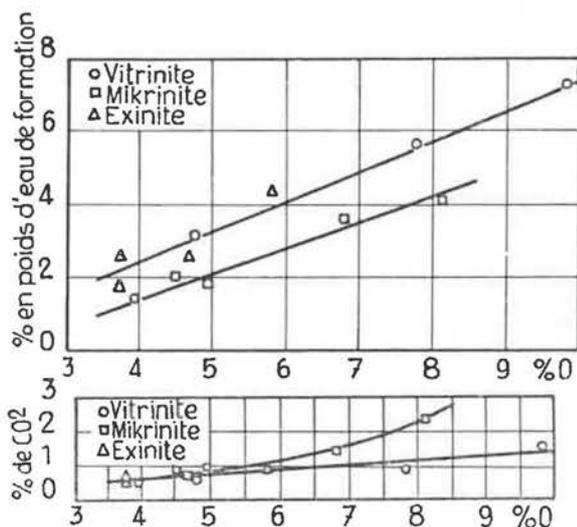


Fig. 18. — Influence de la structure chimique des macéraux sur les quantités d'eau de formation du CO₂ émises à la carbonisation.

sont, en gros, proportionnelles à la teneur en oxygène du macéral considéré. Toutefois, on constate que les teneurs en eau des micrinites se situent sur une courbe nettement plus basse que la courbe commune de la vitrinite et de l'exinite. Par contre, le rendement en CO₂ augmente plus rapidement que les rendements des vitrinites et des exinites.

b) *Le rendement en H₂, CH₄ et hydrocarbures lourds à la semi-carbonisation (de 550 à 800°C).* — Ces rendements sont liés au rapport H/C, mais chaque macéral présente une courbe spécifique.

Le rendement en CH₄ est, pour la micrinite, directement proportionnel au rapport H/C, mais chaque macéral présente une courbe spécifique.

Le rendement en CH₄ est, pour la micrinite, directement proportionnel au rapport H/C, pour la vitrinite, inversement proportionnel et, pour l'exinite il passe par un maximum pour H/C = 0,75.

Le rendement en hydrocarbures lourds est, dans l'ensemble, proportionnel au rapport H/C, mais le rendement des micrinites est très faible et pratiquement constant, celui des vitrinites est à peine plus élevé, par contre le rendement des exinites augmente très fortement avec le rapport H/C. Le rendement en H₂ est, en général, inversement proportionnel au rapport H/C.

c) *Vitesse maximale de perte de poids et d'émission gazeuse pour un régime de chauffe de 10° C/min.* — La vitesse de perte de poids est proportionnelle à la teneur en matières volatiles, mais la courbe des vitrinites est légèrement supérieure à celle de la micrinite et de l'exinite. Le classement est, pour des vitesses croissantes, micrinite, vitrinite, exinite.

La vitesse maximale d'émission gazeuse est inversement proportionnelle à la teneur en matières volatiles. Les micrinites présentent une courbe beaucoup plus basse que les vitrinites.

d) *Oxydabilité.* — L'oxydabilité évaluée par les changements de chaleurs à la pyrolyse et les chaleurs d'oxydation calculées à partir de solutions saturées de ClO₂ se révèle comme étant en bonne relation avec le rapport de l'hydrogène disponible à la teneur en oxygène.

e) *Chaleur de mouillage.* — Les chaleurs de mouillage au méthanol semblent assez constantes (5,5 cal/g) ; toutefois, la dispersion des résultats est assez importante.

f) *Quantités de substances extraites à la pyridine.* — La courbe des quantités de substances extraites à la pyridine en fonction du rapport H/C est particulièrement intéressante (fig. 19). Les quantités extraites des micrinites diminuent quand ce rapport augmente et deviennent nulles pour H/C = 0,615. Les quantités extraites des vitrinites sont nulles pour H/C = 0,615 et augmentent ensuite très rapidement lorsque H/C augmente.

Les quantités extraites des exinites sont égales

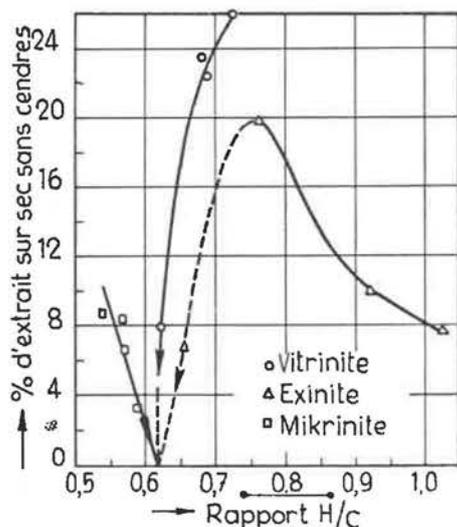


Fig. 19. — Relation entre la quantité de substance extraite (à la pyridine) et le rapport H/C.

ETUDE COMPARATIVE DE QUELQUES PROPRIETES PHYSIQUES ET CHIMIQUES DES MACERAUX DU CHARBON

par F. J. HUNTJENS, H. N. M. DORMAN et D. W. van KREVELEN

Centraal Laboratorium, Staatsmijnen in Limburg, Geleen.

L'étude des macéraux séparés est importante au point de vue industriel, car leurs propriétés technologiques sont très différentes.

Les macéraux ont été séparés par densité dans une solution de chlorure de Zn à partir de charbons broyés sous 10 μ .

Les propriétés des divers macéraux : vitrinite, exinite, micrinite, fusinite, sont données en fonction de la teneur en C de la vitrinite correspondante ou, en d'autres termes, en fonction du rang des charbons auxquels ils appartiennent.

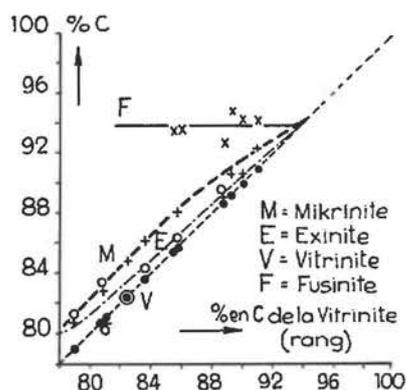


Fig. 20. — Teneur en C des macéraux en fonction du rang.

a) *Teneur en carbone* (fig. 20). — Ces teneurs augmentent assez régulièrement avec le rang pour tous les macéraux, sauf pour la fusinite où elles sont constantes. Dans un même charbon, l'exinite

ment nulles pour $H/C = 0,615$, elles augmentent assez rapidement, passent par un maximum pour $H/C = 0,76$, puis diminuent.

D'après l'auteur, cette absence d'extrait à la pyridine pour $H/C = 0,615$ signifie la présence d'un système aromatique condensé de 5 anneaux, qui serait à la base d'une structure caractéristique du charbon et pourrait être considéré comme une structure fondamentale de tous les macéraux.

Comme cette valeur de H/C correspond à la valeur 0,03 du rapport O/C , il s'ensuit qu'il doit y avoir 2 atomes de O pour 3 systèmes de 5 anneaux.

a toujours moins de carbone que la vitrinite et généralement plus que la micrinite. Toutes les teneurs se rejoignent pour 94 % de C.

b) *Teneur en oxygène*. — Ces teneurs diminuent, pour tous les macéraux, lorsque le rang augmente, sauf pour la fusinite où elles sont constantes. Dans un même charbon, la micrinite a toujours plus d'oxygène que l'exinite et moins que la vitrinite. Toutes les valeurs se rejoignent (environ 2,5 %) pour une teneur en carbone de 92 %.

c) *Teneur en hydrogène*. — Jusqu'à 90 % de C, malgré une certaine dispersion, ces valeurs restent assez indépendantes du rang, mais elles sont spécifiques de chaque constituant : 7 % environ pour l'exinite, 5 % pour la vitrinite, 3 à 4 % pour la micrinite et 3 % pour la fusinite. Ces valeurs diminuent ensuite (sauf pour la fusinite) et se rejoignent, pour l'exinite et la vitrinite à 4 % pour 91 % de C, pour la micrinite et la fusinite à 2,5 % pour 95 % de C.

d) *Teneur en matières volatiles* (fig. 21). — Pour tous les macéraux, cette teneur diminue lorsque le rang augmente. La diminution est d'autant plus forte que la teneur du macéral est plus élevée au départ, dans les charbons les moins évolués : 90 % pour l'exinite, 45 pour la vitrinite, 35 pour la micrinite, 9 pour la fusinite.

Les courbes de la vitrinite et de l'exinite se rejoignent à 22 % pour une teneur en carbone de 91 %. Cette courbe unique rejoint ensuite les deux

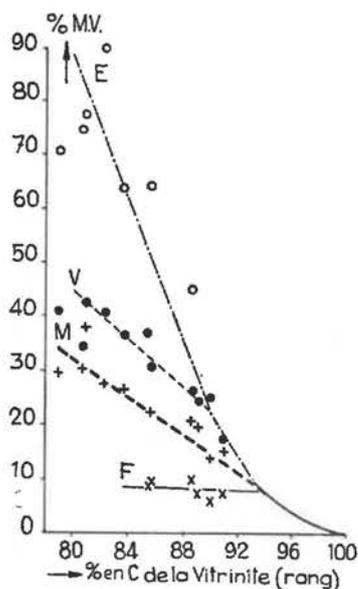


Fig. 21. — Matières volatiles des macéraux.

courbes de la micrinite et de la fusinite à 8,5 % pour une teneur en carbone de 94 %.

e) *Pouvoir réflecteur* (fig. 22). — Les auteurs donnent les fluctuations du rapport du pouvoir réflecteur des macéraux au pouvoir réflecteur de la vitrinite correspondante, en fonction du pouvoir réflecteur de la vitrinite.

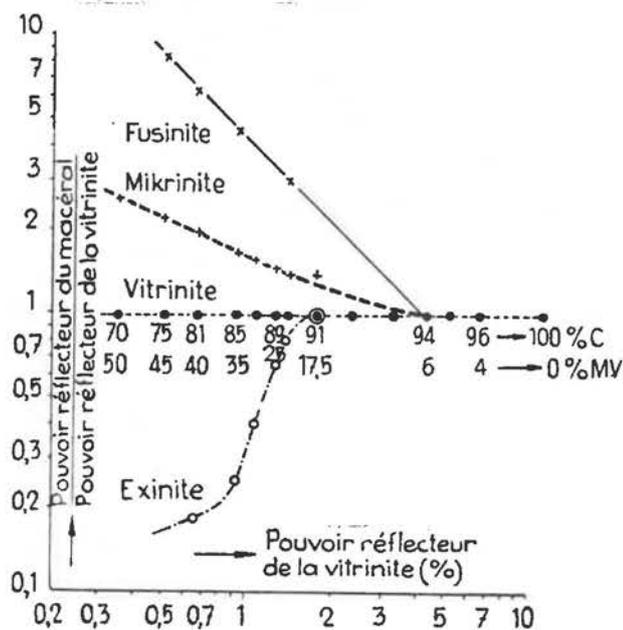


Fig. 22. — Pouvoir réflecteur des macéraux en fonction du rang.

Pour l'exinite, ce rapport passe de 0,16 pour les charbons de moins de 75 % de C à 1,0 pour les charbons de 91 % de C. Ainsi donc, le pouvoir réflecteur de l'exinite, très bas dans les charbons peu évolués, augmente constamment jusqu'à rejoindre celui de la vitrinite.

Pour la micrinite, le rapport part de 2,8 et atteint 1,0 pour des charbons de 94 % de C. Ainsi donc, le pouvoir réflecteur de la micrinite, plus élevé que celui de la vitrinite dans les charbons peu évolués, augmente moins rapidement que lui.

Pour la fusinite, le pouvoir réflecteur, très élevé déjà dans les charbons peu évolués, reste pratiquement constant, quel que soit le rang.

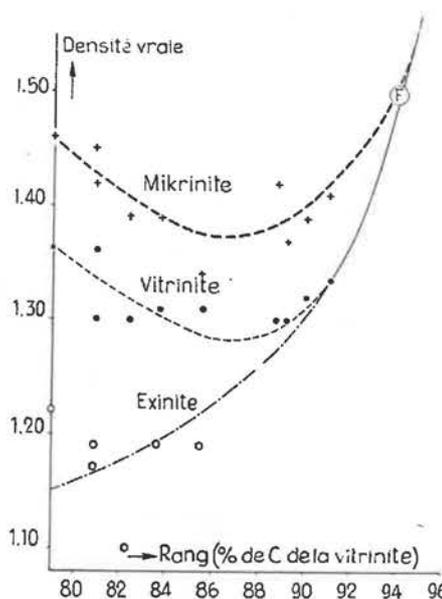


Fig. 23. — Densité des macéraux en fonction du rang.

f) *La densité* (fig. 23). — Dans les charbons très peu évolués, la densité de la vitrinite (1,36) est plus faible que celle de la micrinite (1,45) et beaucoup plus forte que celle de l'exinite (1,15). Ces densités passent par un minimum (sauf l'exinite ?), pour 86 % de C puis augmentent jusqu'à une valeur commune à celle de la fusinite, qui est aussi la plus élevée (1,50). Auparavant, les courbes de l'exinite et de la vitrinite se sont rejointes à 1,33 pour 91 % de C.

g) *L'indice de réfraction*. — Les courbes des indices de réfraction, calculés d'après les pouvoirs réflecteurs, sont analogues aux courbes de densité.

De l'ensemble de ces données, on peut tirer des conclusions sur le mode d'aromatization des macéraux :

a) pendant la carbonification, la vitrinite s'aromatise toujours davantage et les dimensions des noyaux aromatiques augmentent de façon constante ; le degré de condensation des anneaux passe par un minimum pour 85 % de C ;

b) la micrinite présente toujours une cyclicité et une aromaticité plus grandes et aussi des noyaux aromatiques plus grands que la vitrinite correspondante, tandis que

c) l'exinite fait exactement l'inverse.

FILM SUR « LE COMPORTEMENT THERMIQUE DES CONSTITUANTS DU CHARBON »

réalisé par W. SPACKMAN et W. F. BERRY

Pennsylvania State University

et A. H. BRISSE

United Steel Corporation.

Ce film en couleur a été réalisé avec un microscope à lumière transmise muni d'une table chauffante spécialement équipée.

Le matériel d'examen est composé de lames minces de quelques microns d'épaisseur d'un charbon peu évolué. Les grossissements varient de 35 à 135 X, les vitesses de chauffe de 1 à 50° C/min, suivant le cas.

La manipulation la plus délicate consiste à transférer la lame mince, sans l'abimer, de son support de dégrossissage à la lamelle de quartz de la table chauffante.

La première partie du film présente et définit les divers macéraux des charbons, la deuxième partie montre le comportement de ces macéraux au cours de la carbonisation.

On voit particulièrement bien le comportement d'une mégaspore, d'une plage de microspores, d'une plage et d'un fragment de résinite, d'une lentille de fusite au milieu d'une large plage de vitrinite.

Au cours de la carbonisation, la mégaspore passe par une teinte rouge de plus en plus sombre, puis elle ramollit, sa forme devient imprécise, elle émet des bulles gazeuses et la substance restante, assez fluide, coule et vient imprégner les constituants environnants, avant de se réduire et de devenir opaque.

Il en va de même pour la plage des microspores, où l'émission gazeuse est moins spectaculaire. En lieu et place de cette plage d'exinite, il ne reste presque plus de substance après le redurcissement.

Le corps résineux montre une évolution encore plus rapide et plus complète. L'émission gazeuse est très intense. On voit ensuite une grosse goutte très fluide d'une substance incolore tenant en suspension de très petits corpuscules sombres. Finalement, toute la substance de la goutte disparaît sous forme de gaz et il reste uniquement ces petits

corpuscules (micrinite ou impuretés minérales?). Dans une autre vue de la carbonisation de la résinite, on voit, au cours du stade de fusion, la substance fluide envahir les cellules d'une lentille de fusite. Mais, il ne s'agit pas, comme on pourrait le croire, d'une imprégnation, car, peu à peu, toute la substance fluide s'est transformée en gaz et la fusite réapparaît tout à fait inchangée.

Enfin, la carbonisation de la lentille de fusite, au milieu d'une large plage de vitrinite, démontre de façon spectaculaire le caractère inerte de ce macéral. En fait, on n'assiste à aucune modification de la fusite; c'est la vitrinite, au contraire, qui se modifie, sa teinte rouge s'assombrit, puis, après un certain remaniement sur place de sa substance, sans émission gazeuse très apparente, comme c'était le cas pour l'exinite et la résinite, la masse se réduit en devenant opaque. C'est à ce moment même qu'une large fissure éclate dans la masse de fusite, suivant le grand axe de la lentille, puis se propage de part et d'autre de la lentille dans la masse de vitrinite.

Le caractère peu spectaculaire des changements d'état de la vitrinite au cours de la carbonisation est probablement dû au fait qu'il s'agit de la vitrite d'un charbon peu évolué.

Quoi qu'il en soit, ce premier essai de démonstration, de visu, des propriétés cokéfiantes des macéraux du charbon est une pleine réussite, surtout si l'on considère les difficultés techniques de toute nature qu'il a fallu vaincre pour le réaliser. Il doit être poursuivi, car il constitue une méthode sûre d'investigation, non seulement du comportement à la cokéfaction des macéraux isolés, mais surtout des interactions de ces macéraux dans les microlithotypes, des microlithotypes dans un même grain et, finalement, des grains de toute nature dans la pâte à coke.

APPLICATION DE L'ANALYSE PETROGRAPHIQUE AU CONTROLE PRATIQUE DE LA FLOTTATION DU CHARBON

par E. GRAND'RY

Service des Recherches, Carbonisation Centrale, Tertré.

L'analyse au microscope des diverses fractions obtenues dans une batterie de cellules de flottation, à partir d'un charbon fin cendreux, se révèle plus intéressante que l'analyse chimique des teneurs en cendres. Dans le cas concret cité par l'auteur, on constate en effet, que la fraction des « mixtes flottés » contient encore près de 50 % de charbon pur, ce qui représente 11 % en poids du poussier traité et plus de 21 % du charbon pur contenu dans ce poussier.

L'examen optique démontre ainsi qu'une cellule supplémentaire à la fraction des « mixtes flottés » serait de nature à accroître le rendement en charbon propre du poussier brut de flottation.

Par ailleurs, le microscope montre encore, d'une part que le charbon pur, perdu dans la fraction des mixtes flottés, est composé de grains plus petits que ceux de la fraction de charbon pur propre flotté, et d'autre part que ces grains appartiennent à des charbons plus évolués que la moyenne du poussier brut d'alimentation. Il semble donc que les grains de charbon peu évolués sont flottés en priorité.

L'analyse pétrographique, la mensuration des grains et la détermination du rang permettent donc, non seulement de contrôler l'efficacité des coupures effectuées dans une batterie de cellules de flottation, mais encore de suivre et de comprendre le processus de flottation du poussier de charbon brut.

(à suivre)