

Conférence Internationale sur le développement de la technologie chimique dans l'industrie charbonnière et les industries connexes

Stoke Orchard (Cheltenham), juin 1956

COMPTE RENDU par INICHAR (Suite et fin) (*)

L'ETUDE DES GOUDRONS OBTENUS DANS LA CARBONISATION EN FLUIDISE

par G. H. WATSON et A. FOWLER WILLIAMS

(Coal Research Establishment, N.C.B.)

I. — INTRODUCTION

La pollution de l'atmosphère par la fumée provenant des feux de charbon est une question de grave préoccupation nationale. Une des causes les plus sérieuses de cette pollution est la combustion de charbon bitumineux dans les foyers domestiques à grille ouverte. C'est pourquoi le National Coal Board effectue des recherches en vue d'augmenter la fourniture de combustibles solides réactifs et sans fumée pour l'utilisation domestique. L'objectif principal est d'élaborer des méthodes économiques de traitement des charbons peu houillifiés, non cokéfiant, à forte teneur en matières volatiles, qui sont plus aisément disponibles et ne conviennent pas pour la production de coke ou d'autres combustibles sans fumée par les procédés actuellement pratiqués.

Un stade essentiel, dans tout procédé de production de combustible sans fumée, est l'élimination totale ou partielle des matières volatiles du charbon utilisé. Une façon favorable d'aborder ce problème est la carbonisation du charbon à basse température en lit fluidisé. Cette technique offre l'avantage d'un transfert thermique et massique élevé, de la facilité de manutention des produits solides et d'un débit très élevé par unité de volume de réaction, avec les économies qui en découlent dans les dépenses de capital, de main-d'œuvre et d'énergie.

Au Coal Research Establishment du National Coal Board, on a commencé, en carbonisant quelques charbons des Midlands, une étude sur les possibilités de la carbonisation en lit fluidisé, dans un petit carboniseur de deux pouces (5 cm), de charbons à forte teneur en matières volatiles. Les expériences furent faites, en premier lieu, pour étudier le comportement des charbons et le fonctionnement de l'installation. La quantité de goudron provenant de n'importe quel essai individuel était trop faible pour un examen détaillé et nous dûmes nous contenter de déterminer la nature générale des échantillons. Il ne fut possible de mesurer que la teneur totale en phénols, bases et produits neutres. On fit cette mesure en dissolvant le goudron dans le benzène, en séparant par filtration les matières insolubles dans le benzène et en extrayant de la partie soluble les phénols et les bases par lavage par l'alcali et l'acide dilués — mode opératoire rendu nécessaire par la viscosité élevée du goudron.

Quelques analyses typiques sont indiquées au Tableau I.

Les expériences de carbonisation montrèrent qu'on pouvait attendre de la carbonisation en fluidisé, à basse température, de charbon à teneur élevée en matières volatiles, un rendement très élevé en goudron. Le goudron aurait une teneur élevée en phénols (20 à 25 %), mais, comme on le constata ultérieurement, contiendrait une forte proportion de produits à point d'ébullition élevé.

Il était clair que, si la carbonisation en fluidisé devait être finalement pratiquée sur une large

(*) Les première et deuxième parties de cet article ont paru dans les numéros de novembre 1956 et janvier 1957.

TABLEAU I.

Analyse du goudron obtenu au carboniseur à lit fluidisé de 2 pouces de diamètre.

Charbon de Binley — Fluidisation à l'azote.
% en poids sur goudron sec, tel quel.

Température moyenne de carbonisation (° C)	Densité du goudron sec 15,5/15,5° C	Charbon entraîné plus carbone libre (%)	Goudron insoluble dans le benzène (%)	Acides du goudron (%)	Bases (%)	Huile neutre (%)	Résidus goudronneux* (%)
500	1,090	0,8	5,2	25,5	2,2	54,5	11,8
600	1,090	0,5	7,8	26,3	1,7	54,5	9,2
650	1,087	0,7	4,4	27,3	1,9	60,5	5,2

* Ces composés ne sont pas des éléments constitutifs du goudron mais sont produits au cours des extractions, principalement au cours de celle à la soude caustique.

échelle, on produirait de très grandes quantités de goudron, pour lesquelles il faudrait trouver les moyens d'utilisation les plus avantageux. En fait, la stabilité économique du procédé peut être influencée de façon critique par l'établissement d'un débouché satisfaisant et permanent pour les sous-produits.

On supposait que les goudrons produits par la carbonisation en fluidisé de charbons peu houillifiés à teneur élevée en matières volatiles seraient, à de nombreux points de vue, d'un caractère nouveau, et qu'il faudrait un abondant travail de recherche pour trouver les méthodes les plus avantageuses de traitement de ces goudrons. Le premier stade était une étude approfondie de la nature du goudron. Ceci exigeait beaucoup plus de produit que ce dont on avait pu disposer jusqu'ici. Obtenir cette quantité de produit en une seule marche n'aurait été possible qu'avec des appareils de carbonisation plus grands que le carboniseur de deux-pouces utilisé, et, bien que l'on ait préparé des plans pour la construction d'un tel appareillage, il n'a pas été construit. C'est pourquoi l'on fit successivement un certain nombre de marches avec un charbon caractéristique et dans des conditions de carbonisation typiques, dans le seul but d'obtenir du goudron pour l'examiner. Bien que l'on ait consacré vingt marches à cet objectif, la quantité totale de goudron recueillie fut seulement d'environ 2 kg, chaque marche ne produisant qu'environ 100 g de goudron.

Le but du travail était de déterminer les principaux composés chimiques présents dans le goudron, autant que possible tel qu'il était produit dans le carboniseur. Cette précision est impor-

tante, car on savait que le goudron était labile et sujet à des modifications si on le soumettait à la chaleur. On ne put évidemment faire un examen complet; le goudron était un mélange beaucoup trop complexe et la quantité disponible était beaucoup trop petite. Cette dernière restriction imposa aussi des limitations à la technique adoptée dans certaines parties de l'étude. On espérait toutefois que le travail donnerait un aperçu de la nature du goudron et ferait ressortir les principales difficultés qui pouvaient être rencontrées dans tout examen ultérieur, en bref, le travail fournirait une base pour des études plus amples dans l'avenir.

II. — PARTIE EXPERIMENTALE

A) Matière première.

Le charbon carbonisé pour produire les 2 kg de goudron à étudier provenait de la veine de 9 pieds de Binley, numéro de code de houillification 902, teneur en matières volatiles 42 % (sur sec sans cendres). Les conditions de la carbonisation étaient les suivantes : température : 650° C; agent de fluidisation : vapeur; durée moyenne de séjour dans le réacteur : 20 min.

Le rendement en goudron obtenu pendant ces marches représentait environ 110 litres par tonne de charbon introduite dans le carboniseur. Un fait doit cependant être noté : le système de condensation et de collecte du goudron raccordé à l'unité de carbonisation n'était pas parfaitement au point, et une proportion appréciable du goudron fut perdue. En considération de cette perte, on souligne que la répartition des constituants indi-

quée dans ce travail a trait au goudron tel qu'il était collecté et peut n'être pas nécessairement représentative de la répartition des constituants dans le goudron produit. Néanmoins, on estima que cela ne devait pas diminuer la valeur des informations relatives à la nature du goudron recueilli.

On recueillit avec le goudron une quantité de liquide aqueux équivalent à environ 390 litres par tonne de charbon carbonisé. C'est là un rendement très élevé, mais une grande partie de l'eau provenait de la vapeur utilisée pour la fluidisation. Ce liquide est intéressant en raison des phénols qu'il contient; on l'examine plus loin dans ce rapport en liaison avec les phénols contenus dans le goudron.

Avant de commencer l'étude principale, on examina, par une distillation Engler ordinaire, un petit échantillon du goudron. Il y avait des indices marqués de cracking à une température de passage d'environ 300° C. On mesura la teneur en phénols et en bases dans les fractions du distillat par lavage à l'alcali et à l'acide dilués. Les résultats sont indiqués au tableau II. Il est à noter que le goudron était, par nature, à point d'ébullition élevé et que la naphthaline était absente dans la fraction distillant dans l'intervalle de 210 à 230° C.

B) Séparation en types chimiques principaux.

On sépara d'abord le goudron en ses trois groupes principaux : phénols, bases et produits neutres. On utilisa à cet effet la technique élaborée pour l'analyse des petits échantillons de goudron dont on a parlé plus haut. Cette technique est esquissée schématiquement dans la figure 1. En résumé, on dissolvait le goudron dans le benzène et éliminait la fraction insoluble dans le benzène. La fraction insoluble était ensuite séparée par l'alcool en goudron et charbon entraîné (environ 11 %, rapportés au goudron anhydre). La solution benzénique était lavée à l'alcali minéral, pour séparer de l'huile neutre les acides et les bases. Les rendements sont indiqués dans le tableau III. La teneur du goudron en charbon était plus élevée que celle que l'on avait observée dans les petits échantillons antérieurs (cf. tableau I).

Pendant la séparation, 12 % du goudron furent convertis en résidus insolubles, principalement pendant l'extraction à la soude caustique. Ni ces résidus ni la fraction insoluble dans le benzène ne furent examinés de plus près.

Les études des acides et du produit neutre sont décrites successivement ci-après. Les bases se révélèrent comme ayant des points d'ébullition éle-

TABLEAU II.

Distillation ordinaire du goudron brut.

Vitesse de distillation : 2 cm³ par minute.

Intervalles de distillation (° C)	Poids spécifique approxim.	Aspect après 4 heures à 15,5° C	% en poids (sur goudron sec exempt de charbon)	Extraction à NaOH 10 %		Extraction à H ₂ SO ₄ 10 %		Densité de la fraction neutre 20° C D ₄
				% de la fraction (en poids)	% en poids (sur goudron sec exempt de charbon)	% de la fraction (en poids)	% en poids (sur goudron sec exempt de charbon)	
108-210	0,90	huile jaune	2,2	36,6	0,8	3,1	0,07	—
210-230	0,93	huile jaune-vert	3,9	46,4	1,8	5,1	0,2	0,91
230-270	1,0	huile brun-vert	10,7	53,0	5,7	3,2	0,3	0,94
270-300	1,0	huile brun-rouge	17,9	35,8	6,4	3,5	0,6	0,98
> 300	1,0	huile cireuse brun-rouge	21,4	27,0	5,8	3,2	0,7	0,99
Résidu		Coke de brai	35,2 (charbon exclus)					
Perte à la distillation			8,7 *					

* Cette perte est vraisemblablement due aux gaz non condensés produits durant la période de cracking.

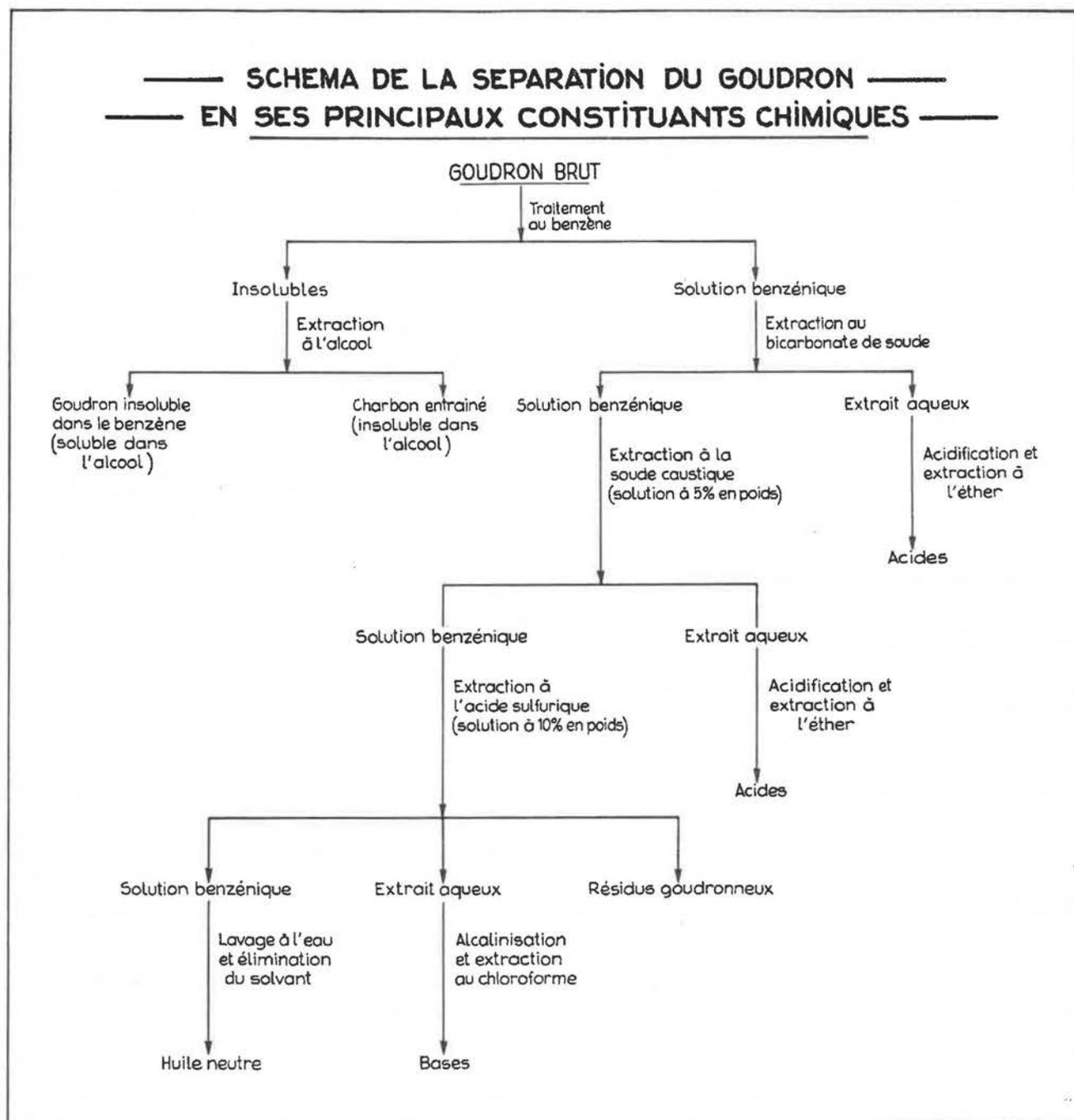


Fig. 1.

vés, mais, en raison de la faible quantité disponible et de leur complexité probable, ne furent pas examinées de plus près.

C) Examens des acides du goudron (phénols).

Les acides extraits du goudron par la solution de bicarbonate et par la solution de soude caustique furent examinés séparément par les méthodes habituelles. En résumé, on distilla sous vide les mélanges pour éliminer les constituants générateurs de brai, et on les fractionna ensuite en cou-

pes de faible volume. On montra, par des essais chimiques, que les fractions distillant aux températures les plus basses contenaient du phénol, des crésols et des xylénols, et l'on détermina à partir des indices d'hydroxyle les quantités présentes de ces corps. Les résultats sont indiqués au tableau IV. Dans ce tableau, on voit que moins du quart des acides du goudron était constitué par les phénols à bas point d'ébullition, et que la quantité d'acide phénique était très faible. Malgré cela, le rendement total en crésols et xylénols distillant en dessous de 220° C, rapporté à la quantité de char-

TABLEAU III.

Séparation du goudron brut en ses principaux constituants chimiques.

Constituants	% en poids sur goudron tel quel	% en poids sur goudron exempt de charbon
Charbon entraîné	11,2	—
Goudron insoluble dans le benzène	12,0	13,5
Acides extraits par la solution de bicarbonate de soude	2,2	2,5
Acides non extraits par le bicarbonate de soude, extraits par la solution de soude caustique	15,4	17,3
Bases	2,7	3,0
Huile neutre	40,4	45,5
Résidus goudronneux	10,8	12,2
Perte opératoire	5,3	—

TABLEAU IV.

Composition de la fraction acide du goudron.

Constituants	% en poids sur fraction extraite au bicarbonate	% en poids sur fraction extraite à la soude caustique	% en poids (approximatif) sur goudron exempt de charbon			Rendement rapporté au charbon carbonisé (kg/t mét.)
			de l'extrait au bicarbonate	de l'extrait à la soude caustique	Total des phénols du goudron	
Phénol	1,3	1,2	0,03	0,22	0,2	0,22
Ortho-Cresol	4,9	7,2	0,12	1,25	2,4	2,59
Meta-Cresol		6,1		1,05		
Para-Cresol						
Xylenols	4,4	3,7	0,11	0,64	0,8	0,85
Phénols supérieurs à températures d'ébullition < 220° C (propyl phénols, methyl ethyl phénols, etc...)		4,6		0,80	0,8	0,85
Alkylphénols à températures d'ébullition élevées	9,4	8,8	0,24	1,54	1,8	1,92
Pyrocatechine	33,8		0,85		0,8	0,85
Diphénols non identifiés	3,8		0,10		0,1	0,09
Acides de goudron à températures d'ébullition élevées (résine distillée rouge et translucide)		24,4		4,23	4,2	0,45
Résidus de distillation non examinés (acides de goudron à températures d'ébullition élevées)	42,4	44,0	1,07	7,65	8,8	9,48
Totaux	100,0	100,0	2,52	17,38	19,9	17,30

bon carbonisée, était plus élevé que celui obtenu à partir du goudron de four à coke.

Il est opportun de parler ici du liquide aqueux qui accompagnait le goudron. La matière organi-

que en fut extraite par l'éther et séparée, par l'alcali et l'acide, en substances acides, basiques et neutres. La fraction acide fut analysée d'une façon semblable à celle déjà décrite pour les acides

TABLEAU V.
Examen des acides dans la liqueur.

Constituants	% en poids sur liqueur telle quelle	Rendement rapporté au charbon carbonisé (kg/tonne métrique)
<i>Acides</i>		
Acides carboxyliques aliphatiques (type acide propionique)	0,10	0,40
Phénol	0,12	0,45
Cresols	0,20	0,76
Xylenols	0,03	0,09
Pyrocatechine	0,42	1,61
Huile contenant du pyrocatechine	0,18	0,71
Résidu non distillé et non examiné	0,55	2,14
Total des Acides :	1,60	6,16
Bases	0,005	0,02
Huile neutre	0,02	0,07

provenant du goudron. Les résultats sont donnés au tableau V. Ce tableau montre qu'environ un cinquième des acides du liquide aqueux était constitué de monophénols à bas point d'ébullition, et environ un tiers d'un diphenol, la pyrocatechine.

Un point intéressant est le rendement relativement élevé en pyrocatechine extraite du goudron par la solution de bicarbonate de sodium. Rapportée au charbon carbonisé, la quantité de pyrocatechine extraite du goudron était à peu près la moitié de celle obtenue à partir du liquide aqueux.

On devrait aussi noter que les phénols contenus dans le liquide aqueux représentent une proportion appréciable de la quantité totale de phénols produite pendant la carbonisation.

D) Huile neutre.

La première étape dans l'examen de l'huile neutre fut de la séparer en petites fractions. Ceci fut fait en deux stades. On utilisa la chromatographie pour diviser l'huile principalement suivant le type moléculaire. Les fractions chromatographiées obtenues furent ensuite simplifiées par distillation fractionnée.

Le schéma de l'étude est représenté à la figure 2 qui donne les numéros de référence et les rendements des différentes fractions recueillies.

L'huile fut soumise à extraction par le pétrole léger et la solution fut chromatographiée sur une colonne d'alumine (activation du degré II d'après la mesure par l'essai au colorant de Brockman et Schodder) (5). La colonne fut utilisée successivement avec du pétrole léger, du benzène, du chloroforme et de l'alcool. Le solvant fut chassé des frac-

tions de l'éluat par chauffage dans un courant lent d'azote exempt d'oxygène. Les fractions initiales de l'éluat donné par le pétrole léger furent cireuses; le reste donna naissance à des huiles fluides fluorescentes. Les autres fractions sortant de la colonne d'alumine s'échelonnaient depuis des huiles fluides jusqu'à des gommages translucides brun rougeâtre et, finalement, un goudron noir. La cire fut rechromatographiée sur gel de silice, en utilisant du pétrole léger comme solvant de développement. Les huiles fluorescentes furent réunies et également rechromatographiées sur gel de silice en utilisant, comme développeurs, du pétrole léger et ensuite de l'alcool. On sépara de cette colonne une quantité supplémentaire de cire blanche qui fut suivie par des huiles fluides de couleur claire, des huiles visqueuses de couleur foncée furent rechromatographiées sur une colonne d'alumine de degré I (5), en utilisant, comme développeurs, du pétrole léger, du benzène et de l'alcool. Les gommages rougeâtres ne furent pas rechromatographiées.

Après examen (tel qu'il est décrit ci-après), les fractions exemptes de solvant furent réunies et soumises à distillation fractionnée (en utilisant des colonnes à garnissage de 8 ou 12 plateaux), principalement en fonction de leurs propriétés physiques et de la quantité d'échantillon dont on disposait. Les fractions de distillat furent examinées de la même façon que les fractions chromatographiées d'où elles provenaient.

Les fractions provenant tant de la chromatographie que de la distillation furent examinées avec

— SCHEMA DE L'EXAMEN DE L'HUILE NEUTRE —

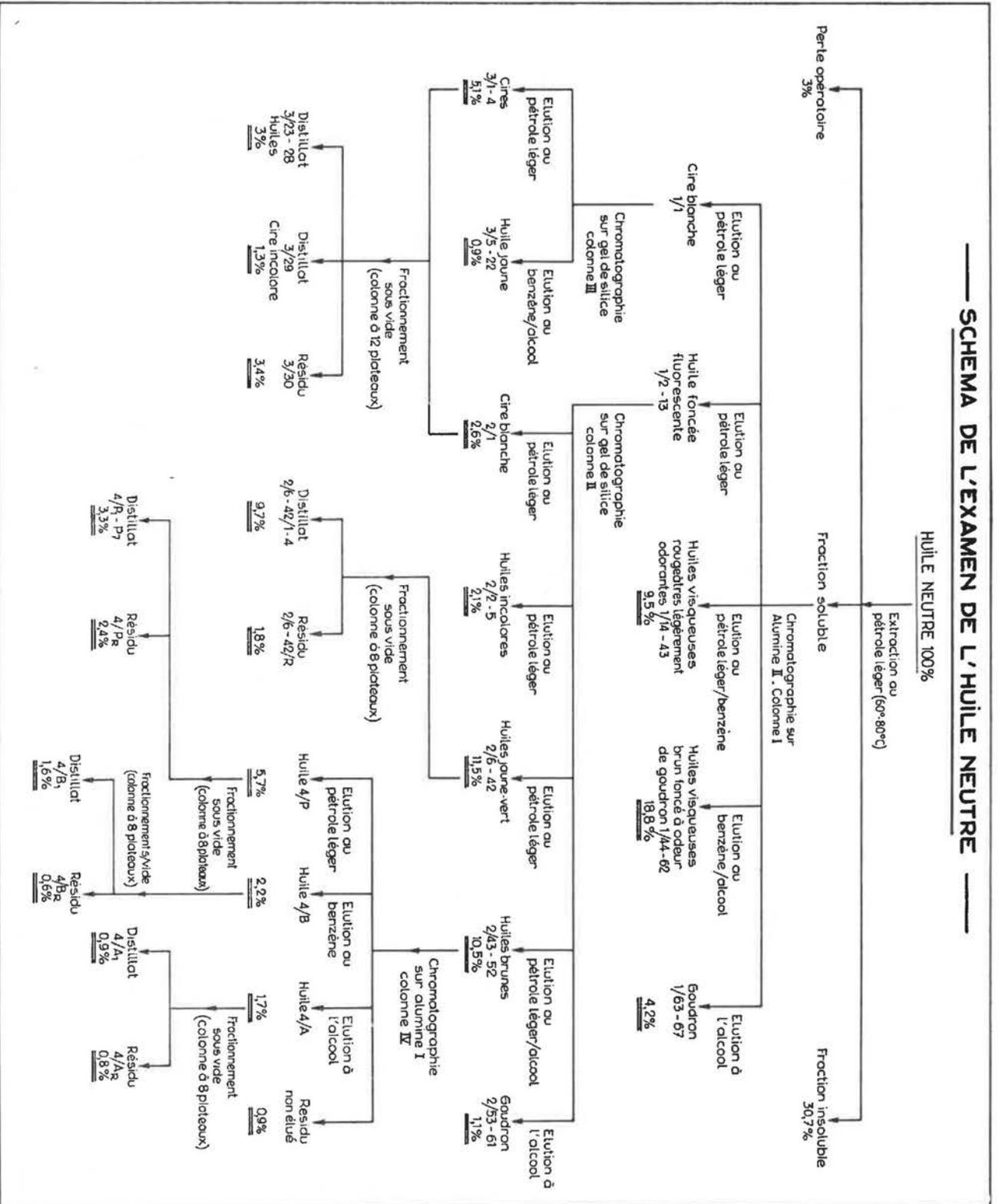


Fig. 2.

un spectrophotomètre à ultra-violet Hilger « Uvi-spek » et un spectromètre infra-rouge à double faisceau Grubb-Parsons muni d'un prisme de sel gemme. Les renseignements que l'on cherchait à obtenir par l'examen spectroscopique comprenaient : a) la présence ou l'absence de substances aromatiques, b) la dimension des noyaux aromatiques, s'ils étaient présents, c) le rapport des groupes aromatiques CH aux groupes non aromatiques CH, d) la présence et le type des groupes contenant de l'oxygène.

TABLEAU VI.
Chromatographie de l'huile neutre.

Référence des fractions				% cumulés rapportés à 100 g d'huile neutre	Analyse élémentaire (% en poids)			Poids moléculaire	Indice de réfraction n_D^{20}	Densité D_4^{20}	Dispersion spécifique	Nombre moyen d'anneaux par molécule	Pourcentage moyen des ar- neaux en poids	Répartition des fractions de distillation (% en poids)				
Alumine II Colonne I	Gel de silice Colonne II	Gel de Silice Colonne III	Alumine Colonne IV		C	H	O (par diff.)							jusque 250° C	de 250 à 300° C	de 300 à 350° C	au-dessus de 350° C	
1/1		3/1			83,6	13,5	2,9	325	1,4551	0,834	97	2,0 N*	42 N*					
			3/2					290	1,4561	0,826	103		33					
			3/3					290	1,4571	0,825	102		29					
			3/5		5,1			—										
			3/5 à 22		6,0			—										
1/2 à 1/13	2/1			8,6	85,1	13,7	1,2	335	1,4571	0,835	95	2,0 N	40 N	9,0	10,0	17,0	64,0	
	2/2-5			10,7										31,0	11,0	18,0	40,0	
1/13	2/6			11,6	83,8	11,0	5,2	355	1,490			1,4 A*	27,6 A*					
	2/7-32			19,9														
	2/33-36			20,9	86,5	8,4	5,1	271	1,5768 à 1,5898			2,5 A	55,2					
	2/37-38			21,4														
	2/39-42			22,2	87,0	7,6	5,4	270	1,6028 à 1,6089			2,7 A	60,0	20,9	21,8	14,8	42,5	
	2/43-52	}	4/P	27,9	87,9	7,8	4,3	340						3,5	5,3	36,8	54,4	
			4/B	30,1	87,0	7,05	5,95	340										
			4/A	31,8	79,6	8,6	11,80	400										
	Résidus			33,8														
1/14-17				34,8	85,9	8,2	5,9	280										
1/18-43				43,3										7,4	4,2	4,2	84,2	
1/44				43,6	84,5	8,0	7,5	320										
1/45-61				54,8														
1/62				62,1	78,6	8,3	13,1	385						3,2	12,7	7,4	76,7	
1/63-67				66,3														
Résidu non chromatographié				97,0													94,0	
Perte opératoire				100,0														

* N. Anneaux naphéniques.

A. Anneaux aromatiques.

Pour faciliter et étendre l'obtention de renseignements par la spectroscopie, on fit usage, là où c'était possible, de corrélations qui ont été proposées entre l'indice de réfraction, le poids spécifique, le poids moléculaire et la structure des hydrocarbures. Ces corrélations sont la corrélation graphique entre la réfraction spécifique, le poids moléculaire et le pourcentage de carbone dans les anneaux naphthéniques, que van Nes et van Westen (1) ont compilée pour les hydrocarbures sa-

turés, et la corrélation décrite par Hersh et ses collaborateurs (2) pour les systèmes aromatiques annulaires condensés (alkylbenzènes, alkyl-naphthalènes, etc...), qui met en rapport l'indice de réfraction, le poids moléculaire, le nombre d'anneaux aromatiques par molécule et la proportion des anneaux en poids.

Des indications sont données à titre d'exemple aux tableaux VI, VII, VIII et IX.

TABLEAU VII.

Distillation fractionnée des fractions cirieuses (Réf. 3/1-4 + 2/1).

Référence de la fraction	Aspect à température ambiante	Rendement en % de la fraction mère (% en poids)	Intervalle des températures de distillation calculées pour 760 mm Hg (°C)	Indice de réfraction des distillats		Poids moléculaires	Nombre approx. d'atomes de C dans des paraffines de mêmes températures de distillation
				à 40° C	à 20° C		
3/1		2,7	155-239	1,4318	1,4351		C ₉ - C ₁₄
3/2	huile brun clair	5,5	239-245	1,4345	1,4405	200	
3/3	huile incolore	5,1	245-280	1,4373	1,4428	225	C ₁₄ - C ₁₆
3/4	huile incolore	11,3	280-305	1,4402	1,4462	270	C ₁₆ - C ₁₈
3/5	huile brune	8,1	305-320	1,4445	1,4501	285	C ₁₈ - C ₁₉
3/6	huile jaune pale	6,4	320-340	1,4473	1,4523	310	C ₁₉ - C ₂₀
3/7	cire incolore	16,8	340-380	1,4500	—	310	C ₂₀ - C ₂₃
3/8	cire brun foncé (résidu)	44,1	> 380			390	

TABLEAU VIII.

Distillation fractionnée de l'éluat au pétrole léger, du gel de silice (Réf. 2/6 — 42).

Référence de la fraction	Aspect	Intervalle des températures d'ébullition calculées pour 760 mm Hg (°C)	Rendement en % de la fraction mère (% en poids)	Indice de réfraction n _D 20° C	Densité D ₄ 20° C	Dispersion spécifique	Analyse élémentaire (% en poids)			Poids moléculaire	Nombre moyen d'anneaux aromatiques	Proportion d'anneaux aromatiques (% en poids)
							C	H	O (par diff.)			
2/6-42/1	Huile jaune-brun	20,8	175-245	1,5633	0,983	219	86,2	7,85	5,95	165	1,7	69
2/6-42/2	id.	22,2	254-307	1,5782	1,001	231	87,2	8,15	4,65	190	2,0	67
2/6-42/3	id.	22,4	307-380	1,5814	1,016	224	87,5	8,55	3,95	220	2,2	62
2/6-42/4	id.	19,1	380-420	1,567	1,011	178	87,5	9,70	2,80	300	2,4	49
2/6-42/R	Résidu (brai)	15,5 (par diff.)	> 420									

On peut calculer, à partir de l'intervalle de distillation des fractions chromatographiées indiquées au tableau VI, qu'environ 70 % de l'huile neutre distillent au-dessus de 350° C.

Il fut possible de répartir en gros en quelques

groupes les fractions en fonction du pouvoir relatif de rétention des colonnes chromatographiques. Ces groupes sont donnés dans le tableau X et discutés plus loin plus en détail dans l'ordre dans lequel ils furent élués des colonnes.

TABLEAU X.
Propriétés des fractions chromatographiées de l'huile neutre.

Nature de la fraction	% en poids de l'huile	Observations faites sur la fraction
Cire (éluée du gel de silice et de l'alumine II au moyen de pétrole léger)	7,7	Absence d'anneaux aromatiques. Est constituée principalement de paraffines et de cycloparaffines. Au moins 40% paraissent constitués de paraffines dans lesquelles le nombre d'atomes de carbone, par molécule, varie largement (la paraffine $C_{29}H_{60}$ a été obtenue par recristallisation). Il est possible que des naphènes dicycliques ou leurs homologues soient aussi présents.
Fraction intermédiaire (huile incolore éluée du gel de silice au moyen de pétrole léger)	2,1	Cette fraction n'a pas été examinée en détail. Elle contient vraisemblablement des structures paraffiniques et aromatiques qui pourraient être séparées par une chromatographie ultérieure.
Hydrocarbures huileux : (élués du gel de silice au moyen de pétrole léger)	11,5	Est principalement constituée de naphthalènes alkylés. Des hydrocarbures aromatiques à un et à 3 anneaux sont aussi présents ainsi qu'une petite quantité de non saturés de type oléfinique. Quelques groupements CO (peut-être une structure quinonique) peuvent être présents mais leur quantité dans chacune des fractions décroît avec l'augmentation de leur température d'ébullition.
(élués de l'alumine I au moyen de pétrole léger)	5,7	Au moins 80 % de cette fraction paraissent constitués de naphthalènes alkylés et d'hydrocarbures aromatiques contenant 3 ou 4 anneaux et peut-être davantage. Des structures aromatiques reliées par des groupements CO peuvent aussi être présentes dans les composés à température d'ébullition inférieure à 320° C.
(élués de l'alumine I au moyen de benzène)	2,2	Prédominance d'hydrocarbures aromatiques contenant 3 anneaux par molécule. Quelques groupements CO sont présents.
Composés à haute teneur en oxygène (élués de l'alumine I au moyen d'alcool)	1,7	Contient des structures aromatiques — principalement des anneaux benzeniques et naphthaléniques — avec groupements CO et OH également présents.
(huiles visqueuses brun-rougeâtre ou gommes éluées de l'alumine II au moyen de mélanges chloroforme-alcool)	28,3	Structures aromatiques et groupements CO (aldéhyde, quinones ou cétones) présents dans toute la fraction. La teneur croissante en oxygène observée au fur et à mesure que les fractions sortent de la colonne chromatographique (de 5,9 % en poids dans le premier % élué jusqu'à 13,1 % en poids dans les derniers 7,3 %) peut, en partie, être attribuée à un accroissement du nombre de groupements CO et aussi à la présence de groupements OH (phénols empêchés ou alcools ou les deux) dans les dernières fractions. Pas de non-saturation oléfinique.
Résidus non examinés	37,8	Groupements hydroxyles (OH) présents dans la fraction insoluble dans le pétrole léger (30,7 % en poids):
Pertes opératoires	3,0	

TABLEAU IX.

Distillation fractionnée des éluats de l'alumine I (Réf. 4/P, 4/B, 4/A).

Référence de la fraction	Rendement en % de la fraction mère (% en poids)	Intervalle des températures d'ébullition calculées pour 760 mm Hg (°C)	Indice de réfraction n_D 20° C	Densité D_4 20° C	Dispersion spécifique	Analyse élémentaire (% en poids)			Poids moléculaire	Nombre moyen d'anneaux aromatiques	Proportion d'anneaux aromatiques (% en poids)
						C	H	O (par diff.)			
4/P ₁	2,2	199-237	1,5485			81,5	8,10	10,4	160		
4/P ₂	3,8	237-279	1,581			85,2	7,25	7,55	220		
4/P ₃	3,2	279-307	1,604			87,5	7,10	5,40	220		
4/P ₄	11,0	307-322	1,617	1,069	266	87,7	7,00	5,30	200		
4/P ₅	19,0	322-336	1,631	1,075	263	89,0	7,30	3,70	215	2,6	73,7
4/P ₆	7,4	336-359	1,636			88,6	7,55	3,85	210		
4/P ₇	10,2	359-407	1,637	1,080	290	88,4	7,25	4,35	210	2,7	79,7
4/P _R	43,2	> 407									
4/B ₁	72,0	312-480	1,652	1,109	325	87,7	7,00	5,3	220		
4/B _R	28,0	> 480									
4/A ₁	55,0	280-530	1,560	1,046	162	80,8	8,75	10,45	400		
4/A _R	45,0	> 530									

1°) Les fractions cire, référence 3/1-4 et 2/1 (7.7 % en poids de l'huile neutre).

Les valeurs de la dispersion spécifique (95-103) sont comprises dans les limites données par Dar-mois (3) pour les mélanges de paraffines et de naph-tènes. Les valeurs de la réfraction spécifique (0,325 à 0,330) sont aussi du même ordre que celles de mélanges de paraffines et de naph-tènes, dont les poids moléculaires donnés par Eisenlohn (4), s'échelonnent de 290 à 330. L'examen spectroscopique montra qu'il n'y avait pas d'anneaux aromatiques, que les cires étaient, de façon prédominante, saturées et qu'il y avait des chaînes de carbone ne contenant pas moins de six groupes méthylène ($-\text{CH}_2-$) par molécule. Il y avait aussi des indices d'un certain degré de non-saturation sous formes de types oléfiniques cis et trans $\text{RCH} = \text{CHR}$ et $\text{RCH} = \text{CH}_2$. La quantité de ce type de non-saturation diminuait à mesure que le point d'ébullition augmentait. On doit noter que, s'il y avait eu dans les cires un degré appréciable de non-saturation, les valeurs de la dispersion spécifique auraient été beaucoup plus élevées que celles effectivement observées.

Les valeurs du poids moléculaire indiquent que les cires contiennent, en moyenne, des molécules en C_{20} à C_{24} , bien que les valeurs des indices de réfraction soient plus élevées que celles des paraffines correspondantes, par exemple l'éicosane normal (C_{20} ; p.f. 36,4° C; p. éb. 340° C; n_D 50° C 1,4307) et le tétracosane normal (C_{24} ; p.f. 51,1° C; p. éb. 390° C; n_D 65° C 1,4303). Sur la base des indices dont on dispose à cet effet, il est vraisemblable que les cires contiennent quelques structures naph-téniques. Si elles sont entièrement satu-

rées, la relation de van Nes et van Westen donne environ 2 pour le nombre des anneaux naph-téniques par molécule; ceci veut dire que les cires, ou bien sont constituées d'homologues de naph-tènes dicycliques, ou bien sont des mélanges physiques de naph-tènes dicycliques et de paraffines. Un argument en faveur de cette conclusion est donné par la valeur observée du rapport (atomique) H/C (1,92), ce rapport étant de 1,8 dans le cas d'un naph-tène dicyclique et de 2,2 pour une paraffine contenant le même nombre d'atomes de carbone. La relation de van Nes - van Westen montre aussi qu'environ 40 % des fractions cire 3/1 et 2/1 sont constitués d'anneaux naph-téniques.

D'après cette image des molécules de cire, la valeur du poids moléculaire moyen dans un échantillon particulier choisi pour un examen plus poussé requerrait environ 32 atomes de carbone dans les chaînes aliphatiques. L'examen aux rayons X d'un échantillon de cette fraction cire, après recristallisation dans le benzène, montra que la paraffine nonacosane normale, $\text{C}_{29}\text{H}_{60}$ était effectivement présente. Le résultat fourni par les rayons X signifie aussi que les chaînes n'existent pas exclusivement dans des naph-tènes substitués, mais que certaines doivent être présentes sous forme de paraffines libres.

D'après l'examen des distillats de cire (voir tableau VII), il semblerait probable que ces fractions proviennent des parties paraffiniques de la cire qui leur a donné naissance. Des études des points d'ébullition en liaison avec les poids moléculaires indiquent que la longueur de la chaîne moléculaire s'échelonne de C_9 dans la première fraction à C_{23} dans le distillat final. Ceci est en

accord avec l'indication, donnée par la spectroscopie pour la fraction suivante (c'est-à-dire le résidu), que des chaînes ne contenant pas moins de 19 atomes de carbone par molécule sont présentes.

2°) *L'éluat au pétrole léger provenant de gel de silice, référence fraction huile 2/6-42 (11,5 % en poids de l'huile neutre).*

L'examen spectroscopique fournit des arguments à l'appui de l'existence d'une certaine séparation suivant la dimension de la molécule pendant la chromatographie. C'est ainsi que, dans la fraction 2/6, les anneaux aromatiques simples prédominent et l'on identifia des structures monosubstituées, méta et para disubstituées; dans les fractions extraites ultérieurement de la colonne (2/33-36), les structures aromatiques à noyaux fusionnés prédominaient. On identifia dans les deux échantillons une petite quantité de non-saturation oléfinique cis, trans, bien qu'elle fût en quantité moins forte que dans la fraction plus fortement adsorbée.

Cette image générale fut confirmée par l'analyse des anneaux suivant Hersh, qui indiqua que le nombre des noyaux aromatiques par molécule était de 1,4 dans l'échantillon 2/6 (pourcentage des noyaux aromatiques en poids : 27,6) et de 2,5 dans l'échantillon 2/33-36 (pourcentage des noyaux aromatiques en poids : 55,2).

Les spectres dans l'infra-rouge des distillats (référence 2/6 - 42/1 - 4) étaient caractéristiques d'hydrocarbures aromatiques substitués, le nombre de noyaux par molécule et le degré de substitution augmentant à mesure que la température d'ébullition augmentait. Les structures aromatiques s'échelonnaient depuis les benzènes et naphthalènes substitués dans la première fraction, distillant de 175 à 250° C (Hersh; $R_A = 1,7$; poids % des anneaux aromatiques : 69) jusqu'à trois structures annulaires et plus dans la quatrième fraction, distillant de 380 à 420° C ($R_A = 2,4$; poids % des anneaux aromatiques : 49). L'analyse élémentaire indique la présence d'un peu d'oxygène dans les distillats, sa quantité diminuant avec la température d'ébullition. Les indications fournies par la spectroscopie pour la présence d'oxygène ne sont pas concluantes, bien que la diminution de la teneur en oxygène puisse être mise en corrélation avec la diminution d'intensité d'un « coude » à 1640 cm^{-1} , qui peut avoir pour origine l'apparition d'un groupe carboxyle (quinone).

3°) *L'éluat au pétrole léger provenant de l'alumine de degré I, référence fraction huile, 4/P (5,7 % en poids de l'huile neutre).*

L'examen spectroscopique des distillats provenant de ce matériau montra que le nombre moyen d'anneaux par molécule augmentait à mesure

qu'augmentait la température d'ébullition, depuis les benzènes substitués dans la première fraction (intervalle de distillation 200 - 240° C) jusqu'aux benzènes et naphthalènes substitués dans la fraction suivante (intervalle de distillation 240 - 280° C) et aux naphthalènes substitués et aux structures à trois anneaux dans la quatrième fraction (intervalle de distillation 305 - 320° C). Deux types de groupement CO étaient présents dans chacune de ces fractions, mais la présence suggérée de tétralone ou de benzophénone dans la première de ces fractions n'était pas appuyée par l'examen des composés purs.

Les spectres dans l'infra-rouge de la cinquième fraction et des fractions à point d'ébullition encore plus élevé étaient caractéristiques de composés aromatiques substitués et semblables à ceux des fractions précédentes (références 2/6-42/1). On ne put déceler de groupements oxygénés dans ces fractions, bien que l'analyse élémentaire indiquât une teneur en oxygène de 3 à 4 %. Il semblerait donc raisonnable d'appliquer l'analyse Hersh à ce qui semble être essentiellement un mélange d'hydrocarbures aromatiques à noyau condensé. Pour la cinquième fraction (intervalle de distillation 320 - 340° C), le R_A semblerait être de 2,6 et le pourcentage en poids des noyaux aromatiques de 73,7 % (naphthalènes ou fluorènes substitués). De même, pour la septième fraction (intervalle de distillation 360 - 400° C), le calcul donne 2,7 pour le R_A et 79,7 % pour le pourcentage en poids d'anneaux (anthracènes ou phénanthrènes substitués).

Le plus que l'on puisse peut-être dire de cette fraction est qu'au moins 80 % sembleraient être constitués de naphthalènes substitués et d'autres hydrocarbures aromatiques contenant trois, quatre et peut-être un plus grand nombre d'anneaux.

4°) *L'éluat au benzène provenant d'alumine de degré I, référence fraction d'huile 4/B (2,2 % en poids de l'huile neutre).*

L'examen à l'ultra-violet indique que des aromatiques à trois anneaux étaient présents dans le distillat d'intervalle de distillation 310 - 480° C, avec quelques groupes CO répartis dans deux types de structure. D'après des considérations tenant au point d'ébullition, on pourrait s'attendre à ce qu'il y ait aussi des structures à quatre anneaux associés.

5°) *Fractions à teneur élevée en oxygène.*

On doit souligner que, en raison de leur histoire chromatographique, on pourrait s'attendre à ce que les fractions 2/6 - 42, 4/P et 4/B soient constituées exclusivement d'hydrocarbures aromatiques. La présence d'oxygène, telle que l'indiquent l'analyse élémentaire et l'identification de groupes CO, dans les distillats à point d'ébullition plus bas, par l'examen spectroscopique, complique les ana-

lyses de noyaux, mais nous ne jugeons pas que ces constatations militent contre les conclusions principales.

Les deux fractions suivantes, qui étaient fortement adsorbées sur la colonne chromatographique, contenaient une proportion significativement plus élevée d'oxygène que les fractions précédentes.

a) *L'éluat à l'alcool provenant de l'alumine de degré I, référence fraction huile 4/A (1,7 % en poids de l'huile neutre).*

L'examen spectroscopique indiqua que des naphthalènes et benzènes substitués étaient présents dans la fraction d'intervalle de distillation 300 - 500° C, et que le degré plus élevé d'adsorption sur la colonne chromatographique était dû à la présence de groupes OH (phénols empêchés ou alcools) aussi bien que de groupes CO.

b) *L'éluat au chloroforme et à l'alcool provenant de l'alumine de degré II. Références huiles visqueuses ou gommées brun rougeâtre, 1/14-62 (28,3 % en poids de l'huile neutre).*

L'examen spectroscopique indiqua que des structures aromatiques étaient partout présentes, sans saturation oléfinique. L'augmentation de la teneur en oxygène accusée par l'analyse élémentaire peut être mise en rapport avec l'augmentation de la quantité de groupes CO présents dans les fractions de degré croissant d'adsorption sur la colonne, et aussi avec l'apparition de groupes OH (alcools et peut-être aussi phénols empêchés) dans ces dernières fractions.

III. — CONCLUSIONS

1°) La proportion relativement élevée de phénols est un caractère important du goudron, bien que la quantité de phénol ordinaire qu'il contient n'ait été que d'environ 0,2 %, et celle de phénols potentiellement utiles (distillant au-dessous de 220° C) d'environ 4 % seulement. Il y avait en outre, dans le liquide aqueux, une proportion significative de phénols à bas point d'ébullition. Le rendement total en phénol était ainsi de 680 g par tonne de charbon carbonisé, dont 454 g par tonne étaient contenus dans le liquide aqueux; le rendement total en crésols était de 3 350 g par tonne de charbon carbonisé, dont 765 g par tonne étaient contenus dans le liquide aqueux, le rendement en pyrocatechine de 860 g par tonne dans le goudron et de 1 630 g par tonne dans le liquide aqueux.

La masse principale des phénols était à point d'ébullition élevé et, pour cette raison, le débouché serait incertain et à bas prix. La valeur de ces phénols supérieurs serait grandement accrue s'ils pouvaient être convertis avec un rendement élevé, en produits à point d'ébullition plus bas.

2°) L'huile neutre, dans l'échantillon de goudron étudié, ne contenait pas plus d'environ 10 % de paraffines et de cycloparaffines. La structure du reste du produit était essentiellement aromatique, environ 20 % comprenant des hydrocarbures et 30 % contenant ce que l'on appelle des composés oxygénés. Les 35 % environ d'huile neutre qui étaient insolubles dans le pétrole léger et, pour cette raison, ne furent pas examinés, sont également presque certainement de nature aromatique et contiennent des groupements oxygénés dans des structures complexes.

3°) Environ 40 % des hydrocarbures non-aromatiques étaient constitués de paraffines liquides, s'échelonnant, comme nombre d'atomes de carbone, de C₉ à C₂₀ approximativement, et 60 % étaient constitués de cires hydrocarbonurées ayant un nombre plus élevé d'atomes de carbone. L'hydrocarbure C₂₉H₆₀ fut isolé de ces cires, dans lesquelles on soupçonna aussi la présence de naphthalènes dicycliques.

4°) Dans les huiles hydrocarbonurées aromatiques, environ 50 % étaient constitués principalement de naphthalènes alcoylés, le reste contenant de 1 à au moins 4 noyaux aromatiques par molécule. Ces composés se séparaient, sur les colonnes chromatographiques utilisées, dans l'ordre d'un degré croissant d'aromaticité, c'est-à-dire dans l'ordre des dimensions moléculaires croissantes, de la substitution décroissante, de l'indice de réfraction croissant et du rapport atomique hydrogène-carbone décroissant.

5°) Tels qu'ils étaient chromatographiés, les « composés oxygénés aromatiques » étaient des substances gommeuses brun rougeâtre; mais à la distillation, ils donnaient des huiles fluides claires. On identifia dans ces structures, par spectroscopie d'absorption, des groupes CO et OH.

En raison de la proportion relativement élevée, dans l'huile neutre, de substances contenant de l'oxygène, une étude de leur nature et de leurs utilisations possibles pourrait, en dernière analyse, se révéler fructueuse.

6°) Comme dans le cas des phénols, une proportion élevée de l'huile neutre avait un point d'ébullition élevé (environ 70 % à 350° C). Sa valeur marchande serait certainement considérablement accrue si elle pouvait être convertie économiquement en produit à point d'ébullition plus bas.

7°) Le travail dont nous avons rendu compte était nécessairement incomplet. Une augmentation de nos connaissances sur la composition des goudrons requiert un fractionnement du produit de départ beaucoup plus fin que celui qui fut réalisé; ceci sera essayé, non seulement suivant les lignes déjà décrites, mais aussi par l'emploi de techniques telles que la chromatographie de séparation, la diffusion thermique, etc...

BIBLIOGRAPHIE.

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

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

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

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

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

TRAITEMENT INDUSTRIEL DU GOUDRON DE CARBONISATION A BASSE TEMPERATURE

par J. L. SABATIER

(Charbonnages de France).

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

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

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

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

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

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

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

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

I. — DISTILLATION PRIMAIRE

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

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

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

La distillation primaire fournit les fractions suivantes :

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