



**HAL**  
open science

## Solvolyse de charbons et de leurs macéraux

Catherine Lacordaire Wilhelm

► **To cite this version:**

Catherine Lacordaire Wilhelm. Solvolyse de charbons et de leurs macéraux. Chimie. Université Paul Verlaine - Metz, 1990. Français. NNT : 1990METZ015L . tel-01775866

**HAL Id: tel-01775866**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775866v1>**

Submitted on 24 Apr 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

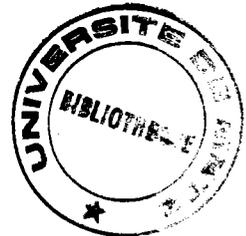
# UNIVERSITE DE METZ

.....

## THESE

.....

PRESENTEE POUR L'OBTENTION DU GRADE DE  
DOCTEUR  
MENTION CHIMIE-MOLECULAIRE



## SOLVOLYSE DE CHARBONS ET DE LEURS MACERAUX

PAR  
CATHERINE LACORDAIRE ép. WILHELM  
Ingénieur E.N.S.C.L

Soutenue le 22 octobre 1990  
devant la commission d'examen :

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	1990 0325
Cote	SM3 90/15
Loc	Magasin

Examineurs : Mme D. CAGNIANT : Professeur Emérite Université de METZ.  
MM.  
G. DJEGA-MARIADASSOU : Professeur, Université de PARIS VI.  
(rapporteur)  
P. GRAVELLE : Directeur-Adjoint, PIRSEM  
R. GRUBER : Maître de conférence, Université de METZ.  
S. JASIENKO : Professeur, Technical University of  
WROCLAW-Pologne.  
J.N. ROUZAUD : Chargé de Recherches CRSOCI-CNRS ORLEANS.  
(rapporteur)  
J.V. WEBER : Maître de conférence, Université de METZ.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique de l'Université de METZ sous la responsabilité de Madame le professeur D. CAGNIANT et Monsieur R. GRUBER, Maître de conférence. Qu'il me soit permis de leur exprimer toute ma reconnaissance pour leur accueil, leur confiance, leurs conseils, leur enthousiasme et pour le temps qu'ils m'ont consacré à l'élaboration et à la réalisation de ce travail.

Ce travail a été réalisé grâce à l'apport financier du Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) et du Programme Interdisciplinaire de Recherche sur les Sciences pour l'Energie et les Matières Premières (PIRSEM). Qu'il me soit permis de remercier ici M. P. Ch. GRAVELLE, Directeur Adjoint du PIRSEM pour sa confiance et l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de juger ce travail.

Ce travail s'intégrant dans le cadre du Programme International de Coopération Scientifique (PICS) "Carbochimie" France-Pologne, je tiens à remercier les membres polonais qui m'ont assisté lors de mes divers séjours en Pologne et qui ont mis à ma disposition les techniques et appareillages nécessaires au bon développement de ma thèse; MM. A. BYLICKI, S. JASIENKO, J. BIMER, S. DUBER, A. KRZTON et W.R. MAJEWSKI et Mesdames BUJNOWSKA et MARZEC.

Que M. G. DJEGA MARIADASSOU, Responsable du PICS trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour ses encouragements lors des séjours en Pologne et pour avoir accepté de juger ce travail.

Ce travail n'aurait pu être réalisé sans l'aide amicale d'un certain nombre de personnes que je remercie vivement :

- M. D. SEVERIN et Mademoiselle G. BUNTE, Institut für Erdölforschung (Clausthal-Zellerfeld RFA)
- MM. A.P. LEGRAND et P. TOUGNE, Laboratoire de Physique Quantique (Paris, France)
- M. W. PÜTTMANN, Département "für Geologie, Geochemie und Lagerstätten des Erdöls und der Kohle" (Aachen, RFA)
- M. H.-R. SCHULTEN, Département "of Trace Analysis, Fachhochschule Fresenius" (Wiesbaden, RFA)
- M. J.N. ROUZAUD, Centre de Recherche sur les Solides à Organisation Cristalline Imparfaite (CRSOCI)(Orléans, France)

Je tiens à remercier tout particulièrement M. Rouzaud pour avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens à remercier également le Centre de pyrolyse de Marienau.

Qu'il me soit permis de remercier M. J.V. WEBER, pour l'aide qu'il m'a apportée au cours de ma thèse et de sa bonne humeur. Je lui exprime ma gratitude pour sa présence dans ce jury.

Mes remerciements s'adressent également à tous les membres du laboratoire, notamment M. D. PAQUER (Directeur), aux professeurs et maîtres de conférences, ainsi qu'aux techniciens et camarades chercheurs.

Je tiens à remercier tout particulièrement MM. M. SWISTEK et T. ZIMNY et Mesdames LUCAS et WUNSCH pour l'aide qu'ils m'ont apportée durant ce travail mais surtout pour l'amitié qu'ils m'ont témoignée.

**A mon mari, ALAIN**

**A mon futur fils, LUDOVIC**

**A mes parents**

**Aux personnes qui m'ont assisté lors de ces derniers mois de thèse et de maternité**

## Avant-propos

Le travail que nous présentons, dans ce mémoire de Doctorat d'Université, concerne la

### **"Solvolyse des charbons et de leurs macéraux"**

On entend par solvolyse la rupture (ou "lyse"), sous l'action de solvants ("solvo") de certaines liaisons reliant entre elles des entités moléculaires constitutives de la "molécule charbon". Ces liaisons peuvent être de deux types : **liaisons de faible énergie** ( liaisons de Van der Waals, liaisons hydrogènes, interactions entre centres donneurs et accepteurs d'électrons), **liaisons covalentes**, fragilisées par la proximité de cycles aromatiques ou d'hétéroatomes.

Dans le cas de la rupture des liaisons de premier type on parlera de **solvolyse physique**, et de **solvolyse chimique** dans le second cas.

Quel est l'intérêt de la solvolyse ?

Si on se place sur le plan industriel, son utilisation en tant que tel comme procédé de valorisation du charbon est difficilement envisageable, la combustion et la carbonisation étant les seules voies actuellement développées ( excepté le procédé de liquéfaction selon Fischer-Tropsch). Toutefois un projet de R&D avait été envisagé dans les années 81 en Angleterre par le National Coal Board (IAE 1981- Coal Research, ISBN 92-2029-078-1) devant conduire en 1990 au développement commercial d'unités traitant de 200 000 à 500 000 tonnes/ jour ( extraction par l'huile anthracénique à 375-450°C sans catalyseur, ni pression d'hydrogène). L'objectif était l'obtention soit de carbone de haute pureté, soit de fuels liquides.

Par contre, si on se place sur le plan de la connaissance de la structure des charbons et celui de leur caractérisation en fonction de leur utilisation pour la carbonisation et , éventuellement, l'hydroliquéfaction, la solvolyse présente un intérêt fondamental.

notre étude se place dans ce cadre et concerne plus particulièrement la structure moléculaire du charbon envisagée sous son modèle actuel de structure biphasique avec une composante moléculaire susceptible d'être extractible, en partie ou en totalité, par solvolyse physique, sans destruction de la composante macromoléculaire (résidu d'extraction).

L'obtention, les caractérisations physico-chimiques et chimiques, et la réactivité de ces composantes constituent l'essentiel de notre travail. Celui-ci a été conduit dans le cadre du PICS carbochimie franco-polonais avec l'aide du PIRSEM et a permis l'établissement d'excellentes collaborations amicales et scientifiques avec les partenaires polonais.

# TABLE DES MATIERES

## INTRODUCTION

### POSITION DU SUJET DE RECHERCHE DANS LE CADRE DES CONNAISSANCES

ACTUELLES SUR LA STRUCTURE DU CHARBON.....	1
Références bibliographiques.....	6

## I. CHARBONS ET MACERAUX. Données en relation avec la solvolyse

1. FORMATION DU CHARBON.....	7
1.1. Dépôt et enfouissement de la matière organique.....	7
1.2. Fossilisation de la matière organique.....	8
1.3. Phase tardive de la fossilisation.....	8
2. PREMIER PARAMETRE: LE TYPE. PETROGRAPHIE DES CHARBONS.....	9
2.1. Groupe de la vitrinite.....	12
2.2. Groupe de l'inertinite.....	13
2.3. Groupe de l'exinite.....	13
2.4. Les lithotypes.....	13
3. DEUXIEME PARAMETRE: LE DEGRE DE HOUILLIFICATION OU RANG.....	14
4. TROISIEME PARAMETRE: LE FACIES.....	14

## II. SOLVOLYSE. Etude bibliographique

### INTRODUCTION

1. SOLVOLYSE PHYSIQUE.....	16
1.1. Aspect fondamental de la solvolyse physique.....	17
a. Travaux de Dryden.....	17
b. Travaux de Van Krevelen.....	19
c. Travaux de Marzec et coll.....	21
1.2. Choix du solvant .....	24
1.3. Effet du rang .....	28

1.4. Influence des conditions expérimentales.....	29
a. Rôle des ultrasons.....	29
b. Extraction par les solvants supercritiques.....	30
2. SOLVOLYSE CHIMIQUE.....	33
2.1. Le choix du solvant.....	34
2.2. La concentration en agent basique.....	34
2.3. Influence de la température.....	35
2.4. Effet du rang du charbon.....	37
Références bibliographiques.....	40

### III. PROCÉDES D'EXTRACTION

#### INTRODUCTION

1. ORIGINE DES ECHANTILLONS.....	46
1.1. Les charbons.....	46
1.2. Les macéreaux.....	48
2. EXTRACTION A LA NMP.....	50
2.1. Conditions opératoires de l'extraction.....	50
2.2. Extraction des composés modèles.....	50
2.3. Bilans d'extraction des charbons.....	51
2.4. Bilans d'extraction des macéreaux.....	55
3. TRAITEMENT PAR LE MELANGE METHANOL/ SOUDE: MeOH/NaOH.....	56
3.1. Mise au point du mode opératoire.....	56
3.2. Bilans des traitements par le mélange MeOH/NaOH.....	56
4. COMPARAISON DES PROCÉDES DE SOLVOLYSE.....	59

#### CONCLUSION

Références bibliographiques.....	65
----------------------------------	----

# IV. IDENTIFICATION STRUCTURALE DES CHARBONS, DES MACERAUX ET DES PRODUITS DE SOLVOLYSE

## INTRODUCTION

### A. UTILISATION DES METHODES SPECTROSCOPIQUES

1. ANALYSE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER IR/TF.....	68
1.1. Introduction.....	68
1.2. Etude bibliographique. Application de l'IR/TF à l'analyse du charbon et de ses dérivés.....	68
1.3. Réalisation expérimentale des spectres.....	70
1.4. Méthode de détermination des paramètres structuraux.....	70
1.5. Résultats obtenus dans le cas des charbons et des macéraux.....	71
1.6. Résultats obtenus par analyse des produits d'extraction.....	75
1.7. Conclusion.....	78
2. ANALYSE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU $^{13}\text{C}$ A L'ETAT SOLIDE $^{13}\text{C}$ RMN .....	79
2.1. Introduction.....	79
2.2. Etude bibliographique. Application de la RMN $^{13}\text{C}$ à l'état solide à l'analyse du charbon et de ses dérivés.....	79
2.3. Réalisation des expériences de RMN $^{13}\text{C}$ à l'état solide.....	80
2.4. Méthode de détermination des paramètres structuraux.....	81
2.5. Résultats de la RMN appliquée aux charbons et à leurs macéraux.....	82
2.6. Application aux charbons et aux produits d'extraction.....	92
2.7. Conclusion.....	97
3. ANALYSE PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE RPE.....	99
3.1. Introduction.....	99
3.2. Application de la RPE à l'analyse du charbon et de ses dérivés.....	99
3.2.1. Cas des charbons.....	99
3.2.2. Cas des lythotypes et des macéraux.....	100
3.2.3. Cas des interactions charbon-solvant.....	101
3.3. Réalisation expérimentale des spectres.....	102
3.4. Méthode de détermination des paramètres RPE.....	103
3.5. Résultats de la RPE appliquée aux charbons, aux macéraux et aux produits d'extraction.....	105

3.5.1. Analyse à l'air.....	105
a. Cas des charbons et des macéraux.....	106
b. Cas des charbons et des produits d'extraction.....	110
3.5.2. Analyse sous vide.....	113
a. Cas des charbons et des macéraux.....	114
b. Cas des charbons et des produits d'extraction.....	116
3.6. Conclusion.....	118

## **B. UTILISATION DES METHODES THERMIQUES COUPLEES A LA SPECTROMETRIE DE MASSE**

1. ANALYSE PAR THERMODESORPTION SUIVIE DE LA CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE COUPLEE A LA SPECTROMETRIE DE MASSE : TD-GC/MS.....	122
1.1. Introduction.....	122
1.2. Etude bibliographique. Application de la TD-GC/MS à l'analyse de charbons et de ses dérivés.....	123
1.3. Réalisation expérimentale des analyses de TD-GC/MS.....	124
1.4. Analyse des charbons et des macéraux par TD-GC/MS.....	124
1.4.1. Cas des charbons.....	124
1.4.2. Cas des macéraux.....	127
1.5. Conclusion.....	134
2. ANALYSE PAR PYROLYSE COUPLEE A LA SPECTROMETRIE DE MASSE PAR IONISATION DE CHAMP Py-FIMS.....	135
2.1. Introduction.....	135
2.2. Etude bibliographique. Application de la Py-FIMS à l'analyse des charbons et de ses dérivés.....	135
2.3. Réalisation expérimentale des analyses par Py-FIMS.....	140
2.4. Analyse de nos échantillons par Py-FIMS.....	140
2.4.1. Cas des extraits NMP.....	140
2.4.2. Cas des extraits NMP des macéraux du GC.....	148
2.5. Conclusion.....	155

## **C. ANALYSE DES PRODUITS DE SOLVOLYSE PAR FRACTIONNEMENT PRIMAIRE : SONICATION (US) ET EXTROGRAPHIE (EX)**

### **INTRODUCTION**

1. PRESENTATION DES TECHNIQUES DE SONICATION ET EXTROGRAPHIE.....	160
1.1. Extraction aux solvants sélectifs : SONICATION US.....	160

1.2. Extrographie EX.....	160
2. APPLICATION AUX ECHANTILLONS.....	161
3. ANALYSE DES FRACTIONS US ET EX.....	165
3.1. Apport de la spectroscopie infrarouge IR.....	165
3.2. Apport de la Résonance Magnétique Nucléaire RMN- <sup>1</sup> H.....	167
3.3. Apport de la chromatographie gazeuse GC-CC.....	171
3.4. Apport de la chromatographie liquide par perméation de gel GPC.....	173
3.5. Analyses élémentaires et masses molaires moyennes.....	176
4. CONCLUSION.....	178
Références bibliographiques.....	179

## V. ETUDE DE L'INFLUENCE DES PHASES "MACROMOLECULAIRE ET MOLECULAIRE" SUR LA TEXTURE DES COKES.

### ANALYSE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION

#### INTRODUCTION

1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE. APPORT DE LA MET DANS L'ANALYSE DES CHARBONS ET DES COKES.....	185
1.1. Analyse des charbons.....	185
1.2. Analyse des cokes.....	187
2. REALISATION DES EXPERIENCES DE MET.....	189
3. APPLICATION AUX CHARBONS ET AUX PRODUITS D'EXTRACTION.....	190
4. CONCLUSION.....	193
Références bibliographiques.....	194

### CONCLUSION GENERALE

## ANNEXES

Annexe A : Extraction à la NMP.....	205
Annexe B : Traitement par le mélange MeOH/NaOH.....	207
Annexe 1 : Analyse centésimale.....	208
Annexe 2 : Chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire (on column).....	208
Annexe 3 : Spectroscopie IR.....	209
Annexe 4 : IR/TF.....	210
Annexe 5 : Interprétation des résultats de IR/TF.....	211
Annexe 6 : RMN <sup>13</sup> C.....	212
Annexe 7 : Attribution des bandes RMN <sup>13</sup> C.....	213
Annexe 8 : RPE.....	214
Annexe 9 : TD-GC/MS.....	215
Annexe 10 : Py-FIMS.....	216
Annexe 11 : Extraction par ultra-sons US.....	217
Annexe 12 : Extrographie SESC-EX.....	218
Annexe 13 : RMN <sup>1</sup> H.....	219
Annexe 14 : Chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire (injection split/splitless).....	219
Annexe 15 : Chromatographie liquide par perméation de gel.....	220
Liste des figures.....	221
Liste des tableaux.....	225

# INTRODUCTION

## POSITION DU SUJET DE RECHERCHE DANS LE CADRE DES CONNAISSANCES ACTUELLES SUR LA STRUCTURE DU CHARBON

L' "appellation" charbon est un terme générique qui rassemble des matériaux complexes et hétérogènes, constitués principalement de carbone, hydrogène, oxygène, en moindre quantité de soufre et d'azote, ainsi que de matières minérales. La variété des compositions élémentaires C,H,O des charbons est classiquement représentée par le diagramme de Van Krevelen (1) (H/C at. en fonction de O/C at.) . (figure 1)

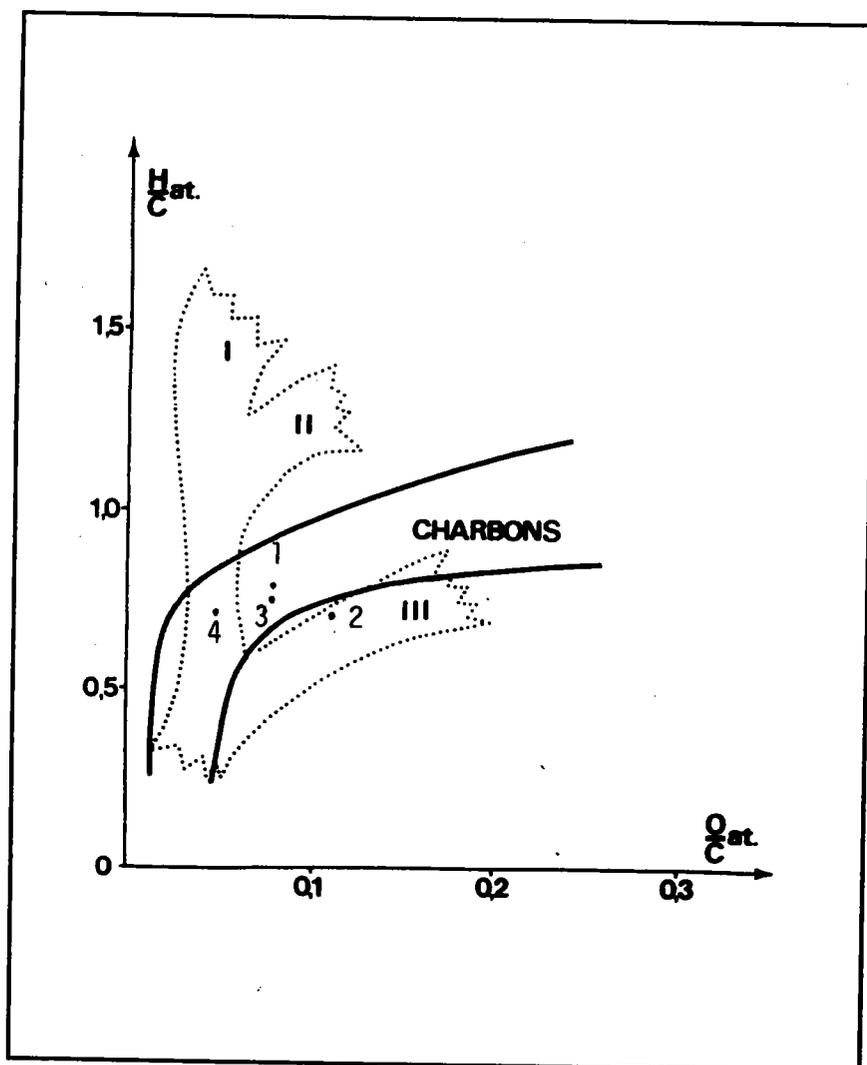


Figure 1. Diagramme de Van Krevelen des kérogènes et des charbons (1)

Les lignes I,II et III correspondent à l'évolution des kérogènes

(1. FCM; 2. FC; 3. GC; 4. OC : charbons étudiés dans le cadre de la thèse)

La caractérisation des charbons est un problème important lié en particulier à leur valeur d'usage (carbonisation, combustion, hydroliquéfaction...). Dans ce but, des techniques

conventionnelles, souvent normalisées, sont couramment utilisées. Elles reposent sur la détermination de la composition centésimale (teneur en carbone % C), de la composition macérale (pouvoir réflecteur de la vitrinite PRV), d'indices (matières volatiles MV, carbone fixe FC, gonflement IG, plasticité, agglutination et dilatométrie). A ces méthodes anciennes, plus ou moins empiriques pour certaines, mais de mise en oeuvre aisée, sont venues s'adjoindre ces dernières années des méthodes plus sophistiquées (spectroscopiques généralement) nécessitant un investissement lourd (Résonance Magnétique Nucléaire RMN  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  à l'état solide, Infrarouge à Transformée de Fourier IR/TF, Résonance Paramagnétique Electronique RPE, Microscopie Electronique à Transmission MET).

Les unes et les autres ont tenté de caractériser un charbon par un paramètre de rang, et de corréler ce paramètre à la valeur d'usage du charbon. Sans prétendre être exhaustif, citons parmi les principaux paramètres utilisés:

- la teneur en carbone % C
- le pourcentage de matières volatiles % MV et le rapport MV/FC
- le pouvoir réflecteur de la vitrinite PRV
- le facteur g de Landé (RPE)
- l'organisation des unités structurales de base (USB) mise en évidence par MET et évoluant au cours de 3 stades de houillification entre un désordre total (stade 1-charbons jeunes) jusqu'à une organisation moléculaire plastique à longue distance (stade 3-anthracite) via le stade 2 (début d'organisation).

L'une des difficultés majeures lors de l'utilisation de ces paramètres est l'absence de relations univoques avec le rang. Citons à titre d'exemple que deux charbons de rang différent peuvent avoir le même PRV et que, inversement, deux charbons appartenant à la même couche peuvent avoir des PRV différents.

Une autre difficulté apparaît lorsque l'on essaye d'établir des corrélations entre ces paramètres de rang, établis à l'aide de méthodes très différentes dans leur conception et de surcroît appliquées à un matériau aussi hétérogène que le charbon.

Si toutes les méthodes citées ci-dessus ont en commun d'être applicables à l'échantillon dans sa globalité, sans nécessiter un quelconque fractionnement préalable, il convient de remarquer que certaines d'entre elles, telle la détermination de la composition macérale, caractérisent le charbon à une échelle **macroscopique et microscopique**, d'autres telles la MET pour l'étude

des USB et la RPE (traduisant l'existence de centres paramagnétiques ou l'influence de l'environnement des électrons sur le facteur g), se placent essentiellement à une échelle microscopique (MET) ou même moléculaire (RPE).

C'est précisément à l'aide de méthodes permettant d'appréhender la structure moléculaire des charbons- RMN à l'état solide  $^{13}\text{C}$  et  $^1\text{H}$ - qu'a pu être développé récemment le modèle de "structure biphasique" selon lequel une matrice réticulée macromoléculaire accueillerait dans ses mailles une phase de poids moléculaire plus faible. L'application des techniques de pulses et la détermination des temps de relaxation en RMN  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  du solide ont conduit à considérer la phase réticulée comme une phase rigide, non mobile par opposition à la phase piégée dite liquide ou mobile ou moléculaire (2-7). A noter que les termes "mobile et non mobile" dérivent de la mise en évidence par RMN  $^1\text{H}$  de deux types de protons se différenciant par leurs temps de relaxation.

La phase mobile serait susceptible d'être extraite en partie ou en totalité par des solvants sans destruction de la matrice rigide. Cette action de solvolysse physique est schématisée figure 2.

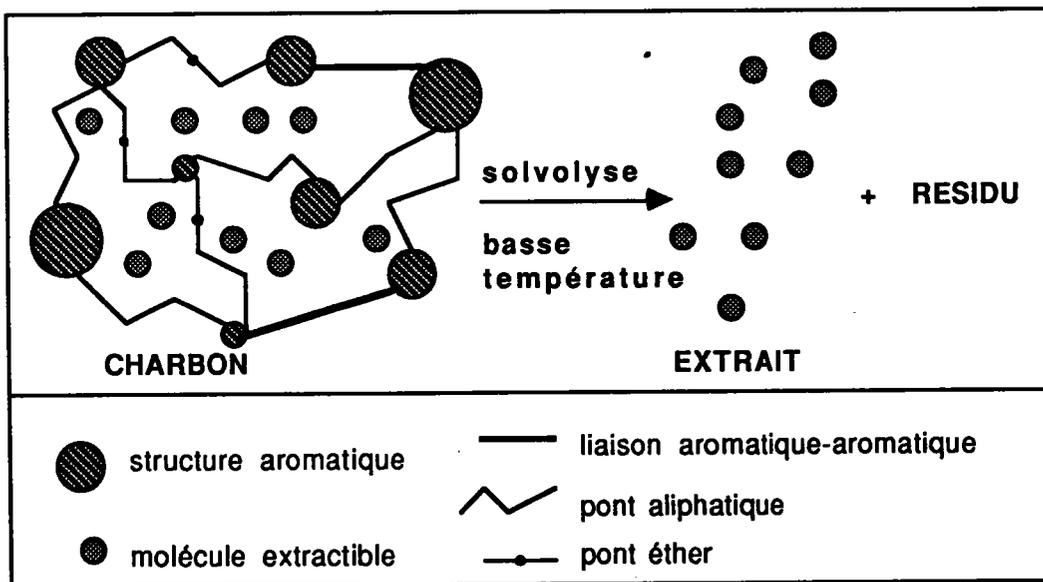


Figure 2. Représentation schématique de la structure "biphasique" du charbon et de l'action de la solvolysse

Notre travail s'inscrit dans ce contexte. Il a pour but de caractériser la **phase extractible** obtenue par **solvolyse physique** de **charbons** et de leurs **macéraux**. Cette caractérisation repose essentiellement sur des méthodes physicochimiques (RMN, RPE, IR/TF) et chromatographiques. La caractérisation de la **matrice macromoléculaire** débarrassée de la phase extractible ("résidu" fig.2) fait appel, indépendamment des mêmes méthodes physicochimiques, à des méthodes de dégradation par "solvolyse chimique" (cf traitement par le mélange NaOH/MeOH).

L'analyse détaillée des produits résultant de ces différents traitements doit avoir pour conséquence l'établissement de relations entre:

- la **phase extractible**
- la **phase macromoléculaire**
- le **rang du charbon**
- la **nature du macéral**.

Enfin, nous avons envisagé d'étudier l'influence de ces phases -macromoléculaire et moléculaire- sur la carbonisation du charbon. Cette partie de notre étude doit pouvoir montrer comment la connaissance de leur structure chimique peut permettre de prévoir le comportement des charbons au cours des traitements thermiques, préalables à tout procédé de valorisation, par pyrolyse ou par hydroliquéfaction.

Le plan de notre travail est le suivant:

- I. **CHARBONS et MACERAUX.** Données en relation avec la solvolysé
  - II. **SOLVOLYSE.** Etude bibliographique
  - III. **MISE AU POINT** des procédés d'extraction
    - III.1. solvolysé physique: **extraction à la NMP**
    - III.2. solvolysé chimique: **traitement par le mélange NaOH/MeOH**
  - IV. **IDENTIFICATION STRUCTURALE** des charbons, des macéraux et des produits d'extraction
    - A. Utilisation des méthodes spectroscopiques
    - B. Apport des méthodes thermiques couplées à la spectrométrie de masse
    - C. Analyse des produits d'extraction par fractionnement primaire : sonication (US) et extrographie (EX)
  - V. **ETUDE** de l'influence des phases macromoléculaire et moléculaire sur la texture des cokes.  
Analyse par **microscopie électronique par transmission MET.**
- CONCLUSION**

## Références bibliographiques

1. D.W. VAN KREVELEN, Coal Elsevier, Amsterdam (1961)
2. J.W. LARSEN, M.L. GORBATY et I. WENDER, Coal Science vol.3, London, 152 (1984)
3. A. GRINT, S. MEHANI, M. TREWHELLA et M.J. CROOK, Fuel, 64,1355 (1985)
4. D. BODZEK et A. MARZEC, Fuel,60,47 (1981)
5. A.JURKIEWICZ, A. MARZEC et N. PISLEWSKI, Fuel, 61, 647 (1982)
6. P.H. GIVEN, A. MARZEC, W.A. BARTON, L.J. LYNCH et B.C. GERSTEIN, Fuel,65, 155 (1986)
7. F. DERBYSHIRE, A. MARZEC, H.-R. SCHULTEN, M.A. WILSON, A. DAVIS, P. TEKELY, J.J. DELPUECH, A. JURKIEWICZ, C.E. BRONNIMANN, R.A. WIND, G.E. MACIEL, R. NARAYAN, K. D. BARTLE et C. SNAPE, Fuel, 68, 1091 (1989)

# I.CHARBONS ET MACERAUX

**Données en relation avec la solvolysse**

Nous présentons dans ce chapitre quelques considérations relatives à la formation des charbons et à l'origine des macéraux.

Il nous apparait en effet essentiel de rappeler ces notions qui interviendront par la suite dans la discussion de nos résultats.

La qualification d'un charbon suppose que l'on puisse répondre à trois questions fondamentales:

- quel est son **type** rendant compte de la constitution pétrographique?
- quel est le degré d'évolution ou **rang** atteint par ce charbon?
- quel est son **faciès** (minéraux associés à la matière organique)?

Avant d'aborder ces trois points, il convient de définir quelles sont les substances qui sont à l'origine de la formation des charbons et dans quelles conditions géologiques elles ont pu se concentrer et évoluer.

## **1. FORMATION DU CHARBON**

Le charbon peut être défini comme une masse stratifiée, compacte de débris végétaux (1) qui a été modifiée chimiquement et physiquement par des agents naturels (température t°, pression, bactéries, humidité, enfouissement). Les différentes étapes du processus de transformation sont les suivantes:

- dépôt et enfouissement de la matière organique
- fossilisation de la matière organique
- phase tardive de la fossilisation.

### **1.1. Dépôt et enfouissement de la matière organique**

Sous l'action de bactéries, de l'oxygène et des conditions physicochimiques du milieu, les débris végétaux déposés subissent une altération importante. Les effets observés sont:

- une dégradation par hydrolyse;
- une désorganisation des structures lignocellulosiques sous l'effet de microorganismes par transformation aérobie en surface et anaérobie en profondeur;
- un confinement du milieu ambiant,
- une compaction avec expulsion d'eau due au dépôt de stériles (ex: grès) qui provoque un enfouissement de la matière organique, définitivement mise à l'abri de l'air.

Cette première phase de transformation est appelée **diagenèse**.

## 1.2. Fossilisation de la matière organique

La matière organique enfouie n'est plus soumise qu'à trois facteurs: le temps, la température et la pression.

Sous l'effet de ces trois paramètres qui évoluent au fur et à mesure de l'enfoncement, la matière organique perd de l'eau et du CO<sub>2</sub>, puis on observe une rupture des chaînes aliphatiques, la formation de composés cycliques et enfin l'aromatisation précoce. Cette phase porte le nom de **catagenèse** et correspond à la formation des charbons cokéfiabiles.

## 1.3. Phase tardive de la fossilisation

Les transformations ultérieures se caractérisent par:

- une baisse de la teneur en hydrogène, expulsé sous forme de méthane;
- une extension de la condensation des cycles carbonés et un réarrangement textural;
- le développement d'une porosité très fine consécutive au départ de gaz légers.

Cette phase ultime porte le nom de **métagenèse** et conduit à la formation d'anthracite.

Ces différentes étapes de transformation peuvent être représentées sur un diagramme de Van Krevelen (figure 3).

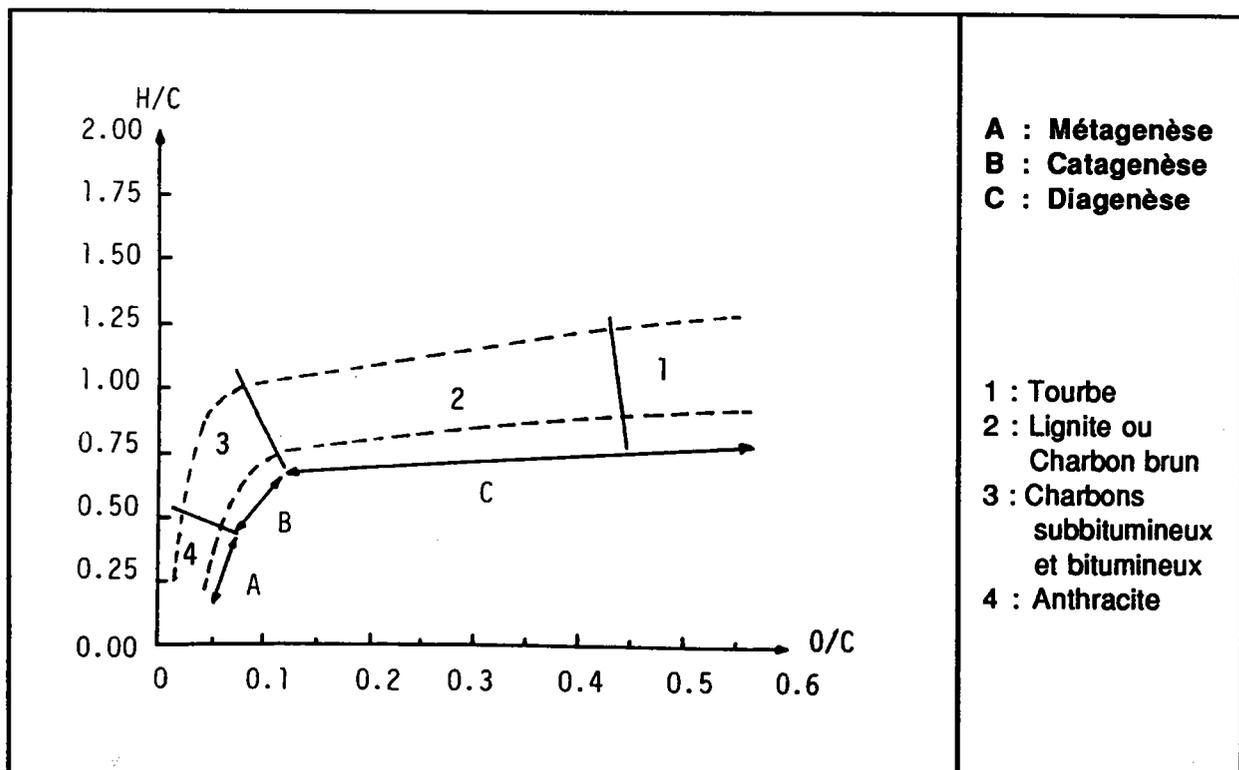


Figure 3. Evolution de la composition élémentaire des charbons pendant l'enfouissement (2).

Les propriétés des charbons vont donc dépendre de trois paramètres fondamentaux:

- le **type** représentant les matériaux précurseurs;
- le degré de houillification ou **rang**;
- le **faciès** représentant l'état des matières minérales associées.

## 2. PREMIER PARAMETRE: LE TYPE. PETROGRAPHIE DES CHARBONS

L'examen de charbons au microscope optique met en évidence les constituants élémentaires appelés **macéraux**. Ce sont des plages caractéristiques identifiables par la forme, la couleur ou la morphologie. Ils représentent les vestiges plus ou moins reconnaissables des composants de la flore originelle dont l'altération est caractéristique du macéral considéré (figure 4).

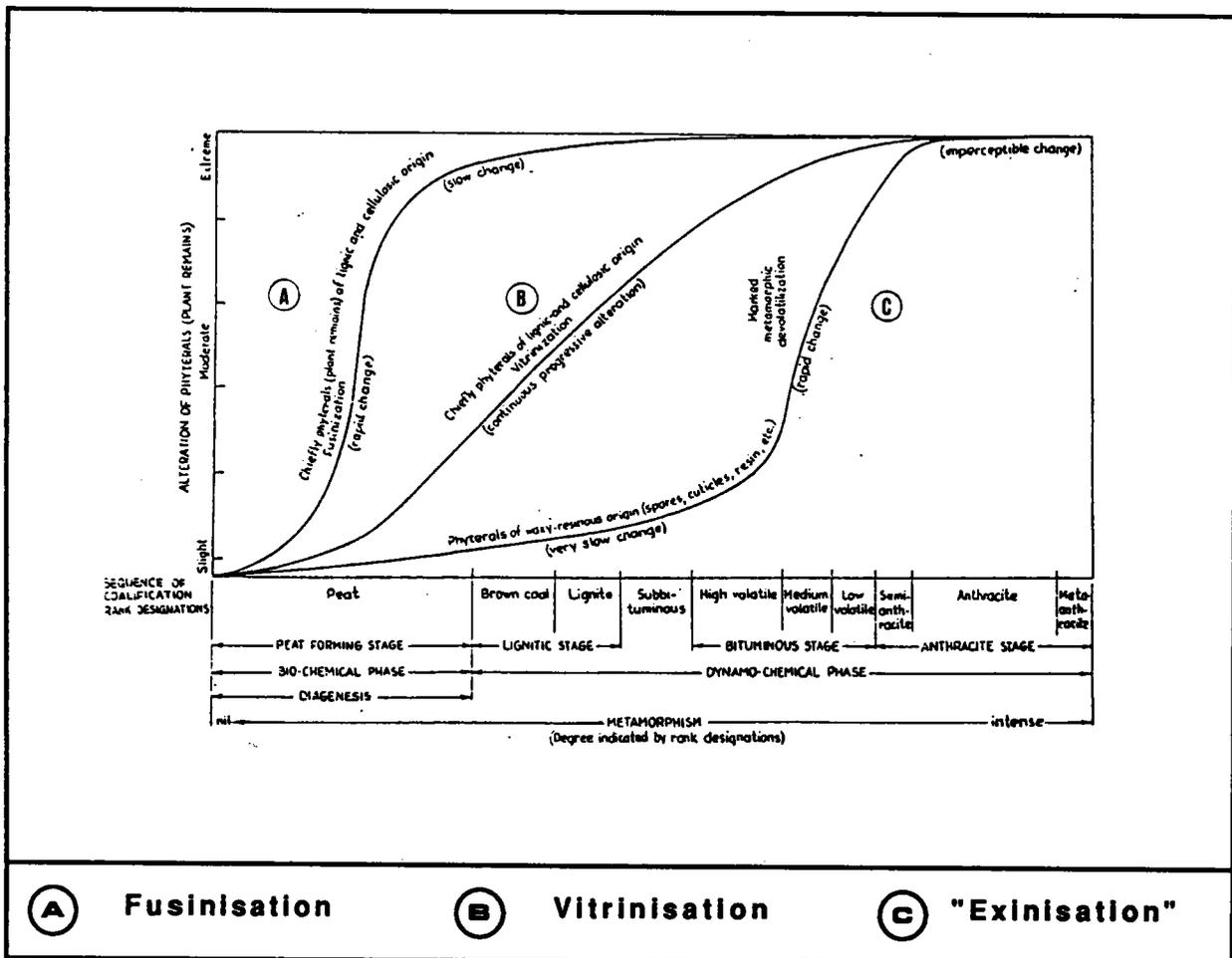


Figure 4. Altération des débris végétaux observée pour les divers macéraux (3).

On les classe en trois groupes:

- le groupe de la **vitrite** dont les précurseurs sont les produits lignocellulosiques gélifiés à l'abri de l'air (vitritisation);
- le groupe de l'**inertinite** qui dérive des mêmes tissus mais par voie au moins partiellement aérobie (fusinitisation);
- le groupe de l'**exinite** qui rassemble des éléments assez disparates tels les spores, les cuticules, les résines, les algues, etc... ("exinitisation").

La classification de ces groupes ainsi que leurs subdivisions sont reportées tableau 1.

L'examen des macéraux au microscope optique est donné figure 5 (photos fournies par le Centre de Pyrolyse de Mariénau).

groupe de macéraux	macéral	subdivision macéral
<b>VITRINITE</b>	Télinite  Collinite   Vitrodétrinite	Télinite 1 Télinite 2 Télocollinite Gélocollonite Desmocollinite Corpocollinite
<b>EXINITE (Liptinite)</b>	Sporinite Cutinite Résinite Alginate Liptodétrinite	
<b>INERTINITE</b>	Micrinite Macrinite Semi-fusinite Fusinite  Sclérotinite Inertodétrinite	Pyro-fusinite Dégrado-fusinite

**Tableau 1. Classification des macéraux (4)**

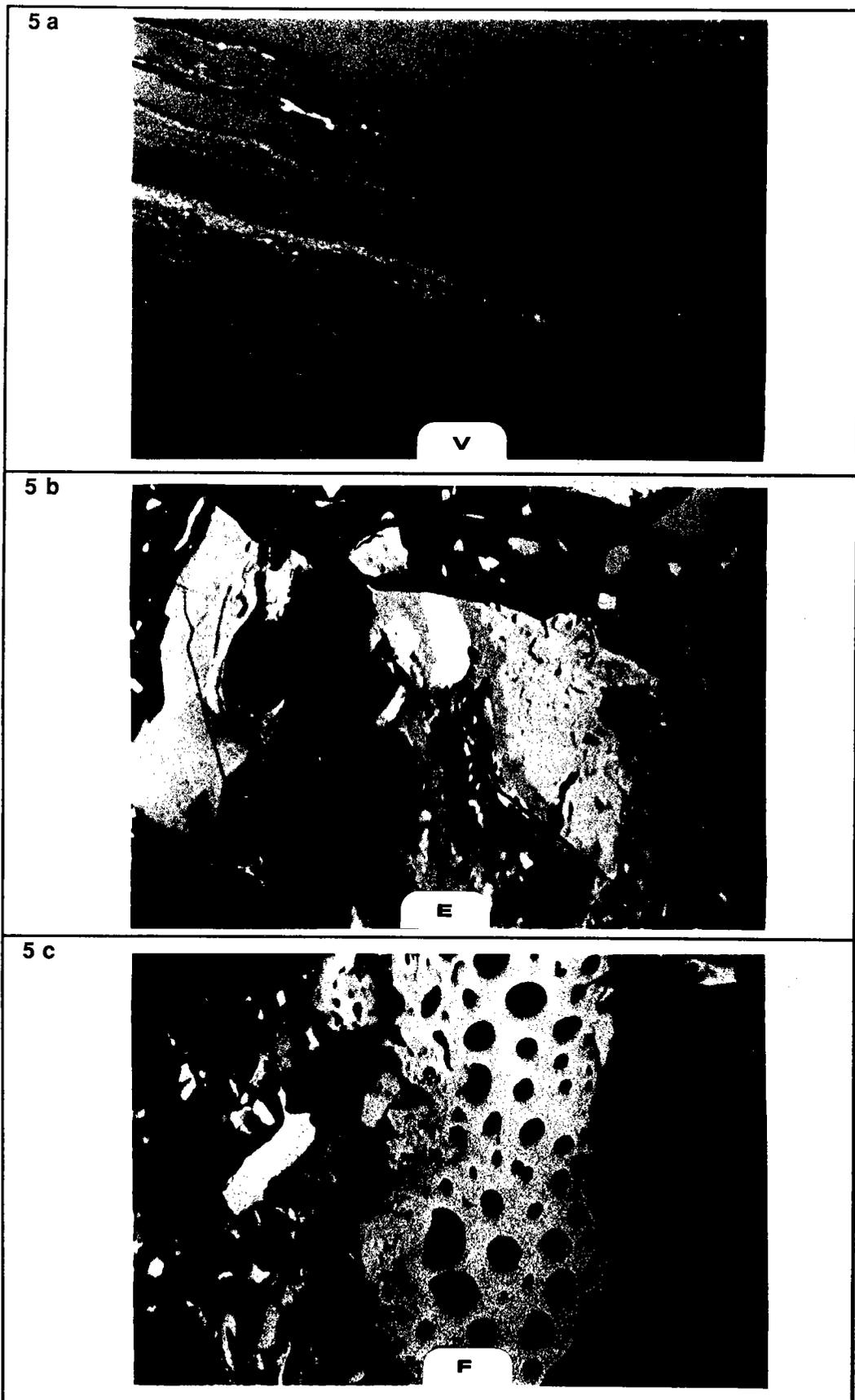


Figure 5. Examen des macéraux au microscope optique

5a. Vitrinite V; 5b. Exinite E; 5c. Fusinite F

## 2.1. Groupe de la vitrinite

Les macéraux de ce groupe forment de grandes plages relativement homogènes. Leur brillance ou pouvoir réflecteur augmente de façon continue avec le degré de houillification, en relation avec l'organisation de la phase carbonée. De par ses conditions de formation, la vitrinite présente des taux d'hydrogène et d'oxygène intermédiaires entre ceux de l'exinite et de l'inertinite d'un même charbon (figure. 6; tableau 2).

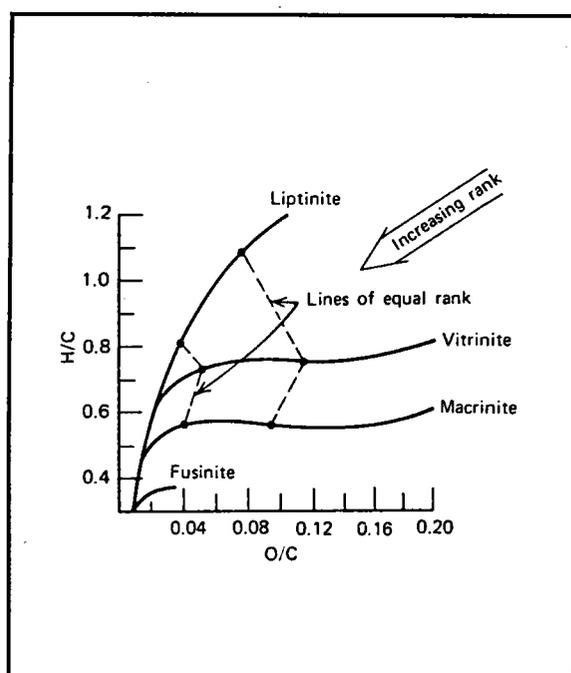


Figure 6. Evolution des macéraux basée sur les rapports H/C et O/C (5)

	EXINITE	VITRINITE	FUSINITE
C	82-83	83	83-85 → 94
H	8,7-9	5,5	2,7-4,0
N	6,0-7,3	9,0-10,1	9-12
O	0,5-1,4	1,3-2,0	1,3-1,9

Tableau 2. Variation de la composition centésimale des macéraux

## 2.2. Groupe de l'inertinite

Les tissus lignocellulosiques ayant subi une dégradation partiellement aérobie, il y a eu aromatisation précoce et formation de liaisons oxygénées. L'ensemble de ces réactions a eu pour effet de rendre la structure plus rigide. Parmi ces macéraux, on peut citer:

- la fusinite qui a conservé la structure du tissu végétal;
- la semi-fusinite où la structure botanique est moins bien conservée et présente une gélification partielle.

## 2.3. Groupe de l'exinite ( ou liptinite)

Les macéraux de ce groupe sont généralement peu abondants, mais très réactifs. Au fur et à mesure que le degré d'évolution croît, ils se confondent avec la vitrinite.

## 2.4. Les lithotypes

Le concept de macéral ne recouvre pas toute la réalité de la structure microscopique des charbons. En effet, ceux-ci sont groupés selon des associations préférentielles aboutissant à la formation de certains lits particuliers, les **lithotypes**, caractérisés par un aspect reconnaissable à l'oeil nu. On peut distinguer ainsi:

- le **vitrain**: lits vitreux, comportant une fissuration orthogonale favorisant le bris en grains anguleux;
- le **clarain**: lits semi-brillants, moins vitreux et moins fissurés;
- le **durain**: lits mats, ternes et compacts;
- le **fusain**: lits pulvérulents, ternes ou d'aspect soyeux.

Observé au microscope, chacun de ces lits présente des associations préférentielles: les **microlithotypes** (cf tableau 3).

Microlithotypes	Composition en groupes de macéraux
Monomacéral Vitrinite Liptite Inertite	Vitrinite Exinite (Liptinite) Inertinite
Bimacéral Clarite Durite Vitrinertite	Vitrinite + Exinite Inertinite + Exinite Vitrinite + Inertinite
Trimacéral Trimacérite	Vitrinite + Exinite + Inertinite

**Tableau 3. Classification des principaux microlithotypes (6).**

### **3. DEUXIEME PARAMETRE: LE DEGRE DE HOUILLIFICATION OU RANG**

La houillification entraîne un enrichissement en carbone avec élimination d'hydrogène et d'oxygène (cf figure 1). Il en résulte qu'un certain nombre de paramètres évoluent de manière continue et monotone au cours de la houillification. On peut citer notamment:

- teneurs en C,H,O;
- pouvoir réflecteur de la vitrinite PRV;
- teneur en matières volatiles % MV.

### **4. TROISIEME PARAMETRE: LE FACIES**

Le faciès décrit comment les matières organiques et minérales sont associées. Parmi les différents minéraux, on peut distinguer:

- les minéraux qui préexistaient dans le précurseur (minéraux synergétiques);
- les minéraux mélangés aux débris végétaux pendant la phase de dépôt (minéraux épigénétiques);
- les débris de roche qui enchassent les couches de charbon.

La teneur en matière minérale des charbons, généralement comprise entre 7-8% , peut aller jusqu'à 35% pour des charbons peu évolués. Elle est constituée principalement d'aluminosilicates, de carbonates, de sulfures et de phosphates (7).

## **II. SOLVOLYSE**

**Etude bibliographique**

## INTRODUCTION

La conception actuelle de la structure des charbons fait intervenir un système à deux composantes particulièrement bien visualisé par le modèle de Schinn (8):

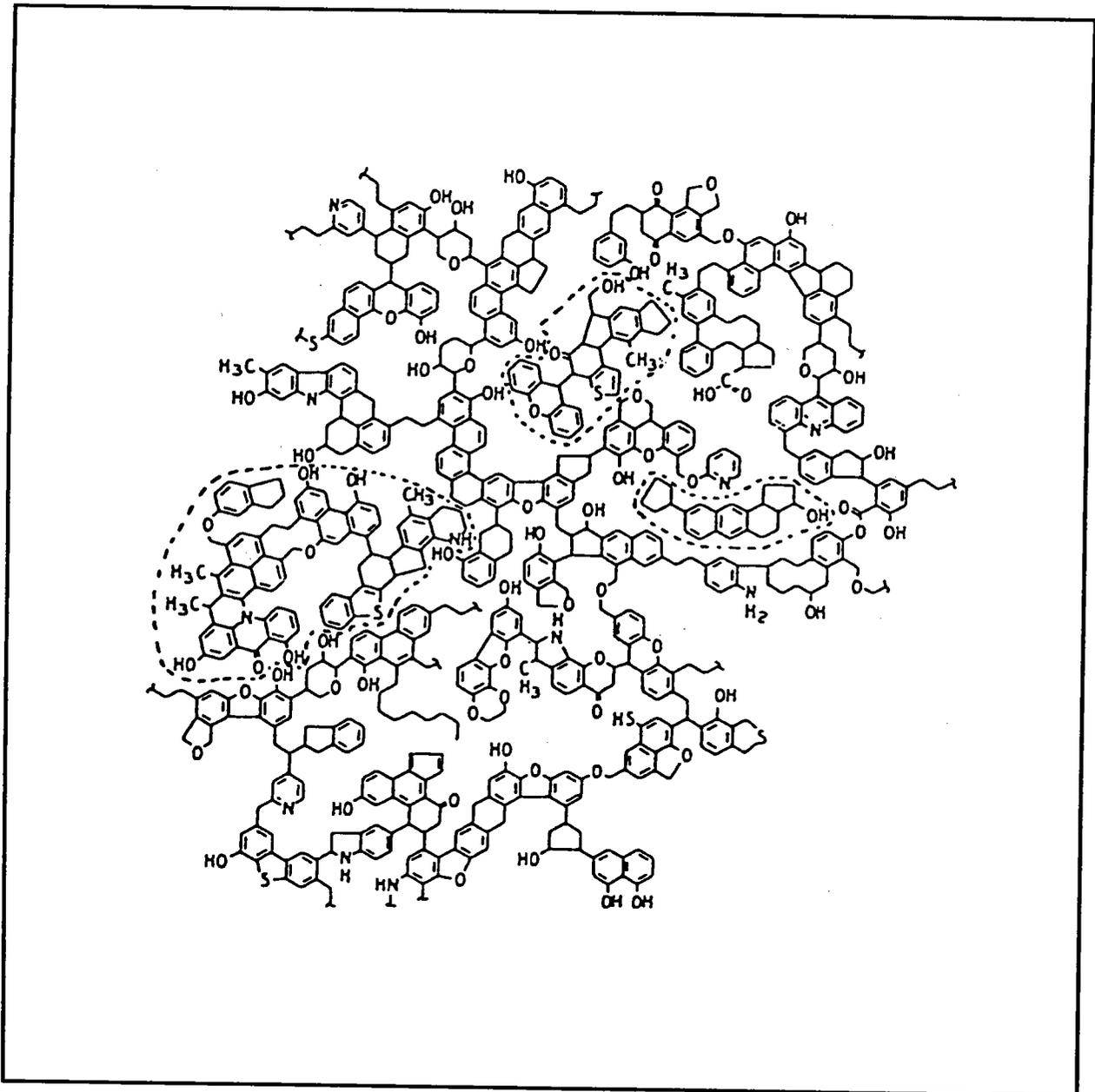


Figure 7. Modèle de Schinn (tenant compte du concept de phase mobile)(8)

- une matrice tridimensionnelle composée d'unités aromatiques ou semi-aromatiques liées entre elles par des ponts oxygénés (éthers), sulfurés (thioéthers) ou des chaînes aliphatiques. L'aptitude des charbons au gonflement en présence de solvants, comme le font les polymères réticulés (9,10), est un argument en faveur d'une telle structure;

- cette matrice peut piéger des **molécules organiques de petites tailles**, dont certaines peuvent être extraites par les solvants. Elles constituent la phase liquide ou moléculaire.

Certains auteurs parlent également de phase mobile (11-17), cette dénomination provenant de la mobilité des protons en RMN-<sup>1</sup>H.

La liaison entre la phase macromoléculaire et la phase moléculaire serait assurée par des **liaisons de faible énergie** (liaisons hydrogène, liaisons de type Van der Waals, interactions par complexe de transfert de charge).

Ce concept d'un modèle biphasique permet d'envisager une approche structurale des charbons, d'une part par l'étude de la phase moléculaire, d'autre part par celle de la phase macromoléculaire.

De ce fait, la **solvolyse** représente une approche intéressante à plusieurs titres (une mise au point lui a été récemment consacrée (18) qui servira de base à notre discussion).

-La **solvolyse physique** permet de séparer un extrait et un résidu organiques qui "s'apparentent" respectivement à la phase moléculaire et à la phase macromoléculaire. Sous réserve de l'absence de dégradation chimique, les composés de l'extrait doivent être représentatifs des structures initialement piégées dans la matrice tridimensionnelle.

-Le caractère macromoléculaire du résidu d'extraction nécessite, pour son étude, une dégradation conduisant à des molécules plus petites, analysables par les techniques usuelles. A ce titre, la **solvolyse chimique** peut être envisagée.

On s'intéressera plus particulièrement à l'**extraction à la N-Méthyl-2 pyrrolidinone (NMP)** dans le cadre de la solvolyse physique et à la **solubilisation par le mélange Méthanol/ Soude (MeOH/NaOH)** dans le cadre de la solvolyse chimique.

## 1. SOLVOLYSE PHYSIQUE

Au cours de la solvolyse physique, le solvant intervient sur la matrice carbonée par rupture des liaisons de faible énergie (vide supra). La structure des entités présentes dans les extraits étant souvent considérée comme représentative de celle du charbon, il en résulte que l'extraction par solvant est un procédé couramment utilisé lors des études portant sur la structure des charbons et les données bibliographiques sur ce sujet sont très nombreuses.

Nous avons sélectionné un certain nombre d'entre elles qui nous ont paru particulièrement intéressantes dans le cadre de notre étude.

En premier lieu, nous présentons des travaux à caractère fondamental et de portée générale, qui ont eu pour résultats de caractériser les solvants selon un certain nombre de critères physicochimiques (paramètre de solubilité  $\delta$ , nombres donneur DN et accepteur AN).

On a constaté par ailleurs que les rendements d'extraction varient considérablement (0 à 80%) et sont dépendants de la nature du charbon, du solvant et des conditions opératoires. La suite de notre exposé bibliographique concerne donc une série de travaux destinés à illustrer l'importance de ces trois paramètres.

### 1.1. Aspect fondamental de la solvolysse physique

#### a. Travaux de Dryden (1951)

Dès 1951, Dryden (19,20) a montré que le pouvoir d'un solvant est associé à la présence d'un atome d'azote ou d'oxygène contenant une paire d'électrons libres (ex: pyridine, amines primaires aliphatiques notamment l'éthylènediamine EDA). Ceci lui a permis de distinguer:

- les solvants non spécifiques tels que le benzène, le chloroforme, le méthanol ou l'acétone. Ces solvants ne dissolvent à une température inférieure à 100°C que quelques % du charbon, essentiellement les cires et résines de la matrice végétale initiale, occluses dans la matrice carbonée;
- les solvants dit spécifiques à propriétés nucléophiles dûes à la présence d'un hétéroatome tel que l'azote ou l'oxygène (amines primaires (EDA) et pyridine). De 20 à 40% d'extraits peuvent être obtenus à des températures généralement proches de la température ambiante.

A la suite de ces travaux, un modèle de dissolution du charbon (cas des charbons bitumineux) a été proposé (20): le charbon serait constitué de micelles de tailles variables, le solvant agirait par gonflement de la matrice micellaire et des petites unités pourraient être extraites par diffusion à partir des pores de la matrice, dilatés par le gonflement. Sur cette base, il y aurait proportionnalité entre l'importance de la dissolution et celle du gonflement, tout au moins pour des charbons ayant une teneur en carbone supérieure à 77%.

De même, Dryden a montré que le rendement d'extraction variait dans le même sens que "l'imbibition", N, définie comme étant le rapport, pour une particule donnée, du volume occupé par le liquide dans les pores au volume occupé par le charbon non dissous. Le paramètre N est en relation avec la constitution pétrographique et le rang (19c).

La figure 8 montre la variation de N et du rendement d'extraction en fonction du rang, celui-ci étant lié au % de carbone (plus la houillification, et par suite le rang, augmente, plus le % de carbone est élevé). On constate que l'imbibition N, en relation avec la constitution pétrographique (caractérisée par le nombre de Seyler Si) de même qu'avec le rang, varie dans le même sens que le rendement de l'extraction. On constate également que le mode opératoire est un facteur limitant, l'extraction ayant été conduite dans deux conditions: extraction classique au Soxhlet, ou extraction dans des conditions spécifiques mises au point par Dryden ("tube") (19c).

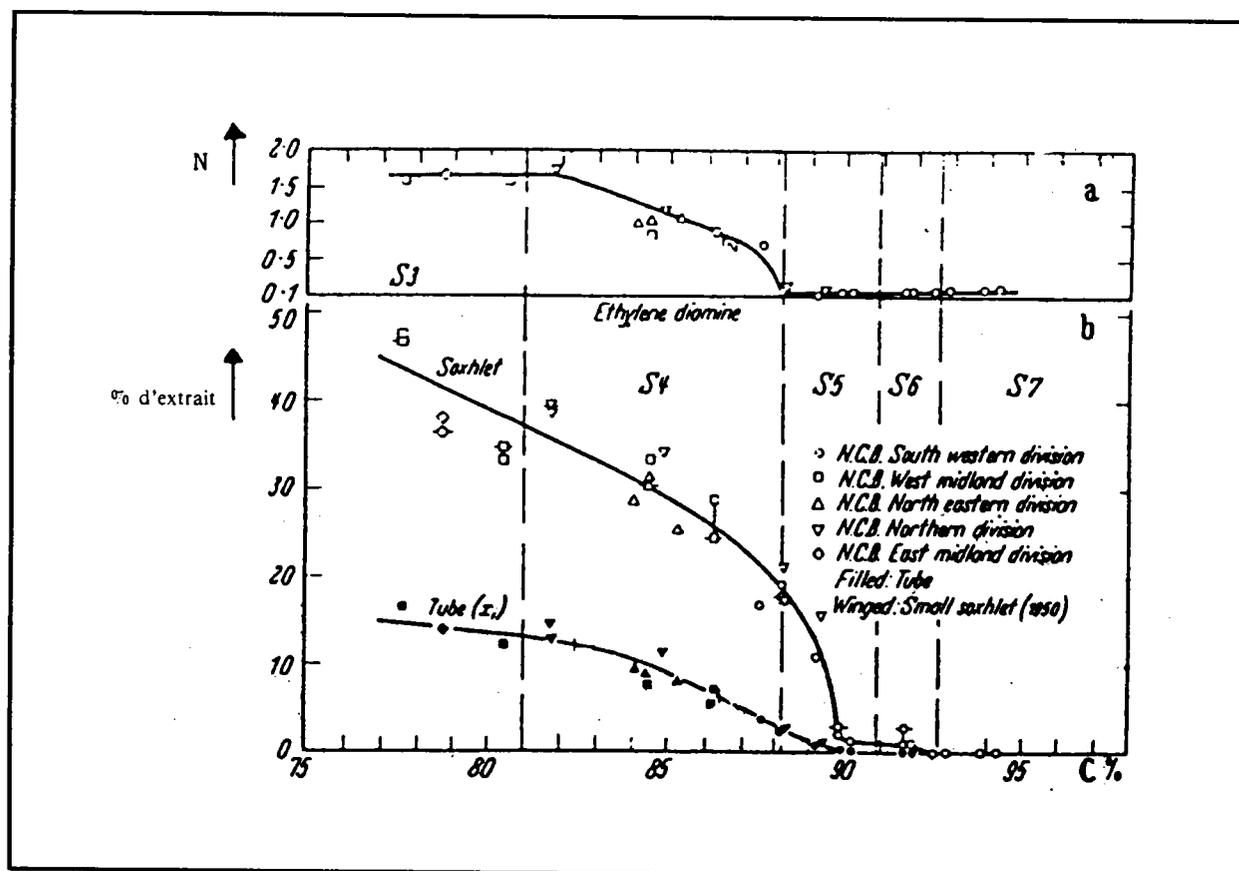


Figure 8. Imbibition N (a) et rendements (b) en fonction de la teneur en carbone (19c)

Dryden a également montré que le rendement d'extraction est intimement lié à la quantité de solvant utilisée, c'est à dire au degré de gonflement des charbons. Ceci peut être attribué au fait que l'extraction et le gonflement ont des causes fondamentales communes: interactions charbon-solvant. Plusieurs références plaident en ce sens (21-23).

b. Travaux de Van Krevelen (1961)

Une contribution importante a été apportée par **Van Krevelen (1)** à la compréhension du mécanisme d'extraction par les solvants. Pour cet auteur, le charbon serait un polymère réticulé, la houillification étant considérée comme une réaction de polymérisation accompagnée d'une perte progressive des groupements fonctionnels. La fraction insoluble dans les solvants serait le gel réticulé, les substances extractibles seraient les monomères libres et les oligomères. La quantité de matière extractible pour un solvant donné est en première approximation déterminée par le paramètre de solubilité  $\delta$  du solvant, comparé avec celui du charbon (24-27). Rappelons que le paramètre  $\delta$  du solvant est défini selon **Hildebrand** comme suit (24):

$$\delta = (\Delta H_v - RT/V_M)^{1/2} \quad \delta \text{ est exprimée en (calorie/ cm}^3)^{1/2}$$

où  $\Delta H_v$  = chaleur latente de vaporisation à la température T

R = constante des gaz parfaits

$V_M$  = volume moléculaire

Le maximum de solubilité est atteint lorsque les deux valeurs du paramètre  $\delta$  ( $\delta$  du solvant et  $\delta$  du charbon) sont égales. La figure 9 montre la variation du paramètre  $\delta$  du charbon avec le rang..

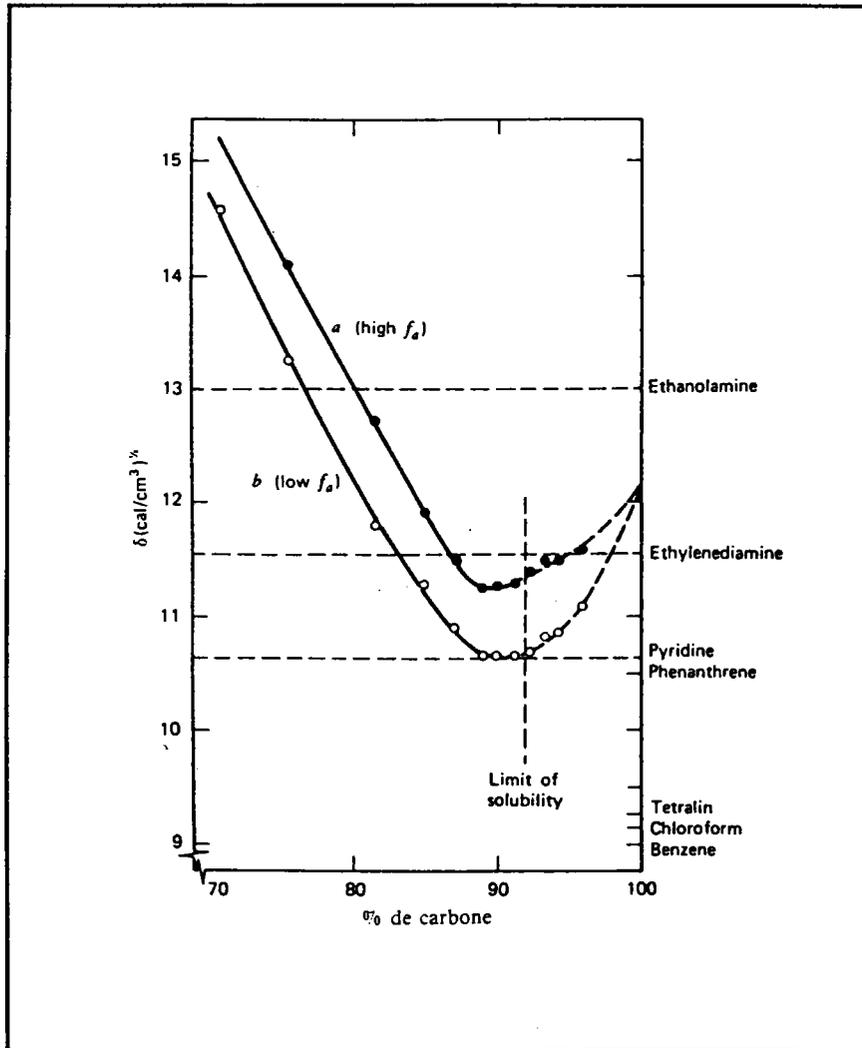


Figure 9. Variation du paramètre de solubilité  $\delta$  du charbon en fonction du rang (20)

La figure 10 montre le rendement d'extraction obtenu en fonction du rang du charbon pour différents solvants (1).

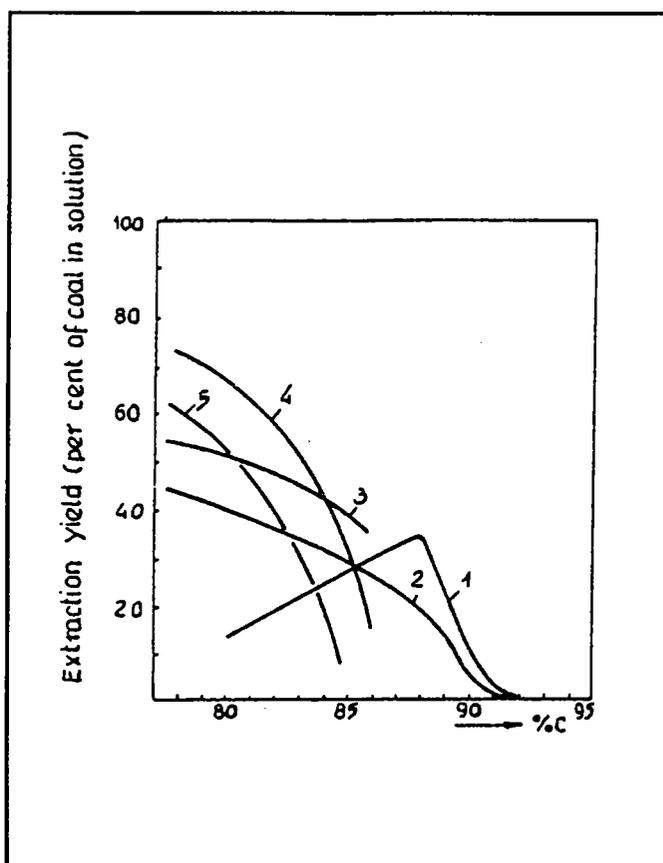


Figure 10. Rendements d'extraction en fonction du rang pour différents solvants (1)  
1. Pyridine; 2. EDA; 3. Benzylamine; 4. Diéthylèneamine; 5. Monoéthanolamine

c. Travaux de Marzec et coll. (1979-1983)

Une approche intéressante a été développée plus récemment par Marzec et coll. (28-31) en fonction des pouvoirs donneurs et accepteurs. En effet, les solvants peuvent être caractérisés par les paramètres de Gutman (32)-DN (nombre donneur) et AN (nombre accepteur).

DN, nombre donneur, est défini comme l'opposé de l'enthalpie d'interaction du solvant avec  $SbCl_5$ , en solution dans le dichlorométhane:

$$DN = -\Delta H \text{ (d'interaction) (kcal/mol)}$$

C'est une mesure de la nucléophilicité du solvant.

AN, nombre accepteur, est obtenu par la mesure du déplacement chimique du signal en RMN du  $^{31}P$  de l'oxyde de triéthylphosphine dans le solvant considéré. AN varie entre 1 et 100 et est une mesure du caractère électrophile du solvant.

L'application de ces paramètres à l'action des solvants sur les charbons est basée sur le raisonnement suivant: le solvant ne peut à température ambiante provoquer le clivage d'une liaison covalente (C-C, C-O ou C-N) mais il peut détruire les complexes moléculaires donneur-accepteur d'électrons (DN→AN). Le mécanisme de la solvolysé des charbons serait alors le suivant:

En considérant le charbon comme une matrice (**M**) de macromolécules non extractibles avec des pores (**P**) renfermant les substances extractibles, on aurait les interactions suivantes entre les effets DNP, ANP et DNM, ANM:

$DNP \rightarrow ANM$  avec DNP et ANP: centres donneurs et accepteurs d'électrons dans les pores **P**

$ANP \leftarrow DNM$  avec DNM et ANM: centres donneurs et accepteurs d'électrons dans la matrice carbonée **M**

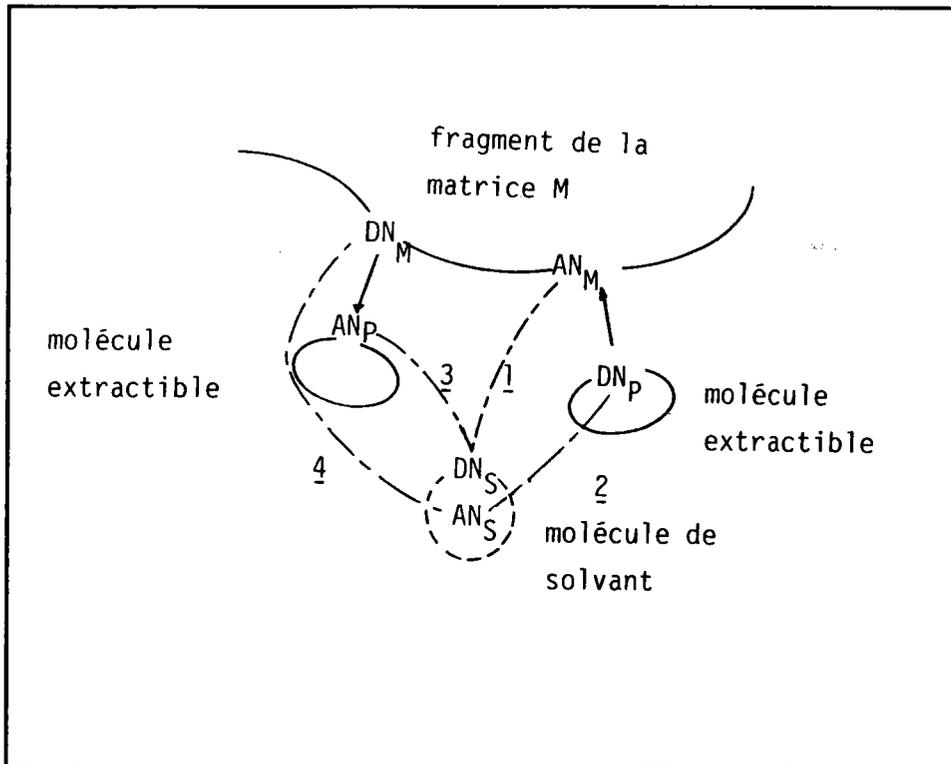
De même pour le solvant, on aurait les interactions  $DNS \rightarrow ANS$  où DNS et ANS représentent les centres donneurs et accepteurs d'électrons dans le solvant.

Au cours de l'extraction, les interactions suivantes peuvent se former à condition que les énergies de liaison:  $\Delta H = (DN.AN)/100$  soient supérieures aux interactions initiales précédentes existant dans le charbon:

$DNS \rightarrow ANP$  et  $DNS \rightarrow ANM$

$ANS \leftarrow DNP$  et  $ANS \leftarrow DNM$

La figure 11 schématise ce mécanisme.



**Figure 11. Modèle d'extraction des charbons (29)**

1, 2, 3 et 4: interactions possibles entre les molécules de solvant et les centres donneurs et accepteurs d'électrons du charbon

Le tableau 4 donne les % d'extraction d'un charbon bitumineux avec différents solvants en relation avec leurs valeurs AN et DN. On notera la relation entre les pourcentages extraits et la différence DN-AN du solvant. Cette différence est considérée comme un critère de choix pour un solvant selon Marzec et coll.(28-31). De même, le gonflement est corrélé au nombre donneur DN (31).

SOLVANT	rendement d'extraction *	DN	AN	DN-AN
n-Hexane	0,0	0,0	0,0	0,0
Eau	0,0	33,0	54,8	-21,8
Formamide	0,0	24,0	39,8	-15,8
Acétonitrile	0,0	14,1	19,3	-5,2
Nitrométhane	0,0	2,7	20,5	-17,8
Isopropanol	0,0	20,0	33,5	-13,5
Acide acétique	0,9	-	52,9	-
Méthanol	0,1	19,0	41,3	-22,3
Benzène	0,1	0,1	8,2	-8,1
Ethanol	0,2	20,5	37,1	-16,6
Chloroforme	0,35	-	23,1	-
Dioxane	1,3	14,8	10,8	+4,0
Acétone	1,7	17,0	12,5	+4,5
Tétrahydrofuranne	8,0	20,0	8,0	+12,0
Pyridine	12,5	33,1	14,2	+18,9
Diméthylsulfoxyde	12,8	29,8	19,3	+10,5
Diméthylformamide	15,2	26,6	16,0	+10,6
Ethylènediamine	22,4	55,0	20,9	+34,1
<b>1-METHYL 2-PYRROLIDINONE</b>	35,0 **	27,3	13,3	+14,0

\* exprimé en poids par rapport au charbon débarrassé de l'eau et des cendres

\*\* extraction réalisée au Soxhlet

**Tableau 4.** Relation % extrait en fonction des paramètres de Gutman **DN-AN**

Conditions opératoires d'extraction: température ambiante, agitation sous azote (28)  
ou Soxhlet (33)

Il ressort de ces études qui ont porté sur un nombre considérable de **charbons** (cf; **Dryden**), une grande variété de **solvants** et des **conditions opératoires** différentes tant en appareillage qu'en durée, que les trois paramètres (nature du charbon, choix du solvant et conditions d'extraction) sont déterminants dans les procédés d'extraction.

## 1.2. Choix du solvant

Deux impératifs sont à la base du choix du solvant, d'une part la **meilleure efficacité** (obtention du maximum d'extrait) et d'autre part, l'**absence d'action chimique** de façon à conserver dans l'extrait la structure initiale du matériau précurseur.

De nombreux travaux ont été réalisés afin d'étudier l'influence du solvant. Tout récemment, **Mayo et coll. (34-37)** ont étudié la solubilité d'un charbon (% C 78,5) dans différents solvants à des températures inférieures à 100°C. Les résultats obtenus (tableau 5) sont classés en fonction d'une solubilité croissante.

solvant	% extrait
Hexane	0,86
Toluène	4,1
10/1, Toluène/ Pyrrolidine	8,1
Tétrahydrofuranne	8,0
Hexaméthylphosphoramide	10,4
Aniline	11,7
Phénol	11,8
Diméthylsulfoxyde	14,6
N-Diméthylformamide	14,9
Pyridine	16,0
5/1, Pyridine/ Anhydride acétique	20,8
Pipéridine	18,0
<b>N-METHYL 2-PYRROLIDINONE</b>	21,6
n-Butylamine	22,1
2-Pyrrolidinone	26,9
2-Phényléthylamine	27,7
Benzylamine	31,3
Ethanolamine	30,4
Ethylènediamine	44,5

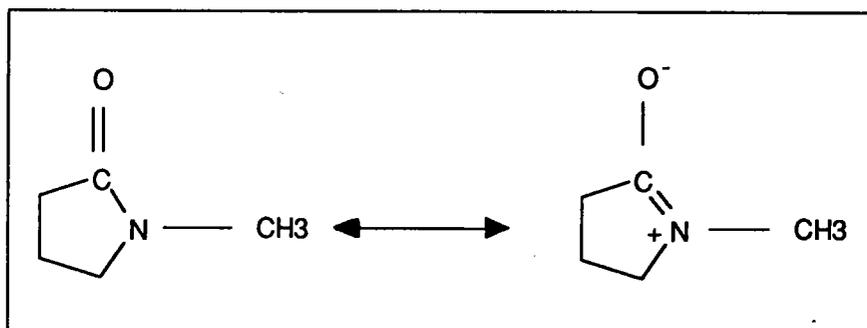
**Tableau 5.** Influence du solvant sur l'extraction du charbon Illinois n°6 (34)

Conditions opératoires de l'extraction: 1 heure à 100°C

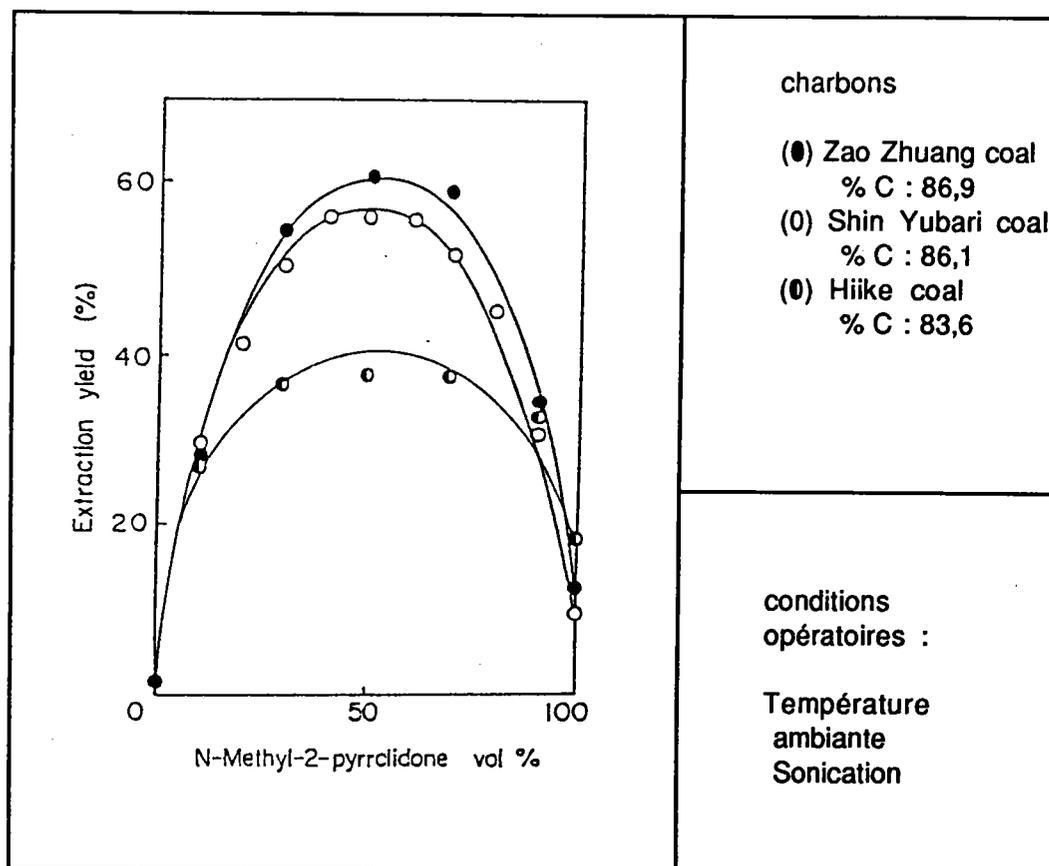
On constate les propriétés solvatantes exceptionnelles des composés aminés, propriétés déjà signalées (1,20) notamment dans le cas de l'éthylènediamine particulièrement étudiée par Dryden (20) et possédant une excellente valeur de DN-AN (tableau 4). Toutefois, on ne peut exclure dans le cas des solvants aminés l'intervention d'une action chimique sur certains groupements fonctionnels (esters ou éthers) du charbon, hypothèse retenue par plusieurs auteurs (35, 37, 38).

Les travaux de Van Bodegom et coll. (39, 40) sur la solubilité de charbons de rangs différents dans la pyridine et les amines primaires (hexylamine, éthylènediamine, éthanolamine) à plusieurs températures, sont également en faveur d'une action chimique. En effet, ils ont montré que le clivage des liaisons C-O par des bases fortes est particulièrement important dans le cas des charbons bruns (39) mais pas dans celui des charbons de plus haut rang (40).

Une attention toute particulière doit être portée au cas des solvants aprotiques dipolaires dont le prototype est la **N-Méthyl 2-Pyrrolidinone (NMP)**:



Son efficacité, déjà soulignée dans les tableaux 4 et 5, a été rapportée par **Roy** et coll. dès 1976 (33) qui ont signalé un rendement de 35 % (extraction au Soxhlet). Ce rendement peut encore être augmenté par l'utilisation de solvants mixtes. C'est le cas des mélanges alcool-benzène (22, 41), CS<sub>2</sub>-pyridine et CS<sub>2</sub>-NMP (42-47). Ainsi l'influence de la composition du solvant mixte CS<sub>2</sub>-NMP a été étudiée (figure 12) dans le cas de charbons bitumineux (44, 45).



**Figure 12.** Effet de la composition du solvant mixte CS<sub>2</sub>-NMP sur les rendements d'extraction de trois charbons bitumineux (44)

L'augmentation du rendement en extrait en utilisant le solvant mixte, par comparaison avec l'usage du CS<sub>2</sub> ou de la NMP seul, peut s'expliquer par un accroissement de la solubilité et de la diffusion des extraits lors du gonflement du charbon. Ceci peut être dû à une augmentation des interactions charbon-solvant, par suite de l'affinité de la NMP et du CS<sub>2</sub> pour différents sites présents dans les charbons. Ainsi, la NMP et le CS<sub>2</sub> ont des affinités respectivement pour les noyaux aromatiques et les parties aliphatiques. Le cycle de la NMP est connu en effet, pour interagir électriquement avec les noyaux aromatiques, hautement condensés. Ainsi, des phases greffées utilisant comme ligand la NMP sont utilisées dans la séparation des composés polycycliques aromatiques (48, 49).

### 1.3. Effet du rang

Plusieurs auteurs ont tenté de corréler les rendements d'extraction avec des paramètres de rang ( % de C, indice de MV). Des relations entre rendement d'extraction et % de carbone sont bien connues dans le cas de l'extraction Soxhlet à la pyridine (1, figure 10). Ceci est probablement lié à la densité de réticulation du réseau carboné, laquelle est minimale (50) pour un % de C de 85-87.

**Berkowitz (51)**, au cours d'une étude portant sur 260 charbons, a essayé de corréler les rendements avec un paramètre aisément mesurable à partir des charbons initiaux. Après avoir mis en évidence l'existence d'une relation entre l'indice de gonflement, la teneur en matières volatiles (% MV) et la porosité, **Berkowitz** a pu montrer que le rapport MV/FC (FC: carbone fixe) permettait de prédire efficacement le pouvoir d'extraction.

Plus récemment, **Renganathan et coll. (52)** ont étudié 15 charbons bitumineux, "couvrant un large éventail de propriétés physiques et chimiques", par extraction à la NMP à la température d'ébullition du solvant (T= 202°C) pendant une heure sous atmosphère d'azote. Ils ont confirmé la relation de **Berkowitz** pour des valeurs du rapport MV/FC comprises entre 0,2 et 0,5.

Dans le cas du solvant mixte, 56 charbons du lignite à l'anhracite ont été extraits par un mélange CS<sub>2</sub>-NMP à température ambiante (proportion volumique 1:1) (44, 45). Des rendements élevés (30-66 % sur la base d'un charbon sec et sans cendres) ont été obtenus pour 29 des 49 charbons bitumineux examinés (% de C compris entre 76,9 et 90,6). La figure 13 montre la variation du rendement en fonction du % de carbone.

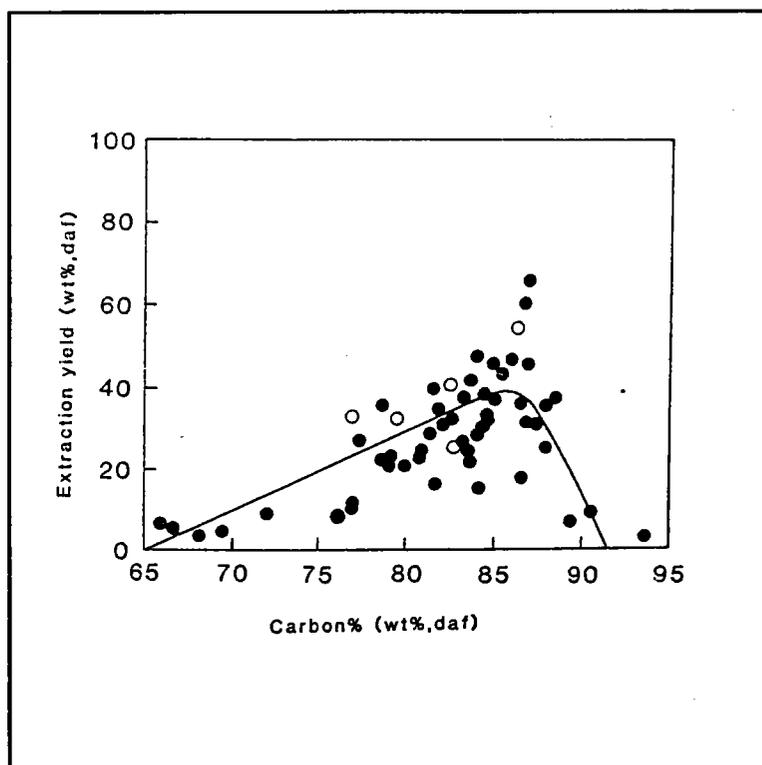


Figure 13. Rendement d'extraction en fonction du % de carbone (43)

On remarque (de même que pour la pyridine (1)), que le rendement présente un maximum pour des teneurs en C d'environ 86 %.

#### 1.4. Influence des conditions expérimentales

Des conditions particulières (solvants supercritiques-ultrasons) peuvent augmenter la capacité de dissolution ou d'extraction d'un solvant. A titre d'exemple, les extractions réalisées par A. Marzec au Soxhlet nécessitent plusieurs mois pour être totales (28).

##### a. Rôle des ultrasons (sonication)

Dès 1951, Dryden (19b) a constaté que l'utilisation des ultrasons au cours de l'extraction par un solvant (éthylènediamine) accélèrerait le processus (1 minute au lieu de plusieurs heures au Soxhlet) sans pour autant augmenter le pourcentage de produits extraits.

Cette technique est généralement utilisée afin de déterminer les % de conversion selon les différents procédés de traitement (53-56), notamment en liquéfaction (57). Bien que la possibilité de rupture de certaines liaisons covalentes faibles durant la sonication soit concevable (58), des rendements similaires sont obtenus avec ou sans ultrasons, ce qui prouve que ces ruptures si elles ont lieu sont de peu d'importance.

#### b. Extraction par les solvants supercritiques (59-71)

On assiste actuellement au développement de procédés d'extraction dans des conditions supercritiques par utilisation d'un fluide sous pression à une température supérieure à sa température critique (ex: toluène à une température supérieure à 318,6°C sous 100 atm). Dans ces conditions, on obtient un fluide de densité élevée (cf. un liquide) mais ayant la viscosité d'un gaz et une diffusion intermédiaire entre un gaz et un liquide. La technique d'extraction par les gaz à l'état supercritique est basée sur l'aptitude des substances à se vaporiser en présence d'un gaz comprimé: une augmentation de volatilité > à 10 000 fois peut être ainsi obtenue.

Cette technique présente les avantages suivants:

-elle minimise la dégradation thermique du charbon et permet l'extraction à une température inférieure à celle à laquelle une matière volatile résulte généralement d'une distillation destructrice;

-l'extrait (jusqu'à 25% d'après Vahrman (72)) serait constitué des produits de faible masse (550 à 1900), inclus dans les pores du charbon et isolés sans dégradation;

-facilité de séparation: solvant/extrait.

Le tableau 6 donne quelques exemples de résultats à partir de charbons bitumineux et de lignites (60).

solvant	paramètres critiques			conditions d'extraction		% extraits (en poids)	
	Tc °C	Pc MPa	dc g/cm <sup>3</sup>	Te °C	Pe MPa	charbon bitumineux	lignite
Benzène	288,9	4,8	0,302	400	10	19,3	17,8
Toluène	318,6	4,0	0,292				
p-Xylène	343,0	3,5	0,280				
Tétraline	446,0	3,5	0,309	450		24,7	65,9
Hexane	234,2	2,9	0,233	400		7,2	8,6
Isooctane	270,7	2,5	0,247			8,2	15,5
Méthanol	239,4	8,0	0,272			12,1	20,2
Propanol	263,6	4,7	0,273	400		15,0	25,9
Butanol	289,8	4,4	0,270			19,5	46,5
Octanol	385,0	-	0,266			-	76,8
Acétone	235,0	4,6	0,278	400		13,1	21,2
Acide acétique	321,3	5,7	0,351			15,5	12,2

**Tableau 6.** Paramètres critiques de quelques solvants, conditions d'extraction et rendements d'extraction de charbons bitumineux et lignites (60)

Indépendamment des procédés d'extraction, l'usage des solvants supercritiques a trouvé d'autres applications:

- extension à la séparation des hydrocarbures polycycliques par chromatographie sur colonne capillaire avec le n-pentane supercritique (73) ou le CO<sub>2</sub> supercritique (74, 75) comme éluants (élution du coronène à 55°C);
- utilisation de CO<sub>2</sub> supercritique pour éliminer la pyridine des extraits supercritiques du charbon (76).

Pour terminer cette étude sur les rôles des trois paramètres: **nature du solvant, rang des charbons et conditions opératoires**, nous présentons les résultats obtenus à partir de travaux étudiant simultanément ces trois paramètres.

**Klotzin (77)** a étudié les effets de treize solvants sur l'extraction de charbons bitumineux dans diverses conditions.

solvant	méthode *	A	B
	d'extraction	% extrait	% extrait
Pyridine  Ethylènediamine	S	13,0	13,8
	M	11,7	11,0
	ME	16,2	12,6
	So	20,0	13,9
	S	19,9	7,2
	N	7,2	6,0
	M	8,8	
	So	24,8	3,4
<b>METHYL-PYRROLIDINONE</b>	S	20,3	15,2
	So	24,4	22,2
Tétrahydrofuranne	S	7,0	3,5
	So	3,7	
Diméthylsulfoxyde	S	5,1	5,4
	M		7,1
Benzène	S		7,9
	N	7,0	7,3
	So	4,5	
Diéthylether	S	6,4	1,2
Isopropanol	S	6,9	2,7
Méthanol	S	4,1	1,1
Aniline	S	4,0	3,1
Diméthylaniline	S	7,6	1,1
Méthyl cyclohexanone	S	4,3	
<b>conditions opératoires</b>	S: agitation 2 minutes/ jour pendant 10 jours N: sans agitation M: extractions successives ME: extractions successives avec ajout de solvant frais So: Soxhlet Température T= 18-22°C		

**Tableau 7. Rendements d'extraction pour différents solvants (77)**

charbon A: PSOC 345    % C 82,4

charbon B: PSOC 371    % C 79,8

Le tableau 8 résume les divers travaux dans le cadre de l'utilisation de la NMP.

référence	procédé	charbon	rendement d'extraction
33	extraction Soxhlet 35 heures rapport charbon:solvant 1: 30 (poids)	Assam coal % C 79,1	35,3
77	a. extraction Soxhlet  b. agitation 2 min/jour pendant 10 jours	charbons A: PSOC 345 % C 82,4 B: PSOC 371 % C 79,8	a. A: 24,4 B: 22,2  b. A: 20,3 B: 15,2
52	reflux 1 heure à la température d'ébullition sous N <sub>2</sub>	15 charbons bitumineux	2 à 72 %
34	T= 100°C ;1 heure	charbon PSOC 25 % C 78,5	21,6
45	1 heure à température ambiante- ultrasons	Zao Zhuang coal % C 86,9 Shin Yubari coal % C 86,7	33,6  35,9

**Tableau 8.** Influence du mode opératoire sur l'extraction à la NMP

**A titre de conclusion, l'efficacité de la NMP** ressort nettement de cette analyse bibliographique compte tenu des propriétés DN-AN (cf tableau 4). Notons qu'elle est couramment utilisée dans la séparation des oléfines et des aromatiques dans les huiles de raffinage (78). Ceci justifie le choix de ce solvant pour notre étude.

## 2. SOLVOLYSE CHIMIQUE

La solvolyse par action chimique intervient lors de l'usage des solvants à température élevée (300-450 °C) et généralement sous pression. Ce cas est particulièrement important dans les processus industriels tels l'hydroliquéfaction.

Un très grand nombre de travaux ont été consacrés aux solvants dits H transferts, "solvants à action dégradante" tels les hydrocarbures polycycliques (naphtalène, pyrène) et aux solvants dits H donneurs, "solvants réactifs". Le prototype classique le plus étudié, dans ce cas, est la tétraline, à côté d'autres dérivés d'accès moins aisé (dihydrophénanthrène, tétrahydrofluoranthène, tétrahydroquinoleine) et de toute une série d'alcools en milieu basique.

Notre exposé concernera seulement les données bibliographiques en relation avec notre étude et relatives à l'utilisation des **alcools** ( et plus particulièrement du **méthanol**) en **milieu alcalin**.

Le rôle H donneur des alcools utilisés en milieu alcalin a été mis en évidence par **Ross** et coll. (79,80) à propos de l'alcool isopropylique . Le transfert d'hydrogène est catalysé par la potasse ou l'isopropylate de potassium avec formation d'acétone ( réaction d'oxydo-réduction avec transfert d'ions hydrures). Les réactions proposées sont les suivantes:



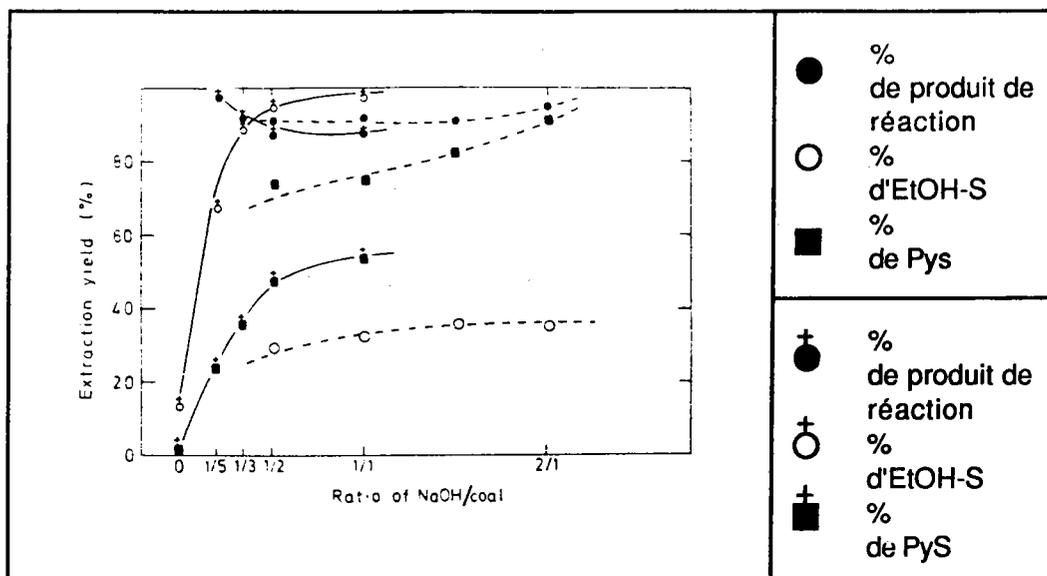
Le pourcentage de conversion du charbon (mesuré par le pourcentage de produits solubles dans la pyridine PyS) est en faveur du mélange isopropanol-KOH (96 % PyS) comparé à la tétraline (48 % PyS). Des résultats similaires ont été obtenus avec le mélange méthanol-KOH (80) de meilleur stabilité à 400°C.

Mais c'est à l'équipe de **Makabe, Ouchi** et coll. (81-91) que l'on doit une exhaustive discussion sur les conditions de solubilisation des charbons par les mélanges alcools/ agents basiques et la proposition d'un mécanisme réactionnel. Les principales observations concernent:

### 2.1. Le choix du solvant (82, 85)

Les conversions sont suivies par solubilité du produit réactionnel dans la pyridine ou l'éthanol. Les alcools ramifiés ( $\alpha$ -méthylés ) tel l'isopropanol, sont les plus réactifs car ils possèdent un hydrogène en  $\alpha$  aisément transférable. En effet, à l'exception du méthanol et de l'éthanol, tous les alcools linéaires sont peu réactifs.

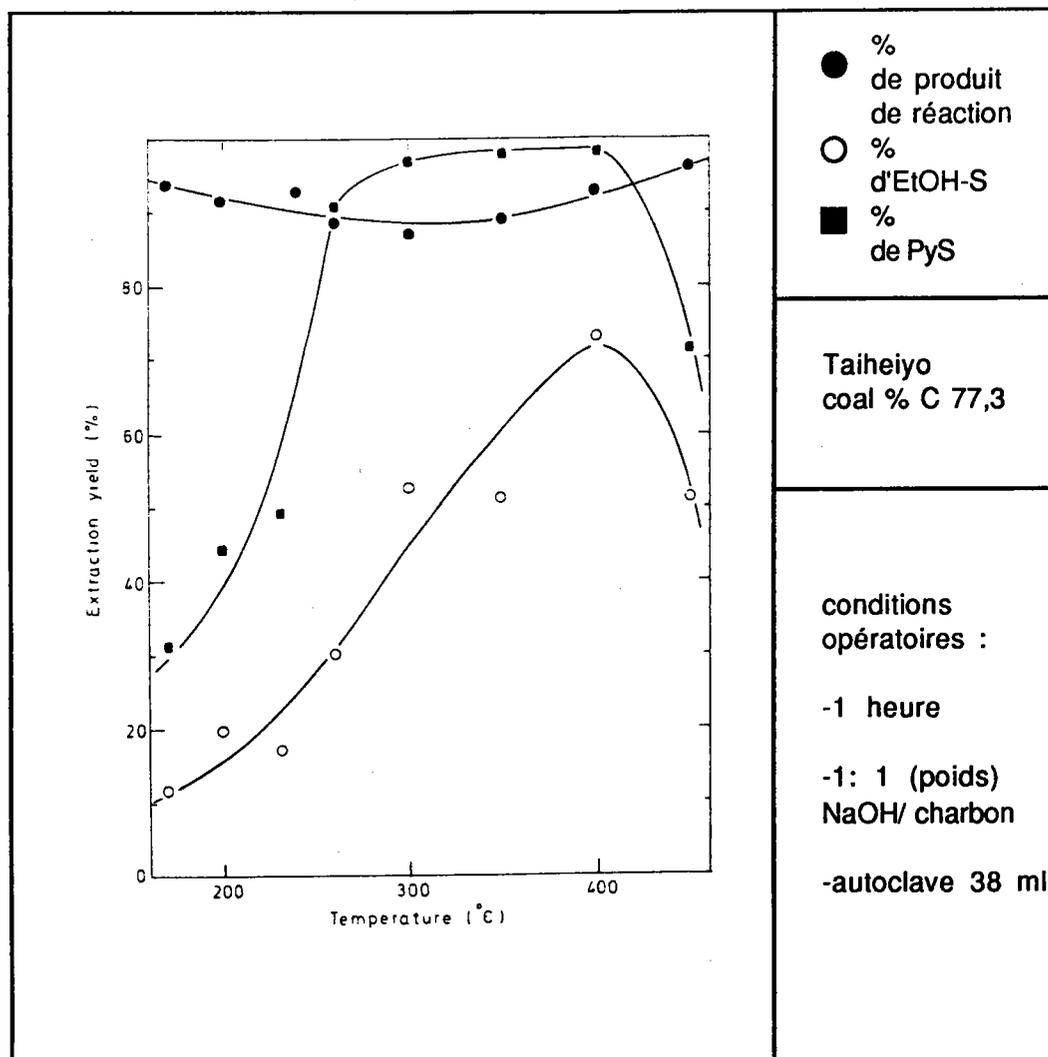
### 2.2. La concentration en agent basique (cas de l'éthanol) (cf. figure 14) (81)



**Figure 14.** Effet du rapport NaOH/ charbon sur la solubilisation du Taiheyo coal (81) (% C 77,3). Conditions opératoires: 200°C pendant 20h (---)  
300°C pendant 1h (—)

Les courbes en tirets (---) montrent la variation du rendement d'extraction en fonction de la concentration en agent alcalin dans les conditions suivantes: 6g de charbon (Taiheyo coal), 30g d'éthanol, 200°C/ 20h, autoclave 250ml. On constate que le pourcentage de PyS augmente avec le rapport NaOH/ charbon pour atteindre 90% pour une addition de 12g de soude. Ce résultat permet de suggérer que la soude participe au mécanisme réactionnel. Le pourcentage d'EtOH-S reste constant (environ 30%). Par ailleurs, si on maintient constante la teneur en soude (1g) en faisant varier la quantité de charbon (courbes en traits pleins) à 300°C pendant une heure, on constate que les rendements d'extraction avec la pyridine et l'éthanol diminuent en augmentant la quantité de charbon mais ne varient plus pour des valeurs de NaOH/ charbon supérieures à 0,5.

### 2.3. Influence de la température (figure 15, (81))

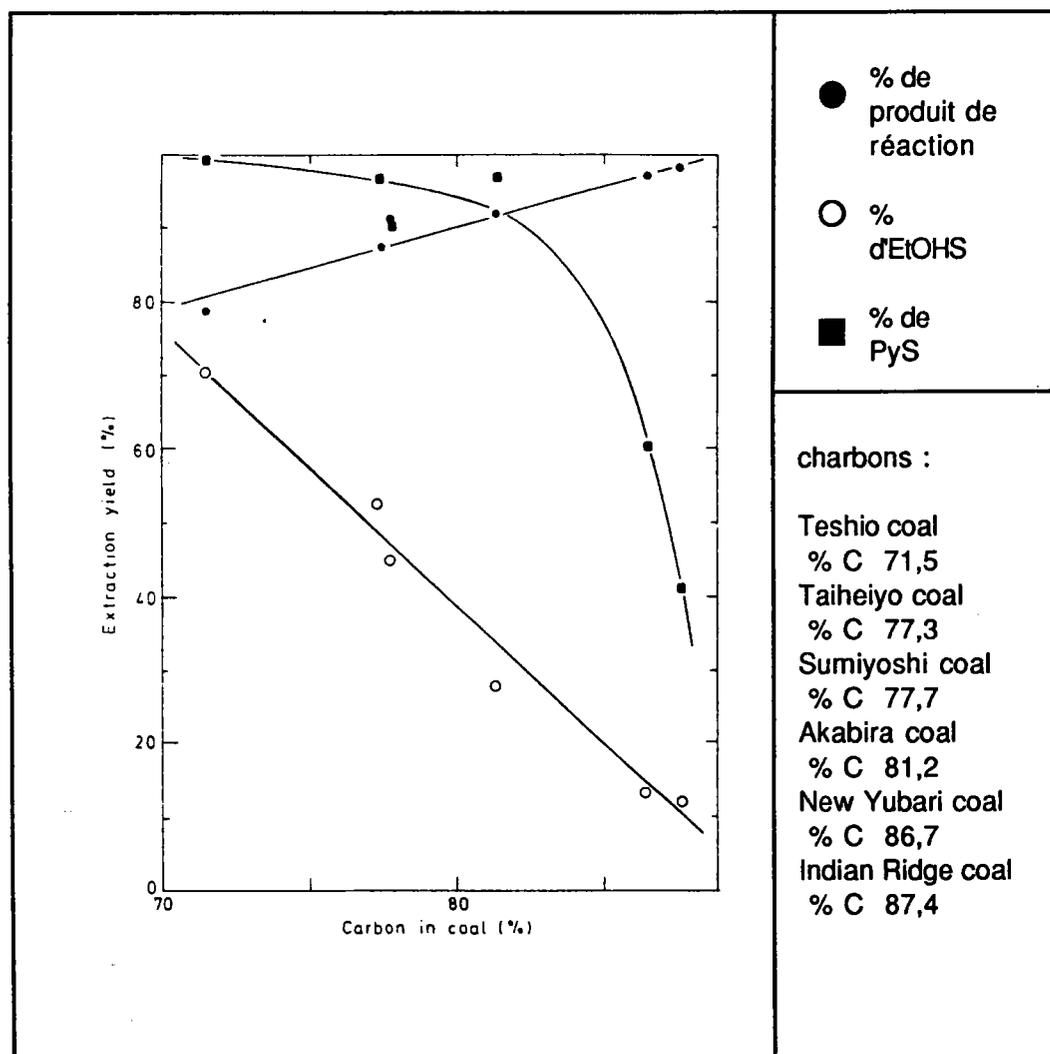


**Figure 15.** Influence de la température sur la réaction du charbon Taiheiyo coal avec le mélange éthanol/ NaOH (10:1 g).(81)

Le rendement en produits de conversion (PyS) augmente avec la température et atteint un maximum pour 450°C ( 100%). A partir de cette température, intervient une décomposition thermique avec formation de produits de condensation insolubles. Les rendements d'extraction à l'éthanol augmentent également avec un maximum à 70%. On notera que seulement 2,3% du charbon brut peuvent être dissous dans l'éthanol par agitation pendant 10 heures à température ambiante.

## 2.4. Effet du rang du charbon

La figure 16 montre les variations des pourcentages de produits réactionnels et des produits de conversion (extraction à la pyridine PyS et à l'éthanol EtOH-S) en fonction du rang du charbon (% C) lorsque l'on passe d'un charbon jeune (Teshio coal % C: 71,5) à un charbon de rang élevé (Indian Ridge coal % C: 87,4).



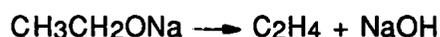
**Figure 16.** Effet du rang du charbon sur la réaction des charbons avec le mélange EtOH/ NaOH (10: 1 g). conditions opératoires: 300°C, 1h. (81)

On voit que le rendement en produit d'extraction augmente avec le rang (de 80 % à 97-98 %), la production de produits solubles dans l'eau à partir de charbons "jeunes" étant responsable de leurs plus faibles rendements. La diminution régulière des % de conversion EtOH-S est attribuée à l'intervention des réactions d'hydrolyse et à la plus grande concentration en liaisons éthers dans les charbons "jeunes".

**Remarque:** les mêmes auteurs (87, 88) ont étudié l'augmentation de solubilité des charbons par simple traitement avec l'éthanol sans agent basique à des températures supérieures à 380°C. Ils ont discuté l'effet de la pression initiale (N<sub>2</sub>) , de la température, du temps de réaction et du rang du charbon. Dans ces conditions, l'alkylation avec l'éthanol et le clivage des liaisons éthers seraient les facteurs principaux intervenant dans le mécanisme de réaction.

Ces études, complétées par des réactions sur des composés modèles (88) (phénol,  $\phi$ -CH<sub>2</sub>- $\phi$ ,  $\phi$ -CH<sub>2</sub>-O- $\phi$ , anthracène), ont conduit les auteurs aux conclusions suivantes:

- Les mélanges alcool-agent basique évitent une destruction trop sévère de la matrice carbonée et favorisent une solubilisation consécutive à des réactions hydrolytiques. Les produits de la réaction deviennent presque entièrement solubles dans la pyridine et on peut espérer qu'ils ont ainsi retenu la structure initiale des principales unités du charbon. On a vu que l'extractibilité des produits dans la pyridine et l'éthanol augmentait considérablement par élévation soit de la température, soit de la concentration en agent basique. Dans les mêmes conditions, les charbons "jeunes" donnent le maximum de rendement à l'extraction.
- La réaction principale est l'**hydrolyse**, mais d'autres réactions secondaires peuvent avoir lieu. Le comportement de l'éthanol au cours d'un essai à blanc a montré sa transformation quasi quantitative, en présence de soude, en eau, acétate de sodium, éthylène et hydrogène:



Etant donné que dans les essais en présence de charbon, la quantité d'hydrogène diminue, on peut conclure à une consommation d'hydrogène par le charbon au cours de réactions d'hydrogénation.

Par examen des spectres infrarouges IR, des bandes CH<sub>3</sub> et C=O apparaissent et sont expliquées par addition de groupements COCH<sub>3</sub> ou par l'hydrogénation de groupements phényles avec production de composés de type cyclohexanone.

En outre, l'étude sur des composés modèles a montré:

- 1- L'éthylation des aromatiques polaires (phénols)
- 2- Le clivage des liaisons éthers
- 3- Le clivage de certains ponts méthyléniques
- 4- L'hydrogénation des noyaux aromatiques.

L'augmentation de la solubilité serait due aux facteurs 1 et 2.

**Remarque:** Dans le cas du traitement par l'éthanol, en l'absence d'agent alcalin, les auteurs (87, 88) ont relevé une augmentation des bandes aliphatiques (2930, 1450 et 1380 cm<sup>-1</sup>) en fonction du temps qu'ils ont attribué à l'hydrogénation des structures aromatiques sous l'action de l'hydrogène produit par la réaction ci-après:



L'absorption due aux groupements C=O (1700 cm<sup>-1</sup>) ne varie pas en fonction du temps. Ceci est une différence sensible par rapport au traitement en milieu alcalin où on a constaté une augmentation remarquable de l'absorption due aux C=O avec le temps de réaction.

De plus, il faut noter que le produit de traitement des charbons par le mélange méthanol/soude ne contient pas exclusivement des substances dérivées du charbon. **Bimer et coll. (92)** ont montré que lors de la réaction du charbon avec la soude et divers alcools, les rendements variaient de façon significative selon la nature de l'alcool: 90% avec le méthanol, 111% avec l'éthanol et 129% avec l'isopropanol. Les plus importants rendements résultent de l'alkylation mais également d'une contamination par les sous produits provenant de la réaction entre l'alcool et la soude. Ces études, suivies par analyse directe (IR, indices de COOH, OH) des produits de réaction, ont permis de montrer que le mécanisme réactionnel est très complexe et fait intervenir des réactions d'hydrogénation, d'alkylation, d'hydrolyse mais aussi d'élimination de l'oxygène des groupements fonctionnels par déshydratation décarboxylation. Ces réactions sont minimisées par utilisation du méthanol.

## Références bibliographiques

1. D.W. VAN KREVELEN, Coal, Elsevier, Amsterdam (1961)
2. B.P. TISSOT et D.H. WELTE, Petroleum Formation and Occurrence, Second revised and enlarged Edition, Springer-Verlag, Berlin (1984)
3. M. SCHOPF, Econ. Geol., 43, 207 (1948)
4. E. STACH, "Basic Principles of Coal Petrology: Macerals, Microlithotypes, and Some Effects of Coalification", in "Coal and Coal-Bearing Strata," op. cit., 3-17
5. I.G.C. DRYDEN, Chemistry of Coal Utilization, Second Supplementary volume, J. Wiley, New-York, 131 (1981)
6. International Committee for Coal Petrology, " International Handbook of Coal Petrography", Supplement to Second Edition, Centre National de la Recherche Scientifique, Paris, France, 1-6 (1971)
7. J.G. SPEIGHT, The Chemistry and Technology of Coal, M. Dekker ed. Academic press, 115 (1983)
8. J.H.SCHINN, Fuel,63,1187 (1984)
9. T.K.GREEN et J.W. LARSEN, Fuel,63, 1538 (1984)
10. L.M. LUCHT et N.A. PEPPAS, Erdöl und Kohle, 11, 483 (1987)
11. A. GRINT, S. MEHANI, H. TREWHELLA et M.J. CROOK, Fuel,64,1355 (1985)
12. D. BODZEK et A. MARZEC, Fuel, 60,47 (1981)
13. A. JURKIEWICZ, A. MARZEC et N. PISLEWSKI, Fuel,61, 647 (1982)
14. P.H. GIVEN, A. MARZEC, W.A. BARTON, L.J. LYNCH et B.C. GERSTEIN, Fuel, 65, 155 (1986)
15. F. DERBYSHIRE, A. MARZEC, H.-R. SCHULTEN, M.A. WILSON, A. DAVIS, P. TEKELY, J.J. DELPUECH, A. JURKIEWICZ, C.E. BRONNIMANN, R.A. WIND, G.E. MACIEL, R. NARAYAN, K. BARTLE et C. SNAPE, Fuel, 68, 1091 (1989)
16. A. JURKIEWICZ, A. MARZEC et S. IDZIAK, Fuel, 60, 1167 (1981)
17. A. MARZEC, A. JURKIEWICZ et N. PISLEWSKI, Fuel, 62, 996 (1983)
18. D. CAGNIANT et D. DUMAY, Bulletin de la Société Chimique de France N°3, 435 (1985)
19. I.G.C. DRYDEN, a) I Fuel, 30, 39 (1951): b) II Fuel, 30, 145 (1951): c) III Fuel, 30, 217 (1951): d) IV Fuel, 31, 176 (1952)
20. I.G.C. DRYDEN , Chemistry of Coal Utilization, Supplementary volume, H.H. Lowry, John Wiley, New-York, 137 (1963)
21. J. PAJAK et A. MARZEC, Fuel, 62, 979 (1983)
22. M. IINO et M. MATSUDA, Bull. Soc. Japan, 57, 3290 (1984)
23. J.-Z. DONG, T. KATOH, H. ITOH et K. OUCHI, Fuel, 66, 1336 (1987)

24. J.H. HILDEBRAND et R.L. SCOTT, *The Solubility of non electrolytes*, 2e ed., Reinhold, New-York (1949)
25. H.P. HOMBACH, *Fuel*, **59**, 465 (1980)
26. D.D. WHITEHURST, T.O. MITCHELL et M. FARCASIU, *Coal Liquefaction*, Academic press, New-York, 287 (1980)
27. C.M. HANSEN, *J. Paint Technology*, **39**, 39 et 104 (1967)
28. A. MARZEC, M. JUZWA, K. BETLEJ et M. SOBKOWIAK, *Fuel Processing Technology*, **2**, 35 (1979)
29. A. MARZEC et M. SOBKOWIAK, *Erdöl und Kohle*, **34**, 38 (1981)
30. A. MARZEC et W. KISIELOW, *Fuel*, **62**, 977 (1983)
31. J. SZELIGA et A. MARZEC, *Fuel*, **62**, 1229 (1983)
32. V. GUTMAN, *The Donor Acceptor Approach to Molecular Interactions*, Plenum Press, New-York (1978)
33. J. ROY, P. BANERJEE et P.N. SINGH, *Indian Journal of Technology*, **14**, 298 (1976)
34. F.R. MAYO, J.S. ZEVELY et L.A. PAVELKA, *Fuel*, **67**, 595 (1988)
35. F.R. MAYO, D.H. BUCHANAN, L.A. PAVELKA et A.S. HIRSCHON, *Fuel*, **67**, 600 (1988)
36. F.R. MAYO, L.A. PAVELKA, J.S. ZEVELY et A.S. HIRSCHON, *Fuel*, **67**, 607 (1988)
37. F.R. MAYO, L.A. PAVELKA, A.S. HIRSCHON et J.S. ZEVELY, *Fuel*, **67**, 612 (1988)
38. J.W. LARSEN et D. LEE, *Fuel*, **64**, 981 (1985)
39. B. VAN BOGEDOM, J.A.R. VAN VEEN, G.M.M. VAN KESSEL et coll., *Fuel*, **63**, 346 (1984)
40. B. VAN BOGEDOM, J.A.R. VAN VEEN, G.M.M. VAN KESSEL et coll., *Fuel*, **64**, 59 (1985)
41. A. WIELOPOLSKI et I. WITT, *Koks Smola Gaz*, **22**, 47 (1977)
42. M. IINO et M. MATSUDA, *Fuel*, **62**, 744 (1983)
43. M. IINO, J. KUMAGAI et O. ITO, *J. Fuel Soc. Japan*, **64**, 210 (1985)
44. M. MATSUDA et M. IINO, *Studies on Utilization og Coal through Conversion (Spey 16, reports of Special Project Research on Energy in Japan)*, 303 (1987)
45. M. IINO, T. TAKANOHASHI, H. OHSUGA et K. TODA, *Fuel*, **67**, 1639 (1988)
46. T. TAKANOHASHI, S. OBARA, H. TSUEDA, M. IINO, *Proceedings Vol. I, International Conference on Coal Science, Tokyo JAPAN*, 85 (1989)
47. M. IINO, T. TAKANOHASHI, S. OBARA, H. TSUEDA et Y. SANOKAWA, *Fuel*, **68**, 1588 (1989)
48. T.H. MOUREY, S. SIGGIA, P.C. VELEN et R.J. CROWLEY, *Anal. Chem.*, **52**, 885 (1980)
49. A.L. LAFLEUR et Y. NAKAGAWA, *Fuel*, **68**, 741 (1989)
50. T. GREEN, J. KOVAC, D. BRENNER et J.W. LARSEN, *Coal Structure (Ed. A. Meyer)*, Academic Press, New-york, Chapter 6 (1982)
51. N. BERKOWITZ, *Fuel*, **29**, 138 (1950)
52. K. RENGANATHAN, J.W. ZONDLO, A.H. STILLER, G. PHILLIPS et E.A. MINTZ, *International Conference on Coal Science, Amsterdam*, 367 (1987)

53. W.R. JACKSON, F.P. LARKINS, P. THEWLIS et G. WATKINS, *Fuel*, **62**, 606 (1983)
54. D. DUMAY, Thèse Université de Metz (1985)
55. M. ALULA, Thèse Université de Metz (1988)
56. M. DIACK, Thèse Université de Metz (1990)
57. Y. SATO et K. MIKI, *J. Fuel Soc. Japan*, **66**, 373 (1987)
58. L.L. ANDERSON, M.Y. SHIFAI et G.R. HILL, *Fuel*, **53**, 32 (1974)
59. J.E. BLESSING et D.S. ROSS, *Organic Chemistry of Coal, ACS Symposium Series*, **71**, 171 (1978)
60. W. MAJEWSKI, Z. LISICKI et W. RYBINSKI, a: *Fuel Process. Techn.* **20**, 103 (1988), b: *Compendium 82/83 Kurzfassung der Vorträge der 27 DGMK, Haupttagung, Aachen* (1982)
61. D.K. BARTLE, T.G. MARTIN et D.F. WILLIAMS, *Fuel*, **54**, 226 (1975)
62. J.C. WHITEHEAD et D.F. WILLIAMS, *J. Inst. Fuel*, **68**, 182 (1975)
63. R.R. MADDOCKS, J.L. GIBSON et D.F. WILLIAMS, *Chem. Eng. Prog.*, **75**, 49 (1979)
64. R. CEYLAN et A. OLCAY, *Fuel*, **60**, 197 (1981)
65. G.V. DESHPANDE, G.D. HOLDER, A.A. BISHOP, J. GOPAL et I. WENDER, *Fuel*, **63**, 956 (1984)
66. J.R. KERSHAW, J.M. OVERBEEK, *Fuel*, **63**, 1174 (1984)
67. S.E. TOWNE, Y.T. SHAH, G.D. HOLDER, G.V. DESHPANDE et D.C. CRONAUER, *Fuel*, **64**, 883 (1985)
68. J.R. KERSHAW, *Fuel Process. Techn.*, **13**, 111 (1986)
69. A. WILHELM et K. HEDDEN, *Fuel*, **65**, 1209 (1986)
70. I. BALISKAN RAO, A.K. DAS, N.V.K. DUTT et Y.V. SUBBA RAO, *Fuel Process. Techn.*, **17**, 1 (1987)
71. D. CAGNIANT, R. GRUBER, G. KIRSCH, C. LACORDAIRE, D. SEVERIN et J.C. WILHELM, *Erdöl Erdgas und Kohle*, sous presse
72. I.K. BARKER, K.D. BARTLE, A.A. CLIFFORD, J.P. KITHINJI, G.F. SHILSTONE, T.R. PHILLIPS et G. THOMAS, *Fuel*, **68**, 601 (1989)
73. M. VAHRMAN, *Fuel*, **49**, 5 (1970); *Chemistry in Britain*, **8**, 16 (1972)
74. M. NOVOTNY, S.R. SPRINGSTON, P.A. PEADEN, J.C. FJELDSTED et M.C. LEE, *Anal. Chem.*, **53**, 4074 (1981)
75. D.R. GERE, R. BOARD et D. MC MANIGILL, *Anal. Chem.*, **54**, 736 (1982)
76. T.G. SQUIRES, C.G. VENIER, J.D. HUNT, J.C. SHEI et B.F. SMITH, *Fuel*, **61**, 1170 (1982)
77. M.P. KLOTZIN, *Fuel*, **64**, 1092 (1985)
78. J. CHMIELOWIEC, P. FISCHER et C.W. PYBURN, *Fuel*, **66**, 1358 (1987)
79. D.S. ROSS et J.E. BLESSING, *Fuel*, **58**, 433, (1979)
80. D.S. ROSS et J.E. BLESSING, *Fuel*, **58**, 438 (1979)
81. M. MAKABE, Y. HIRANO et K. OUCHI, *Fuel*, **57**, 289 (1978)

82. M. MAKABE, S. FUSE et K. OUCHI, Fuel, **57**, 801 (1971)
83. M. MAKABE et K. OUCHI, Fuel, **58**, 43 (1979)
84. M. MAKABE et K. OUCHI, Fuel, **60**, 327 (1981)
85. K. OUCHI, H. OZAWA, M. MAKABE et H. ITOH, Fuel, **60**, 474 (1981)
86. F. MONDRAGON, M. MAKABE, H. ITOH et K. OUCHI, Fuel, **60**, 996 (1981)
87. M. MAKABE et K. OUCHI, Fuel Process. Techn., **5**, 129 (1981)
88. M. MAKABE et K. OUCHI, Fuel Process. Techn., **6**, 307 (1982)
89. F. MONDRAGON, M. MAKABE, H. ITOH et K. OUCHI, Fuel, **61**, 392 (1982)
90. F. MONDRAGON, R. KAMOSHITA, T. KATOH, H. ITOH et K. OUCHI, Fuel, **63**, 579 (1984)
91. Y. OZAKI, F. MONDRAGON, M. MAKABE, H. ITOH et K. OUCHI, Fuel, **64**, 767 (1985)
92. J. BIMER et P.D. SALBUT, Erdöl und Kohle, **41**, 155 (1988)

### III. PROCEDES D'EXTRACTION

## INTRODUCTION

Nous décrivons dans ce chapitre l'**extraction** de quelques échantillons de charbon au moyen de la **N-Méthyl 2-Pyrrolidinone NMP (1)**. On obtient ainsi, une phase soluble dans la NMP qui, après traitement destiné à éliminer le solvant, conduit à la **phase extractible** de l'échantillon.

A côté de cette phase extractible, demeure un **résidu non solubilisé** au cours de cette opération. Si l'extrait peut être soumis aux investigations structurales par utilisation de méthodes classiques, le résidu ne peut être étudié sans intervention de méthodes de dégradation. Compte-tenu de l'étude bibliographique que nous venons de présenter, le **traitement par le méthanol en milieu basique (1)** paraît le plus indiqué de façon à réaliser une dégradation "douce" sans destruction trop poussée de la matrice carbonée constitutive du résidu. A titre comparatif, ce traitement a également été appliqué aux charbons de départ avant extraction.

Nous avons vu (p. 9) que le charbon est constitué de macéraux doués de propriétés physico-chimiques différentes. Il était intéressant de réaliser la même étude aux dépens des macéraux isolés à partir de chacun des échantillons de charbon.

L'objectif de cette étude sur les macéraux est double:

- apporter un complément de connaissances, par rapport aux données actuelles, sur leur structure chimique;
- mettre en évidence une éventuelle interaction des macéraux au sein du charbon, lors de l'isolement de la phase extractible.

En conséquence, l'extraction à la NMP a été appliquée aux **macéraux**, moyennant certaines précautions compte-tenu des faibles quantités disponibles. Pour cette même raison, le traitement par le mélange méthanol/NaOH n'a pu être envisagé à partir des macéraux.

Le plan de notre exposé sera le suivant:

## **1. ORIGINE DES ECHANTILLONS**

**1.1. Les charbons**

**1.2. Les macéraux**

## **2. EXTRACTION A LA NMP**

**2.1. Mise au point du protocole opératoire**

**2.2. Etude de composés modèles**

**2.3. Cas des charbons**

**2.4. Cas des macéraux**

## **3. TRAITEMENT PAR LE MELANGE MeOH/NaOH**

**3.1. Mise au point du mode opératoire**

**3.2. Bilans des traitements par le mélange MeOH/NaOH**

## **4. COMPARAISON ENTRE LES PROCÉDES DE SOLVOLYSE**

**CONCLUSION**

## I. ORIGINE DES ECHANTILLONS

### 1.1. Les charbons

Ainsi que nous l'avons vu, la nature du charbon (notamment son rang, ses caractéristiques pétrographiques liées à sa composition macérale) est un facteur essentiel dans son comportement vis à vis des solvants. Cette thèse s'intégrant dans le cadre d'une collaboration franco-polonaise **CNRS-PAN**, un charbon français et trois charbons polonais offrant un large éventail de propriétés ont été sélectionnés:

- Charbon de Merlebach **FCM** (français)
  - Flame Coal **FC**
  - Gas Coal **GC**
  - Orthocoking Coal **OC**
- (polonais)

Les analyses centésimales et immédiates ainsi que les analyses pétrographiques sont reportées respectivement dans les tableaux 9 et 10. Elles nous ont été fournies (dans le cas des charbons polonais) par le Professeur **Jasienko** ( Institut de Chimie et Technologie du Pétrole et du Charbon, Wroclaw POLOGNE), exceptées les analyses élémentaires qui ont été réalisées par le Laboratoire d'Analyse Central du CNRS (Vernaison FRANCE). Les analyses du charbon de Merlebach **FCM** ont été réalisées par le Centre de Pyrolyse de Marienau.

	analyses immédiates %			analyses élémentaires %				rapports atomiques		
	H <sub>2</sub> O	A*	MV	C	H	N	Od**	H/C	O/C	O/H
<b>FCM</b>	2,4	3,9	37,6	80,94	5,18	1,13	8,47	0,77	0,08	0,10
<b>FC</b>	9,1	5,4	35,5	78,38	4,43	1,41	11,11	0,68	0,11	0,16
<b>GC</b>	2,6	4,1	35,1	84,34	5,15	1,57	9,25	0,73	0,08	0,11
<b>OC</b>	1,0	5,4	30,5	86,12	5,01	2,19	5,69	0,70	0,05	0,07

\*: cendres

\*\* : détermination directe

**Tableau 9.** Caractéristiques des charbons (% en poids)  
Analyses élémentaires (sec et sans cendres)

	vitrinite	exinite	inertinite			matières minérales	PRV
			fusinite	semi-fusinite	micrinite		
<b>FCM</b>	73,4	6,8	4,2	11,4		4,2	0,78
<b>FC</b>	52,9	12,0	22,7	7,1	3,2	2,1	0,58
<b>GC</b>	69,6	6,9	8,8	10,3	3,9	0,5	0,87
<b>OC</b>	71,1	7,4	9,4	8,0	0,8	3,3	1,01

**Tableau 10.** Analyses pétrographiques des charbons (% en volume)

Le tableau 11 donne également quelques paramètres rendant compte des propriétés gonflantes (indice de gonflement IG, dilatométrie) et agglutinantes (index roga RI) des charbons.

	indice de gonflement IG	index Roga RI	contraction	dilatation
<b>FCM</b>	5,5	68,4	nd	nd
<b>FC</b>	NA	0	-	-
<b>GC</b>	3,5	52	25	20
<b>OC</b>	8	73	29	56

nd : non déterminé, NA : non aggloméré  
analyses du FCM réalisées au Centre de Pyrolyse de Marienau

**Tableau 11.** Propriétés des charbons (données polonaises)

Des mesures de gonflement dans la NMP ont également été réalisées par nos soins, suivant la méthode de Hombach (2), sur des charbons broyés à une granulométrie G <100 µm.(tableau 12)

	indices de gonflement Q	
	sans agitation	avec agitation
<b>FCM</b>	1,69	2,20
<b>FC</b>	1,74	2,10
<b>GC</b>	1,71	2,00
<b>OC</b>	1,62	2,05

**Tableau 12.** Mesures du gonflement des charbons

## 1.2. Les macéraux

La séparation des macéraux a été réalisée en Pologne à l'Institut de Chimie et Technologie du Charbon et du Pétrole (Wroclaw- Prof. **Jasienko**)(3,4). La procédure est la suivante:

- séparation des lithotypes par "hand-picking" (triage manuel) (p. 13 );
- séparation des macéraux à partir des lithotypes par flottation par gradient de densité utilisant le mélange CCl<sub>4</sub>-Toluène. Cette technique est basée sur la différence de densité des macéraux: celle-ci croît dans le sens exinite, vitrinite, inertinite.

**Remarque** : Il est important de noter que la flottation par gradient de densité comporte pour la purification, la répétition d'environ cinq traitements par le mélange CCl<sub>4</sub>/ toluène (0,5 à 1 litre par opération). Il a été constaté à Wroclaw que ceci conduit à environ 10 % de déficit correspondant à des pertes mécaniques et à l'élimination d'une certaine partie de la phase organique ( Réunion annuelle PICS- Zakopane- septembre 1990). Nous ne possédons aucune information sur l'identité des produits éliminés.

La figure 17 reprend les différentes opérations.

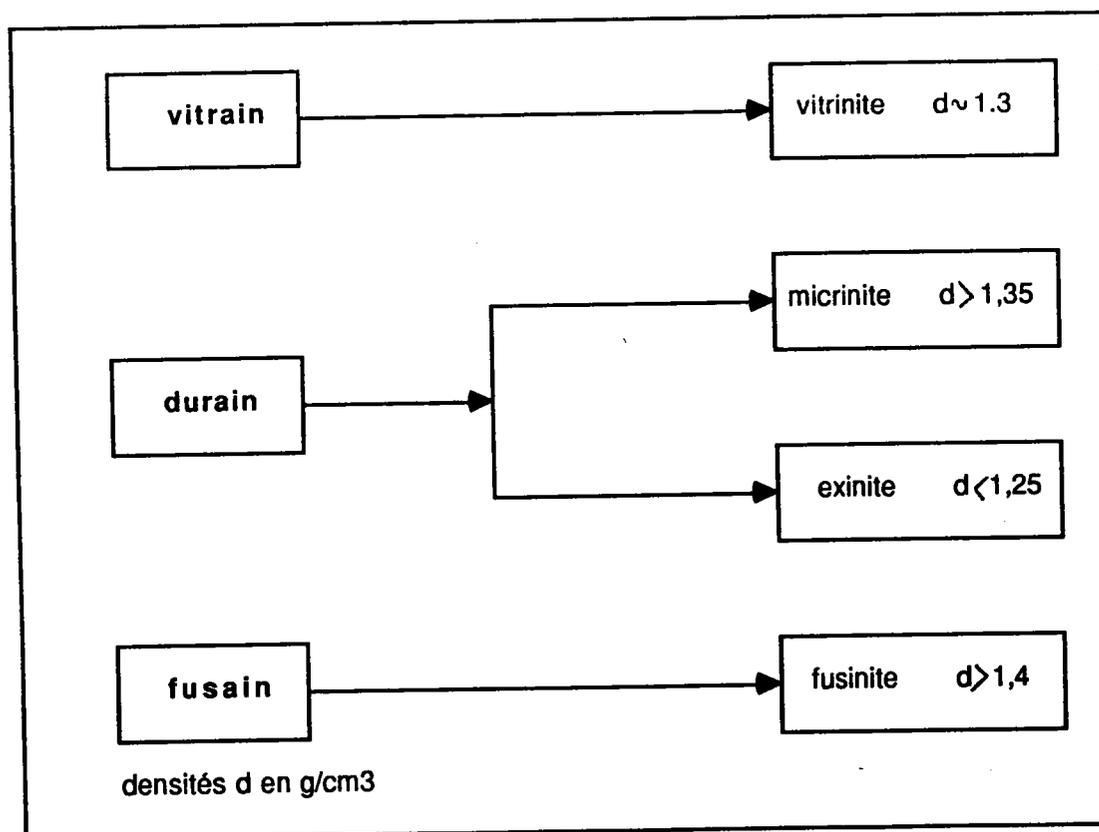


Figure 17. Séparation des macéraux

Les analyses relatives aux macéraux sont reportées tableaux 13 et 14. On remarque que pour l'OC, on ne peut disposer d'exinite en quantité suffisante. L'analyse pétrographique reportée tableau 14 rend compte de la pureté des macéraux obtenus après séparation.

		analyses immédiates %			analyses élémentaires %				rapports atomiques		
		H2O	A*	MV	C	H	N	O**	H/C	O/C	O/H
FC	V-FC	5,4	1,0	35,7	76,10	4,06	1,15	18,7	0,64	0,18	0,29
	E-FC	2,6	1,0	57,4	78,30	5,62	0,92	15,2	0,86	0,14	0,17
	F-FC	4,7	3,6	19,1	85,99	3,31	0,70	10,0	0,46	0,09	0,19
GC	V-GC	3,0	0,4	34,3	83,05	4,78	1,43	10,7	0,69	0,10	0,14
	E-GC	3,0	0,3	53,0	87,17	5,92	1,15	5,76	0,81	0,05	0,06
	F-GC	2,0	3,9	21,3	88,14	3,81	0,69	7,36	0,52	0,06	0,12
OC	V-OC	1,6	1,3	29,8	86,60	5,30	1,80	6,30	0,73	0,05	0,07
	F-OC	0,8	3,3	11,2	91,50	3,10	0,95	4,45	0,41	0,04	0,09

\* A: cendres

\*\* oxygène par différence

V: vitrinite; E: exinite; F: fusinite

**Tableau 13.** Caractérisation des macéraux (résultats polonais)

Analyses élémentaires (sec et sans cendres, déterminations réalisées au laboratoire: annexe 1)

		vitrinite	exinite	inertinite			matières minérales
				fusinite	semi-fusinite	micrinite	
FC	V-FC	98,4	1,0	0,3	-	0,3	-
	E-FC	2,5	83,3	14,2	-	-	-
	F-FC	4,4	0,8	88,0	3,6	-	3,2
GC	V-GC	97,5	1,1	0,7	0,2	0,4	0,1
	E-GC	6,2	72,0	17,6	4,0	-	0,2
	F-GC	0,7	-	84,3	14,2	-	0,8
OC	V-OC	96,2	1,4	2,2		-	0,2
	F-OC	0,8	-	92,8	6,2	-	0,2

V: vitrinite; E: exinite; F: fusinite

**Tableau 14.** Analyses pétrographiques des macéraux (% en volume)  
(données polonaises)

## 2. EXTRACTION A LA NMP

### 2.1. Conditions opératoires de l'extraction

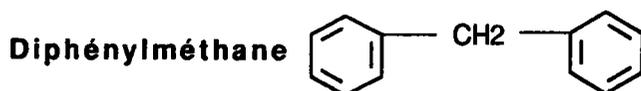
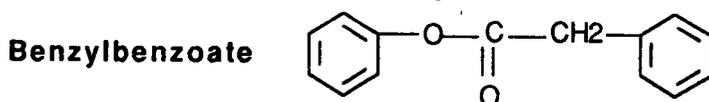
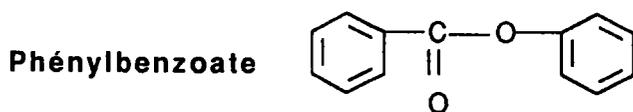
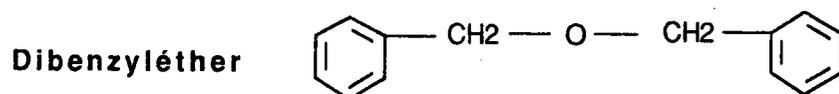
Le mode opératoire mis au point est décrit dans l'annexe A. Il reprend dans ses grandes lignes celui de **Renganathan (5)** auquel nous avons apporté quelques modifications. Il a été appliqué aux charbons, aux macéraux et à un certain nombre de composés modèles. Il était nécessaire en effet de vérifier, dès le début de cette étude, l'absence de réactions secondaires dues à une éventuelle action chimique de la NMP.

Nous présenterons successivement les résultats obtenus à partir:

- des composés modèles;
- des charbons;
- des macéraux.

### 2.2. Extraction des composés modèles

Pour vérifier l'absence d'action chimique du solvant, des expériences ont été réalisées sur des composés modèles représentatifs des principaux groupements fonctionnels du charbon:



L'extraction a été réalisée sur 5 g de composé chauffés avec 50 ml de NMP (reflux 1h, N<sub>2</sub> 202°C). La réaction est alors suivie par chromatographie gazeuse sur colonne capillaire (annexe 2 ) sur des prélèvements du milieu réactionnel toutes les 10 minutes, en utilisant le décane comme étalon.

L'analyse des chromatogrammes a permis de montrer que quel que soit le composé modèle étudié, les substances détectées sont qualitativement et quantitativement les produits de départ. La NMP ne présente donc pas d'action chimique sur les fonctions présentes dans les charbons (éthers, esters, hétérocycles oxygénés, dérivés soufrés) dans nos conditions d'extraction.

### 2.3. Bilans d'extraction des charbons

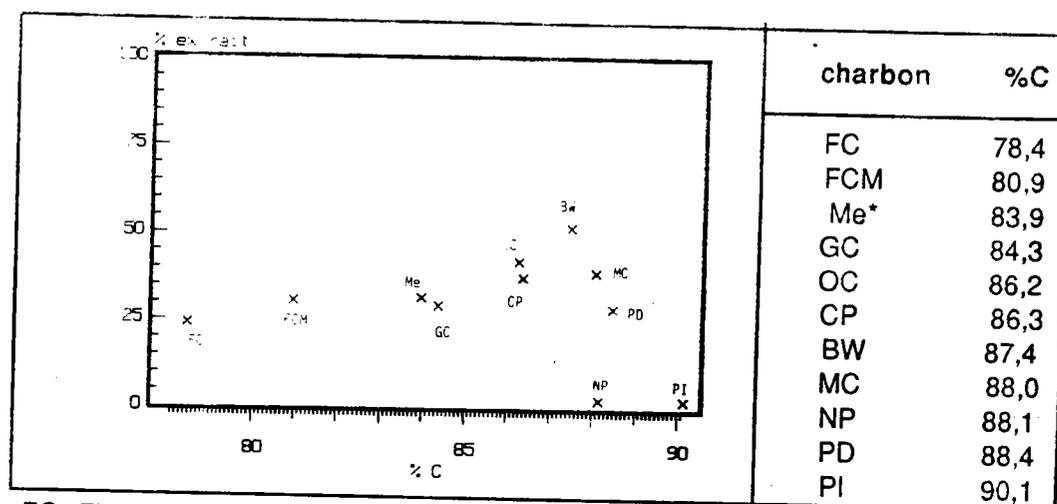
Les extractions ont été réalisées plusieurs fois afin de tester la reproductibilité de la méthode et d'obtenir des masses suffisantes en produits d'extraction (extraits (C)-E, résidus (C)-R où C représente le charbon) en vue de leur caractérisation ultérieure.

les résultats sont reportés tableau 15.

	nombre d'essais	rendement d'extraction % en poids
FCM	10	24
FC	14	30
GC	10	29
OC	10	42

Tableau 15. Bilans d'extraction à la NMP

Ces résultats traduisent l'efficacité de la NMP comparée aux données bibliographiques (5-9). Des extractions sur des charbons de rang différent ayant été réalisées dans notre laboratoire selon notre protocole par M. Darif et F. Fortin (10), nous avons représenté figure 18 l'ensemble des résultats obtenus en indiquant le % extrait en fonction du % de carbone C des charbons.



FC: Flame Coal; FCM: Merlebach; Me: Merlebach ( extraction minière différente)  
 GC: Gas Coal; OC: Orthocoking Coal; CP: Camphausen; BW: Black Water;  
 MC: Mac Clure; NP: Norwich Park; PD: Peak Downs; PI: Pinnacle

**Figure 18.** Rendement d'extraction à la NMP (% extrait en pds, sec et sans cendres) en fonction du % de carbone (% C pds, sec et sans cendres)

Nous retrouvons le même type de courbe (maximum 87 % de C) déjà signalé lors de l'extraction par la pyridine (cf. figure 10, p. 21) et le mélange CS<sub>2</sub>-NMP (cf. figure 13, p.29).

Afin de tester l'efficacité de la phase de purification qui permet d'éliminer la NMP résiduelle par lavage à l'eau, les échantillons ont été analysés par IR (annexe 3) et CHN (annexe 1). Les spectres IR des charbons, des extraits et des résidus NMP pour les divers charbons sont reportés figure 19.

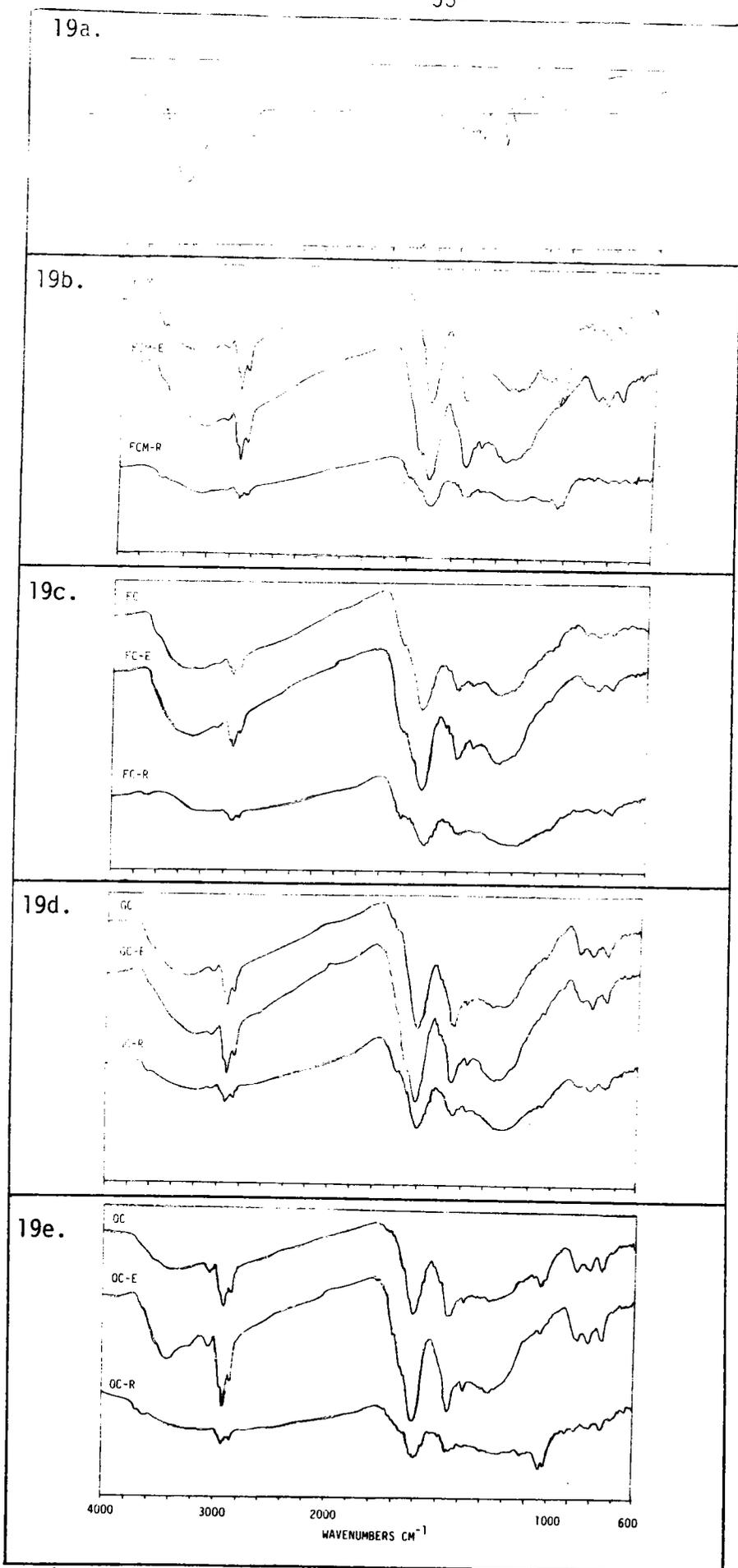


Figure 19. Analyse IR des charbons et des produits d'extraction  
19a. NMP; 19b. FCM; 19c. FC; 19d. GC; 19e. OC

Avant détermination IR, les extraits et résidus provenant d'un certain nombre d'extraction (cf. tableau 15) ont été respectivement rassemblés et repris à l'eau (agitation pendant 6 heures) puis séchés sous vide. Ceci permet de palier aux problèmes liés au caractère hétérogène des échantillons.

Sur les spectres IR des charbons et résidus NMP, on remarque la présence de bandes dues aux minéraux (kaolinite 1010-1040 cm<sup>-1</sup>).

Les résultats des analyses centésimales sont reportés tableau 16.

	analyses élémentaires % en pds				rapports atomiques		
	C	H	N	Od*	H/C	O/C	O/H
FCM	80,94	5,18	1,13	8,47	0,77	0,08	0,10
FCM-E	80,31	5,58	2,01	10,39	0,83	0,10	0,11
FCM-R	72,81	4,50	1,39	12,59	0,74	0,13	0,17
FC	78,38	4,43	1,41	11,11	0,68	0,11	0,16
FC-E	76,60	4,75	1,54	16,13	0,74	0,16	0,21
FC-R	75,12	4,46	1,55	19,24	0,71	0,19	0,27
GC	84,34	5,15	1,57	9,25	0,73	0,08	0,11
GC-E	80,94	5,30	2,22	9,60	0,79	0,09	0,11
GC-R	78,19	4,69	1,77	13,51	0,72	0,13	0,18
OC	86,12	5,01	2,19	5,69	0,70	0,05	0,07
OC-E	83,84	5,31	1,74	6,78	0,76	0,06	0,08
OC-R	78,48	4,48	1,71	9,92	0,68	0,09	0,14

\*: détermination directe

Tableau 16. Analyses centésimales des produits de l'extraction à la NMP

Ces deux techniques (IR et analyse élémentaire CHN) sont en faveur d'une élimination quasi-totale de la NMP. L'analyse par Py-FIMS décrite ultérieurement (cf p. 135) montre toutefois que cette élimination n'est pas totale (présence d'un pic de masse m/z = 99).

**remarque:** les analyses centésimales montrent l'absence d'additivité des analyses des produits d'extraction par rapport au charbon, particulièrement dans le cas de la teneur en oxygène, toujours plus élevée à la fois dans les extraits et les résidus. Il est intéressant de noter la forte augmentation de la teneur en oxygène des résidus. Dans le cas des extraits, cette augmentation peut provenir de traces de NMP résiduelle ou de la présence d'eau non totalement éliminée au cours du séchage.

## 2.4. Bilans d'extraction des macéraux

La disponibilité des macéraux étant largement inférieure à celle des charbons, nous avons été obligés de mettre au point une technique d'extraction utilisant des quantités plus faibles (0,2 à 1 g au lieu de 10 g). Pour être dans des conditions comparables, nous avons renouvelé l'extraction des charbons à partir des mêmes quantités. Les rendements figurent tableau 17.

	CHARBON			VITRINITE		EXINITE	FUSINITE
	1	2	3	4	5	6	7
FC	30,3	24,2	13,0	18,0	23,2	12,0	5,8
GC	28,8	27,7	19,7	24,1	23,5	15,2	8,0
OC	41,6	33,9	32,6	43,0	-	-	6,5

1: résultats antérieurs (10 g d'échantillon)

2: conditions identiques à celles des macéraux

3: % extrait calculé à partir des macéraux (colonnes 4,6,7) et de la composition pétrographique en masse (on a négligé l'action de l'exinite pour l'OC)

4,5: la différence entre ces deux échantillons de vitrinite réside dans le fait que le second est conservé sous vide afin d'éviter l'oxydation

**Tableau 17.** Bilans des extractions (% en poids, sec et sans cendres)

On constate l'importance de la quantité d'échantillon sur les pourcentages extraits: ceci étant lié en partie au caractère hétérogène des échantillons (comparaison des extractions des charbons réalisées sur 10 g (colonne 1) et sur 0,5 g (colonne 2)). A l'exception de la vitrinite de l'OC, tous les macéraux donnent des rendements inférieurs à ceux des charbons correspondants. Les faibles rendements obtenus pour les exinites (12 et 15%) peuvent prouver indirectement l'importance des structures aliphatiques bien connues comme étant caractéristiques de la structure de ce macéral (cf. p. 12). Il faut noter en effet que la NMP a une affinité plus prononcée pour les composés aromatiques. On notera également qu'il n'y a pas additivité des bilans d'extraction si on se réfère à la comparaison des colonnes 2 et 3 : le rendement est toujours nettement plus élevé pour les charbons à l'exception toutefois de l'OC.

Il est utile également de rappeler la remarque de la p. 48 concernant les pertes de phase organique lors de la préparation des macéraux, paramètre non quantifiable mais qui peut intervenir dans une certaine mesure dans le déficit constaté.

### 3. TRAITEMENT PAR LE MELANGE METHANOL/ SOUDE: MeOH/NaOH

#### 3.1. Mise au point du mode opératoire

Les manipulations ont été réalisées au laboratoire de Chimie Organique de Varsovie (Dr Bimer- POLOGNE) selon le protocole décrit en annexe B.

Le traitement par le mélange MeOH/NaOH a été appliqué aux charbons et aux résidus d'extraction à la NMP. Dans un souci d'allègement, on désignera par la suite les produits totaux obtenus (TP) respectivement par TP-(C) et TP-(C)-R suivant que l'on parle des charbons (C) ou des résidus NMP: (C)-R.

#### 3.2. Bilans des traitements par le mélange MeOH/NaOH

Les pourcentages globaux en produits de réaction sont reportés tableau 18 pour les charbons et les résidus.

		% en produits de réaction
<b>charbons</b>	<b>TP-FCM</b>	95
	<b>TP-FC</b>	87
	<b>TP-GC</b>	93
	<b>TP-OC</b>	96
<b>résidus NMP</b>	<b>TP-FCM-R</b>	92
	<b>TP-FC-R</b>	90
	<b>TP-GC-R</b>	96
	<b>TP-OC-R</b>	96

**Tableau 18.** % en produits de réaction globaux des charbons et des résidus NMP

L'examen de ces résultats montre que ces pourcentages sont similaires à ceux obtenus par Makabe, Ouchi et coll. (cf. p.34). Le comportement des résidus NMP est similaire à celui des charbons, ce qui tend à démontrer que le résidu a conservé sa structure initiale carbonée.

Afin de compléter ces résultats, les analyses CHN et IR ont été réalisées. Les analyses CHN sont reportées tableaux 19 et 20. Les analyses des charbons et des résidus NMP sont rappelées afin de visualiser l'influence du traitement sur les composés de départ.

	analyses élémentaires % en pds				rapports atomiques		
	C	H	N	Od *	H/C	O/C	O/H
FCM	80,94	5,18	1,13	8,47	0,77	0,08	0,10
TP-FCM	82,85	6,20	1,13	5,87	0,90	0,05	0,06
FC	78,38	4,43	1,41	11,1	0,68	0,11	0,16
TP-FC	83,86	5,73	1,41	5,55	0,82	0,05	0,06
GC	84,34	5,15	1,57	9,25	0,73	0,08	0,11
TP-GC	85,04	5,67	1,35	5,10	0,80	0,04	0,06
OC	86,12	5,01	2,19	5,69	0,70	0,05	0,07
TP-OC	86,37	5,22	1,82	4,92	0,72	0,04	0,06

\* détermination directe

Tableau 19. Analyses centésimales des produits de réaction des charbons TP-(C)

	analyses élémentaires % en pds				rapports atomiques		
	C	H	N	Od	H/C	O/C	O/H
FCM	72,81	4,50	1,39	12,59	0,74	0,13	0,17
TP-FCM-R	82,59	6,26	0,95	5,83	0,91	0,05	0,05
FC	75,12	4,46	1,55	19,24	0,71	0,19	0,27
TP-FC-R	85,16	6,56	1,29	6,38	0,92	0,06	0,06
GC	78,19	4,69	1,77	13,51	0,72	0,13	0,18
TP-GC-R	85,13	6,22	1,52	5,68	0,88	0,05	0,06
OC	78,48	4,48	1,71	9,92	0,68	0,09	0,14
TP-OC-R	86,54	5,60	1,63	4,84	0,78	0,04	0,05

\* détermination directe

Tableau 20. Analyses centésimales des produits de réaction des résidus NMP : TP-(C)-R

Quel que soit l'échantillon considéré, on observe que les rapports H/C augmentent, alors que les rapports O/C et O/H diminuent lorsque l'on passe du produit initial au produit de solubilisation.

La figure 20 donne les spectres IR des charbons, des résidus NMP et de leurs produits d'extraction.

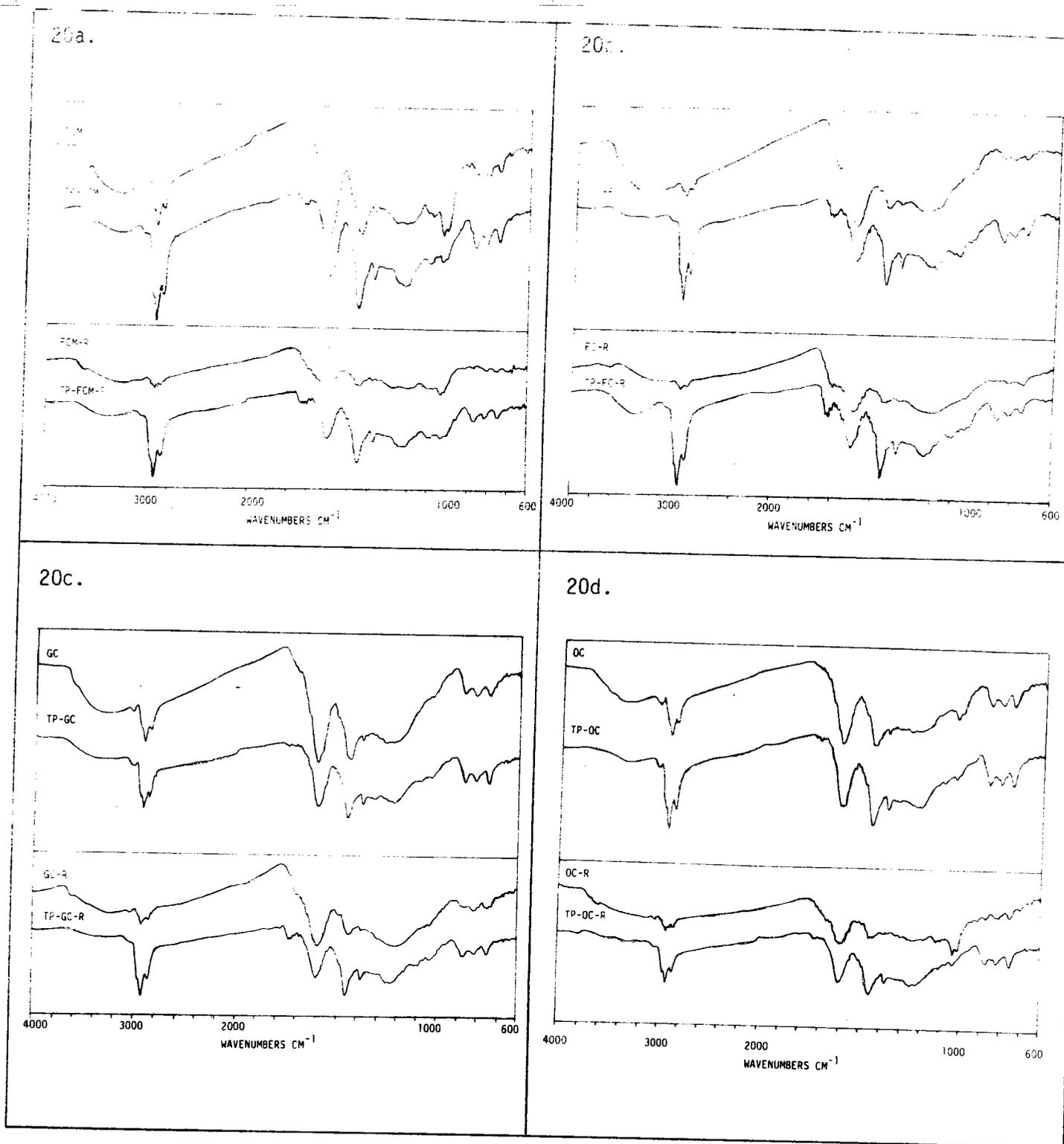


Figure 20. Spectres IR des charbons, des résidus NMP et des produits de solubilisation  
20a. FCM; 20b. FC; 20c. GC; 20d. OC

On remarque que le traitement par le mélange MeOH/NaOH produit une diminution de la teneur en groupements hydroxyles (OH: 3200-3600  $\text{cm}^{-1}$ ). De même, l'augmentation des bandes  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  (2820-2960  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu$   $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ) est en accord avec l'intervention de réactions d'alkylation lors de ce traitement.

On note également la présence de bandes d'oxydation (1700  $\text{cm}^{-1}$ ) apparues lors de ce traitement et la diminution des bandes C-O (1100-1300  $\text{cm}^{-1}$ ).

#### 4. COMPARAISON DES PROCÉDES DE SOLVOLYSE

Il est intéressant de comparer l'action solvolytique physique de la NMP avec celle chimique du mélange MeOH/NaOH. Les différences prépondérantes sont observées dans les valeurs de la teneur en O. (tableaux 16, 19 et 20).

Les variations de H/C en fonction de O/C des charbons, des produits d'extraction et des produits de solubilisation sont montrées figure 21.

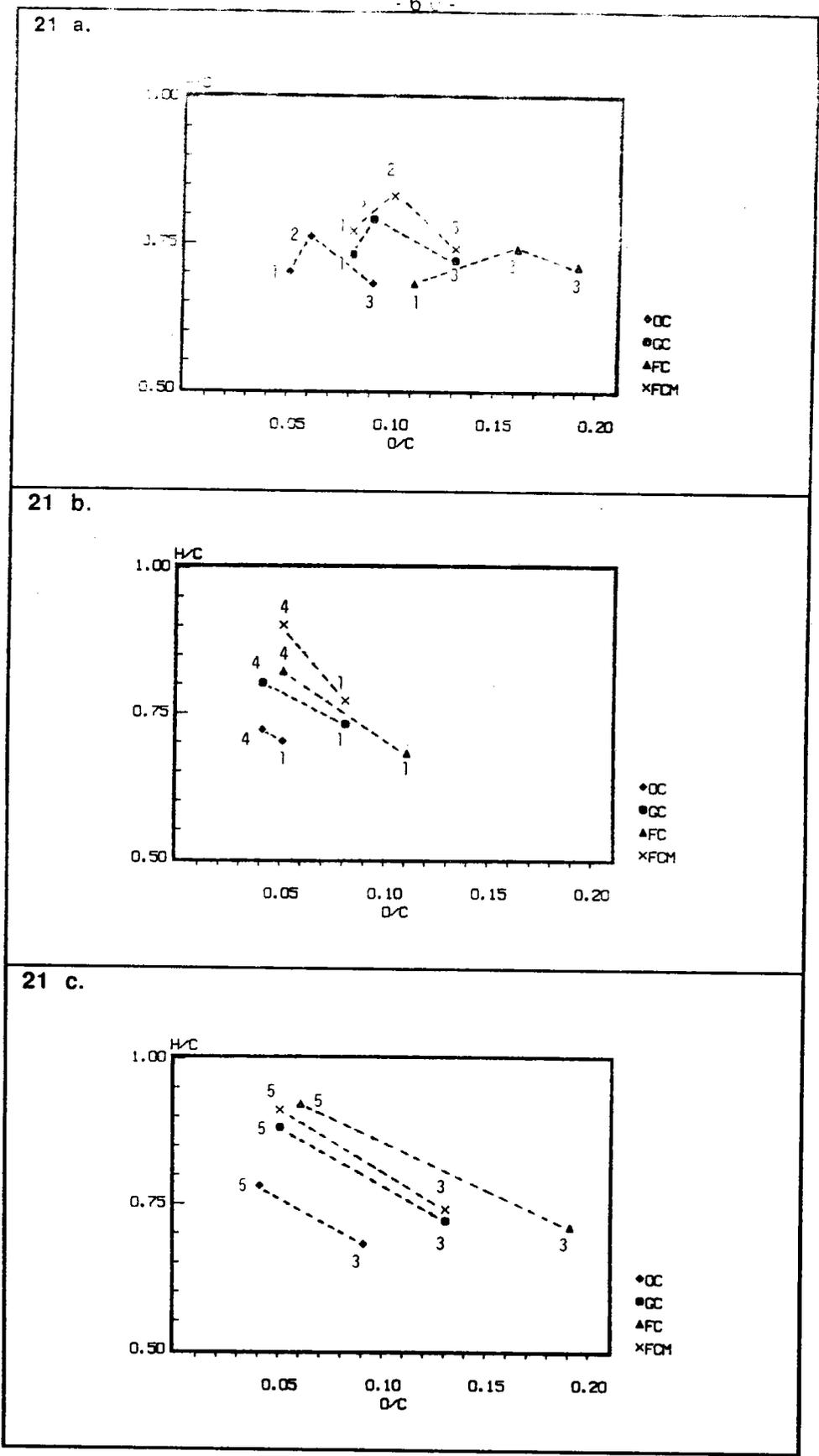


figure 21. H/C fonction de O/C

21 a. 1: charbon (C); 2: extrait NMP (C)-E; 3: résidu NMP (C)-R

21.b. 1: charbon (C); 4: produit de solubilisation du charbon TP-(C)

21 c. 3: résidu NMP (C)-R; 5: produit de solubilisation du résidu NMP TP-(C)-R

Nous avons également calculé les variations  $\Delta O/C$  et  $\Delta H/C$  comme suit:

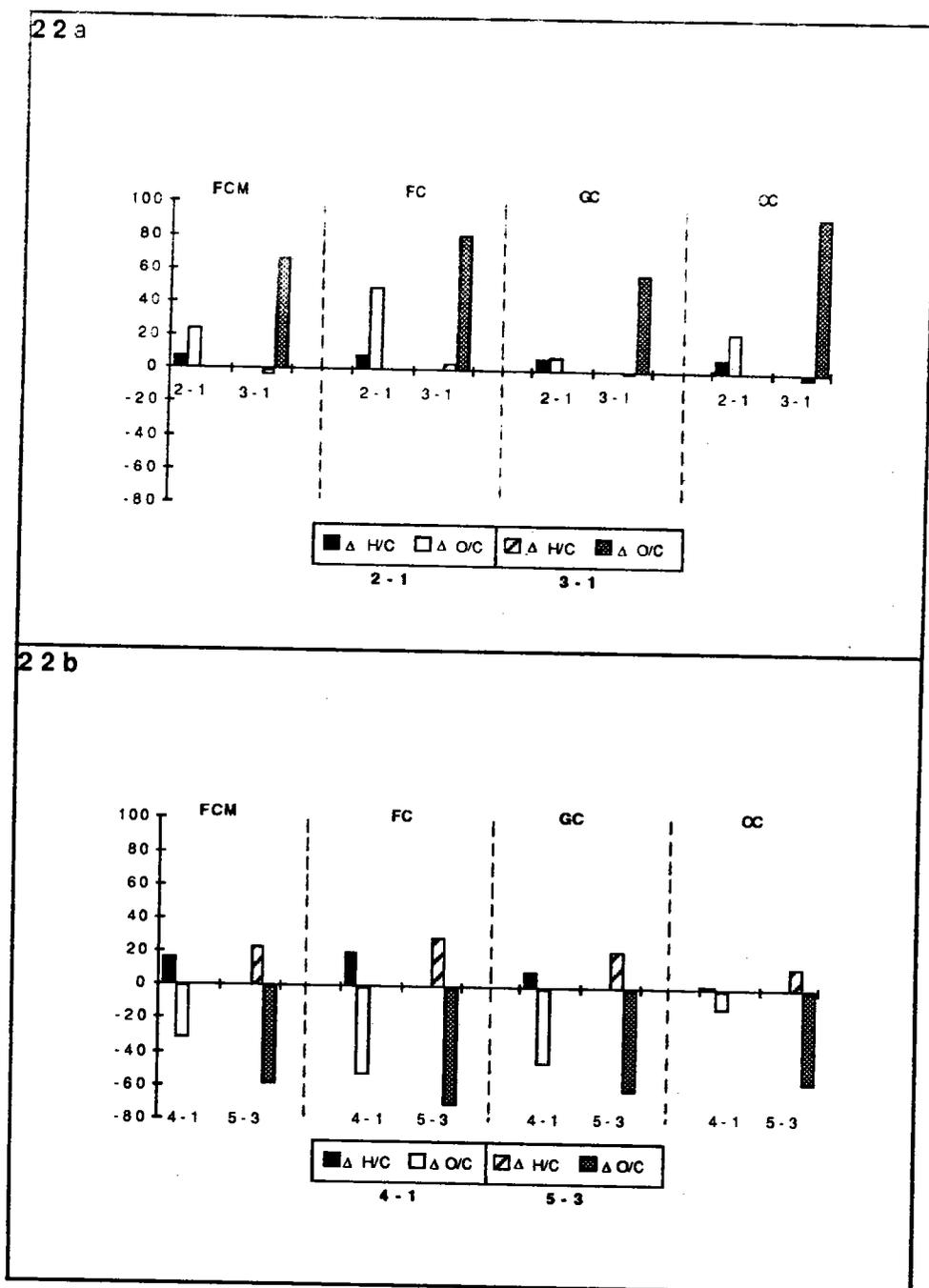
$$\Delta H/C = \frac{(\text{H/C produit de solvolyse}) - (\text{H/C produit avant solvolyse})}{(\text{H/C produit avant solvolyse})}$$

de même pour  $\Delta O/C$ .

Exemple :

$$\text{Extrait (2) par rapport au charbon (1)} \quad \Delta H/C_{2-1} = \frac{H/C (2) - H/C (1)}{H/C (1)}$$

Ces valeurs sont reportées figure 22.



**Figure 22.** Variations des rapports atomiques H/C et O/C

22 a. Cas des extraits NMP: (C)-E (2) et des résidus NMP: (C)-R (3) par rapport aux charbons (C) (1)

22 b. Cas des produits de solubilisation TP-(C) (4) par rapport aux charbons (C) (1) et des produits de solubilisation TP-(C)-R (5) par rapport aux résidus NMP (C)-R (3)

A l'examen de la figure 22, les commentaires suivants peuvent être faits:

- Dans le cas des extraits NMP (fig. 22a), des valeurs positives de  $\Delta H/C$  et  $\Delta O/C$  sont observées dans tous les cas. Mais si les valeurs de  $\Delta H/C$  sont similaires, celles de  $\Delta O/C$  sont différentes et varient dans le sens  $FC > FCM = OC > GC$ . Les spectres IR complètent ces résultats: ils sont identiques pour les charbons et les extraits NMP, exceptées les bandes attribuées aux liaisons C-O ( $1150-1280\text{ cm}^{-1}$ ), plus intenses dans le cas des extraits.

- Dans le cas des résidus NMP (fig. 22a), on constate que le rapport H/C des charbons et des résidus sont pratiquement identiques ( $\Delta H/C \approx 0$ ). Par contre, des variations importantes sont relevées pour  $\Delta O/C$  et peuvent provenir d'une rétention d'eau dans les pores des résidus lors de la phase d'élimination de la NMP et du séchage.

- Dans le cas des produits de solubilisation par le mélange MeOH/NaOH (fig. 22b) à partir des charbons et des résidus NMP, on obtient des valeurs de  $\Delta H/C$  positives et  $\Delta O/C$  négatives, ceci est en accord avec l'élimination des groupements fonctionnels oxygénés et les réactions d'hydrogénation et d'alkylation. Ces réactions sont particulièrement importantes dans le cas du charbon le plus oxygéné: FC.

L'analyse des spectres IR (cf fig. 20) a montré la diminution des bandes OH ( $3200-3600\text{ cm}^{-1}$ ) due à la désoxygénation. En comparaison avec les spectres des extraits NMP (fig. 19), une alkylation plus importante est observée (augmentation des bandes  $\nu\text{ CH}_2, \text{CH}_3$  :  $2820-2960\text{ cm}^{-1}$ ) et une inversion des bandes suivantes a lieu:

$\nu\text{ C}=\text{C}$  aromatique ( $1600\text{ cm}^{-1}$ )  $>$   $\delta\text{ CH}_2, \text{CH}_3$  ( $1450\text{ cm}^{-1}$ ) dans le cas des extraits et des résidus NMP et  $\nu\text{ C}=\text{C}$  aromatique ( $1600\text{ cm}^{-1}$ )  $<$   $\delta\text{ CH}_2, \text{CH}_3$  ( $1450\text{ cm}^{-1}$ ) pour les produits de solubilisation.

Si on compare le comportement des charbons et des résidus NMP vis à vis du traitement par le mélange MeOH/NaOH, les résidus NMP sont loin d'être non réactifs. Les valeurs des paramètres calculés  $\Delta H/C$  et  $\Delta O/C$  pour les résidus présentent les mêmes tendances que celles observées pour les charbons. Toutefois, il est significatif de remarquer l'accentuation de ces différences entre le charbon et le résidu NMP quand on passe du FC, au GC, au FCM puis à l'OC.

## CONCLUSION

En conclusion, la méthodologie adoptée au cours de cette étude nous a permis d'obtenir par extraction à la NMP des rendements en phase extractible aussi performants que ceux rapportés dans la littérature (même par utilisation de solvants mixtes).

Le traitement par le méthanol en milieu alcalin des résidus d'extraction a montré leur réactivité. Elle présente les mêmes tendances que celles des charbons initiaux.

L'étude faite aux dépens des macéraux montre (sous réserve des facteurs concernant l'hétérogénéité des échantillons et la perte de phase organique lors de la séparation des macéraux) l'absence de relation d'additivité (en se basant sur les bilans pondéraux d'extraction). Ceci plaiderait, au stade actuel de cette étude, en faveur d'une interaction entre les macéraux au sein du charbon, interaction favorisant la solubilisation de la phase extractible par la NMP.

Nous abordons dans la seconde partie de ce mémoire, l'analyse structurale des charbons, des macéraux et des produits de solvolysse à l'aide d'un certain nombre de méthodes physico-chimiques.

**références bibliographiques**

1. D. CAGNIANT, R. GRUBER, C. LACORDAIRE, S. JASIENKO, H. MACHNIKOWSKA, P.D. SALBUT, J. BIMER et W. PUTTMANN, *Fuel*, **69**, 902 (1990)
2. H.P. HOMBACH, *Fuel*, **59**, 465 (1980)
3. S. JASIENKO, H. KIDAWA et H. KOWALIK, *Chemia Stosowana*, **13(4)**, 263 (1969)
4. S. JASIENKO et H. KIDAWA, *Chemia Stosowana*, **29 (3-4)**, 315 (1985)
5. K. RENGANATHAN, J.W. ZONDLO, A.H. STILLER, G. PHILLIPS et E.A. MINTZ, *International Conference on Coal Science*, J.A. Moulijn et al., Elsevier Science Publishers B.V, Amsterdam, 367 (1987)
6. J. ROY, P. BANERJEE et P.N. SINGH, *Indian Journal of Technology*, **14**, 298 (1976)
7. M.P. KLOTZKIN, *Fuel*, **64**, 1092 (1985)
8. F.R. MAYO, J.S. ZEVELY et L.A. PAVELKA, *Fuel*, **67**, 595 (1988)
9. M. IINO, T. TAKANOHASHI, H. OHSUGA et K. TODA, *Fuel*, **67**, 1639 (1988)
10. M. DARIF, GS pyrolyse des charbons, *Rapport d'activités Juin 1990*

IV. IDENTIFICATION  
STRUCTURALE DES CHARBONS,  
DES MACERAUX ET DES  
PRODUITS DE SOLVOLYSE

## **INTRODUCTION**

Cette partie est consacrée à l'identification structurale des charbons, des macéraux et des produits de solvolysse par des méthodes globales et plus spécifiquement par fractionnement primaire dans le cas des produits de solvolysse.

Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux méthodes spectroscopiques (Infrarouge à Transformée de Fourier IR/TF, Résonance Magnétique Nucléaire du carbone 13 à l'état solide RMN  $^{13}\text{C}$ , Résonance Paramagnétique Electronique RPE) et à des techniques utilisant la spectrométrie de masse (Thermodésorption suivie de la chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse TD-GC/MS, Pyrolyse couplée à la spectrométrie par ionisation de champ Py-FIMS) dans l'analyse des charbons, des macéraux et des produits de la solvolysse physique. En effet, ces techniques permettent d'étudier les échantillons à l'état solide, sans nécessiter un fractionnement préliminaire.

A ce titre, les résultats des techniques spectroscopiques et de la thermodésorption TD-GC/MS appliquées aux charbons, aux macéraux et aux produits de solvolysse physique (extraction à la NMP) permettent d'obtenir des informations sur les relations existant entre:

- la phase extractible;
- le rang du charbon;
- la nature du macéral.

La pyrolyse suivie de la spectrométrie par ionisation de champ Py-FIMS a été particulièrement utilisée pour l'analyse des extraits NMP. Une étude complémentaire réalisée uniquement sur le GC et ses macéraux, notamment sur les extraits obtenus après traitement à la NMP de ceux-ci, permet d'envisager l'étude de la contribution des macéraux à l'extrait du charbon brut.

Enfin, une analyse par fractionnement primaire suivie des techniques classiques d'identification (chromatographie, RMN  $^1\text{H}$ , IR, analyses centésimales et osmométrie) a été envisagée afin d'étudier les produits de la solvolysse (extraits NMP et produits de solubilisation des charbons et des résidus NMP par MeOH/NaOH). L'objectif de cette étude est d'une part, d'apporter des informations complémentaires sur les extraits NMP et d'autre part d'étudier la phase macromoléculaire des charbons.

Le plan de notre exposé sera le suivant:

**A. UTILISATION DES METHODES SPECTROSCOPIQUES**

1. ANALYSE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER IR/TF
2. ANALYSE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU  $^{13}\text{C}$  A L'ETAT SOLIDE RMN  $^{13}\text{C}$
3. ANALYSE PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE RPE

**B. APPORT DES METHODES THERMIQUES COUPLEES A LA SPECTROMETRIE DE MASSE**

1. ANALYSE PAR THERMODESORPTION SUIVIE DE LA CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE COUPLEE A LA SPECTROMETRIE DE MASSE TD-GC/MS
2. ANALYSE PAR PYROLYSE COUPLEE A LA SPECTROMETRIE PAR IONISATION DE CHAMP Py-FIMS

**C. ANALYSE PAR FRACTIONNEMENT PRIMAIRE : SONICATION (US) ET EXTROGRAPHIE (EX)**

## **A. UTILISATION DES METHODES SPECTROSCOPIQUES**

Dans le cadre de l'étude de nos échantillons par des méthodes spectroscopiques, nous nous sommes intéressés particulièrement aux techniques suivantes:

- Analyse Infrarouge à Transformée de Fourier IR/TF;
- Résonance Magnétique Nucléaire du  $^{13}\text{C}$  à l'état solide RMN  $^{13}\text{C}$ ;
- Résonance Paramagnétique Electronique RPE.

L'avantage de ces diverses techniques est de travailler à l'état solide, celles-ci ne nécessitant aucun fractionnement primaire avant emploi.

### **1. ANALYSE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER IR/TF**

#### **1.1. Introduction**

La spectroscopie infrarouge est une des techniques les plus largement utilisées dans le domaine de la chimie analytique. A partir d'une très grande variété d'échantillons, cette méthode permet la **caractérisation** (qualitative et quantitative) des principaux groupements fonctionnels et d'en suivre l'évolution au cours de différents traitements (physico-chimiques ou thermiques), de même que l'**identification ponctuelle** de certains composés.

La spectroscopie infrarouge a longtemps utilisé des appareils dispersifs, mais le développement de la spectroscopie à Transformée de Fourier (IR/TF) utilisant un interféromètre de **Michelson (1)** a apporté de nettes améliorations. En effet, un système interférométrique ne présente pas de fentes qui limitent l'énergie, d'où une plus grande sensibilité. De plus, il mesure et détecte simultanément toutes les fréquences d'où une très grande rapidité dans l'acquisition des données. Cette grande rapidité de mesure permet d'effectuer des accumulations et d'améliorer très sensiblement le rapport signal sur bruit.

#### **1.2. Etude bibliographique. Application de l'IR/TF à l'analyse du charbon et de ses dérivés (2)**

Le charbon est le type même du matériau difficile à analyser. Sa faible solubilité conduit à travailler sur des fractions obtenues par extraction préalable. Si on veut opérer sur l'échantillon solide, l'infrarouge classique se heurte au caractère fortement absorbant du

charbon. C'est à ce titre que l'IR/TF a été développée dans l'analyse structurale du charbon et de ses dérivés, et ce malgré les problèmes posés par la préparation de l'échantillon, l'attribution des bandes et la correction de la ligne de base.

L'analyse IR/TF a permis ainsi l'identification de groupements ou structures chimiques dans les charbons comme les hydroxyles (3,4), les acides (5), les liaisons CH aromatiques et aliphatiques (groupements CH, CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>)(6-10). L'IR/TF représente également un critère supplémentaire d'estimation du rang d'un charbon, les spectres évoluant en fonction de la teneur en carbones aromatiques, en oxygène et du rapport Har/Hali (7,10).

Les changements structuraux qui accompagnent l'oxydation d'un charbon, qu'elle soit naturelle ou provoquée de façon artificielle, ont été examinés en détail par IR/TF (3, 5, 11, 12, 13). Ces travaux concordent pour montrer que le fait principal est la perte des groupements aliphatiques avec apparition de diverses bandes dues à des liaisons C=O (acide, carbonyle, carboxylate, suivant les conditions opératoires).

Par ailleurs, certains auteurs se sont intéressés plus particulièrement à l'analyse de la partie minérale (14).

En ce qui concerne son application aux macéraux, l'IR/TF s'est révélée une technique d'analyse particulièrement intéressante (15-20). Les domaines d'application sont multiples:

- Evaluation des rapports CH aromatiques/ CH aliphatiques: Kuehn et coll. (20) caractérisent des vitrinites, et par la mesure du coefficient d'extinction moléculaire de chaque bande, calculent les rapports Har/Hali. Des études similaires ont été entreprises par Riesser et coll. (16).

- Etude comparative des groupes de macéraux (7, 18, 21): ces travaux ont permis de montrer que l'allure générale des spectres est identique, les principales différences entre ces composés se trouvant dans les régions d'absorption des hydrogènes aliphatiques (2950-2750 cm<sup>-1</sup>). L'intensité de ces bandes décroît dans le sens exinite, vitrinite, inertinite.

- Mise en évidence par IR/TF des problèmes issus de la technique de séparation des macéraux par gradient de densité (15,16).

La spectroscopie IR/TF a été récemment développée au stade de "micro-infrarouge" qui combine les avantages des techniques microscopiques et de l'IR/TF. Cette association permet l'enregistrement de spectres de haute qualité notamment dans le cas de l'analyse des macéraux (22).

L'analyse des produits dérivés de l'extraction des charbons a également été envisagée (7,21) par IR/TF:

- **Cooke et coll. (7)** ont montré que l'IR/TF permet de détecter l'action chimique de la quinoléine sur l'extrait de charbon et d'étudier les différences structurales entre le charbon et les produits d'extraction.
- **Sobkowiak et coll. (21)** ont déterminé les coefficients d'extinction moléculaire des bandes de vibration des CH aromatiques et aliphatiques, à partir de données RMN sur les extraits pyridiniques représentatifs de la structure des charbons (proportions Har/Hali), et de l'analyse centésimale.

### 1.3. Réalisation expérimentale des spectres

Les spectres IR/TF ont été réalisés à l'Institut für Erdölforschung (Clausthal-Zellerfeld, RFA) dans le laboratoire du Professeur Severin, sur un spectrophotomètre IR/TF Nicolet 60 SX muni d'un logiciel de traitement des données dans les conditions reportées en annexe 4.

Ces analyses ont porté d'une part sur les charbons et les macéraux et d'autre part sur les produits d'extraction à la NMP en vue d'un examen qualitatif et d'une étude semi-quantitative.

### 1.4. Méthode de détermination des paramètres structuraux

La comparaison entre les différents échantillons peut être réalisée en étudiant les variations des aires relatives des bandes IR principales. Le découpage et l'attribution de ces bandes sont exposés en annexe 5.

Nous nous sommes particulièrement intéressés aux aires relatives A/J et I/J des hydrogènes aromatiques (A:  $\nu$  CH aromatique 3098-2986  $\text{cm}^{-1}$ , I:  $\gamma$  CH aromatique 917-630  $\text{cm}^{-1}$ ) et B/J et G/J des hydrogènes aliphatiques (B:  $\nu$  CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> 2986-2736  $\text{cm}^{-1}$ ; G:  $\delta$  CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> 1515-1330  $\text{cm}^{-1}$ ), J étant l'aire totale.

Par contre, les bandes suivantes n'ont pas été prises en considération:

1. La bande de vibration des groupements hydroxyles ( $\nu$  OH: 3600-3300  $\text{cm}^{-1}$ ). Du fait de la contamination éventuelle par l'eau provenant du KBr (caractère très hygroscopique du KBr), difficile à estimer expérimentalement, cette bande n'a pas été prise en compte dans le calcul de l'aire totale et pour la comparaison des échantillons;

2. La bande relative aux liaisons C=C aromatiques ( $1600 \text{ cm}^{-1}$ : zone D) (10, 19, 23), du fait de la superposition de bandes correspondant aux groupements carbonyles hautement conjugués et liés par liaisons hydrogènes. Par ailleurs, l'intensité de cette bande peut être exaltée lors de la présence de groupements phénoliques.

**Remarque:** pour cette étude, des rapports d'aires sont pris en considération afin d'éviter les erreurs de pesée et celles dues à une mauvaise homogénéisation des pastilles. De plus, une correction automatique de ligne de base a été réalisée avant le calcul de ces différentes aires.

A partir des calculs d'aires, les facteurs d'aromaticité ont été calculés comme suit:

$$H_{ar}/H_{ali} = I. \epsilon_{ar} / (I. \epsilon_{ar} + B. \epsilon_{ali})$$

où

I: vibration de déformation des hydrogènes aromatiques hors du plan :  $\gamma$  CH

B : vibration de valence des hydrogènes aliphatiques :  $\nu$  CH<sub>2</sub>,CH<sub>3</sub>

$\epsilon_{ar}$ ,  $\epsilon_{ali}$ : coefficients d'absorption recommandés par Choi (15) et Solomon (2)

$\epsilon_{ar} = 686$  } dans le cas des charbons bitumineux donc applicable aux charbons bruts, aux  
 $\epsilon_{ali} = 746$  } produits d'extraction et aux macéraux: vitrinite et fusinite;

$\epsilon_{ar} = 541$  }  
 $\epsilon_{ali} = 710$  } dans le cas des exinites.

Nous avons considéré les bandes relatives aux aires I et B, plutôt que A et G car la bande A est trop faible pour permettre un calcul correct et le coefficient de la bande de vibration de déformation des groupements alkylés n'a pas été déterminé à notre connaissance.

### 1.5. Résultats obtenus dans le cas des charbons et des macéraux

Les spectres IR des charbons et des macéraux sont reportés figure 23.

23a.

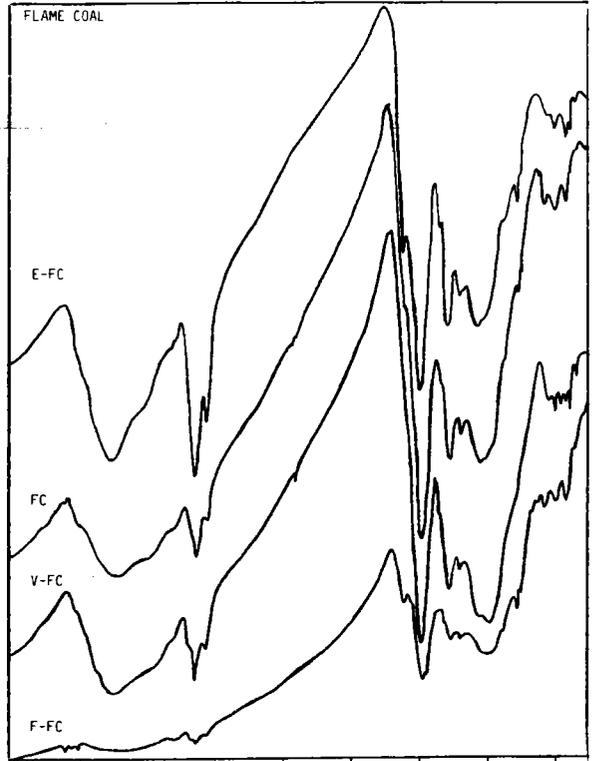


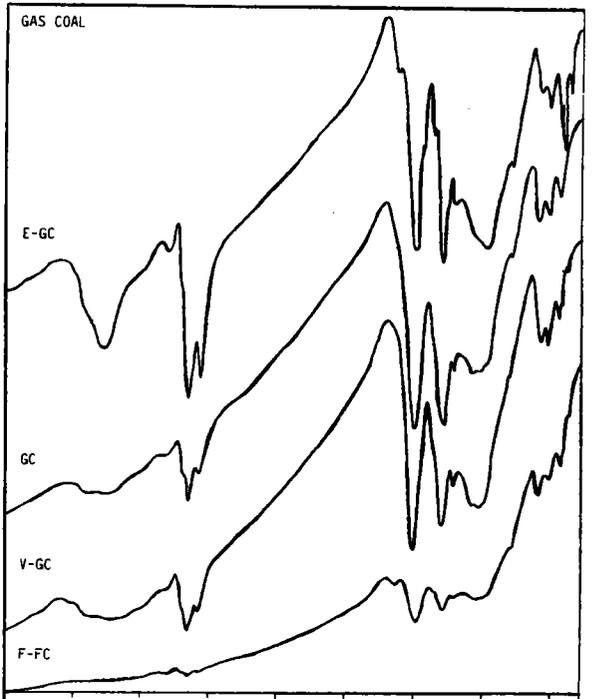
Figure 23. Analyse IR/TF. Spectres des charbons et des macéraux

23a. FC

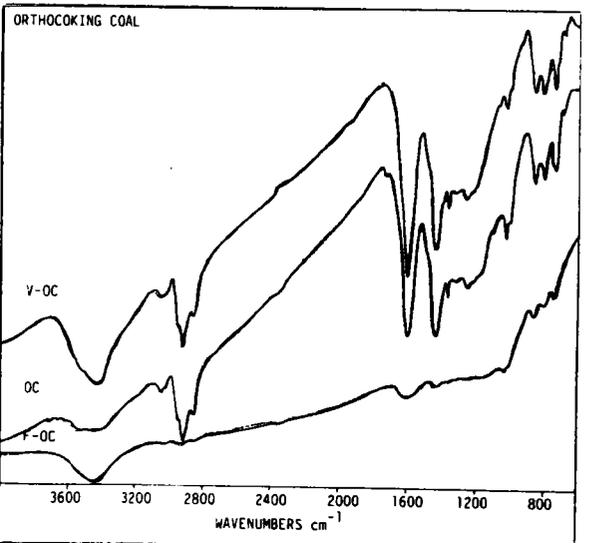
23b. GC

23c. OC

23b.



23c.



L'allure des spectres est en accord avec les données de la littérature (10, 15, 19, 24-29): ainsi, on observe une décroissance de l'intensité d'absorption des hydrogènes aliphatiques (2986-2735  $\text{cm}^{-1}$ ) en passant de l'exinite à la fusinite.

Les résultats relatifs aux calculs d'aires et des facteurs d'aromaticité sont reportés tableau 21 et figures 24 et 25.

Aires relatives $\cdot 10^4$							Har/ Htotal
A/J	I/J	B/J	G/J	C/J	H/J		
FC	18,6	232,0	443,5	299,6	53,0	7270,3	0,32
V-FC	5,4	287,3	491,7	309,5	10,9	7385,6	0,35
E-FC	-	228,4	1301,3	420,2	155,0	5979,2	0,12
F-FC	41,8	521,7	291,9	120,8	124,2	7755,8	0,62
GC	47,5	609,7	802,0	679,6	-	6690,1	0,41
V-GC	48,8	679,1	854,9	586,1	-	6738,1	0,42
E-GC	61,5	677,9	1501,2	584,2	15,1	5824,2	0,26
F-GC	44,0	1060,1	317,6	298,4	48,9	7606,3	0,75
OC	101,2	757,2	1173,0	743,5	-	6176,7	0,37
V-OC	103,4	750,7	1241,5	745,5	-	5770,6	0,36
F-OC	72,4	913,4	326,8	82,8	-	7968,2	0,72

Tableau 21. Analyse IR/TF. Résultats d'intégration d'aires et facteurs d'aromaticité des charbons et macéraux.

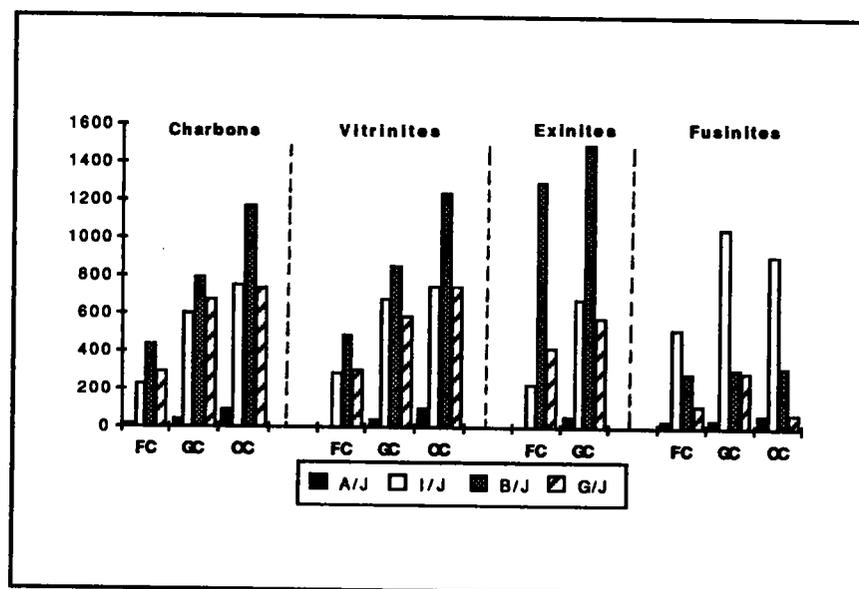


Figure 24. Analyse IR/TF. Rapports d'aires des charbons et macéraux ( $\cdot 10^4$ )

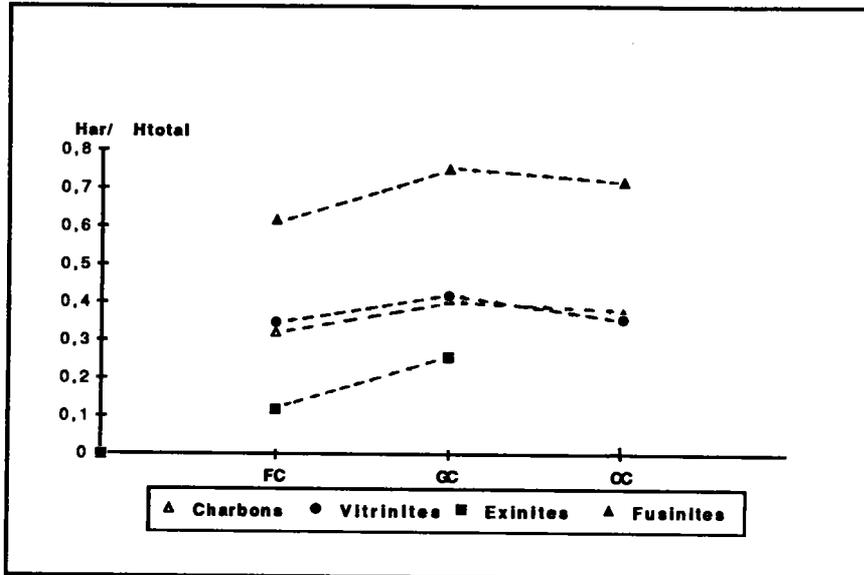


Figure 25. Facteurs d'aromaticité  $\text{Har}/\text{Htotal}$  déterminés par IR/TF des charbons et macéraux

L'examen de ces résultats montre:

- une grande analogie entre les charbons et leurs vitrinites;
- la prédominance des chaînes alkylées dans le cas des exinites ( $\nu \text{CH}_2, \text{CH}_3$  : aire A/J figure 24);
- une aromaticité élevée dans le cas des fusinites ( $\gamma \text{CH ar}$ : aire I/J figure 24).

Ces résultats sont confirmés par les variations des facteurs d'aromaticité, augmentant dans le sens: **exinite < charbon = vitrinite < fusinite** (figure 25).

**Remarques:**

- Concernant la bande à  $1700 \text{ cm}^{-1}$ :  $\nu \text{C=O}$ . Celle-ci est observée dans le cas du FC et de ses macéraux ainsi que pour l'exinite et la fusinite du GC. Elle permet de montrer que ces échantillons ont subi une oxydation. Ce phénomène a notamment été rencontré lors de la séparation des macéraux, particulièrement dans le cas de la sporinite (groupe de l'exinite cf p. 10)(19, 30).

- Nous avons également considéré les bandes relatives aux liaisons C-O des fonctions oxygénées, vue l'importance des intensités relatives de ces bandes. Les aires H/J représentées figure 26 varient dans le sens **fusinite > charbon = vitrinite > exinite**.

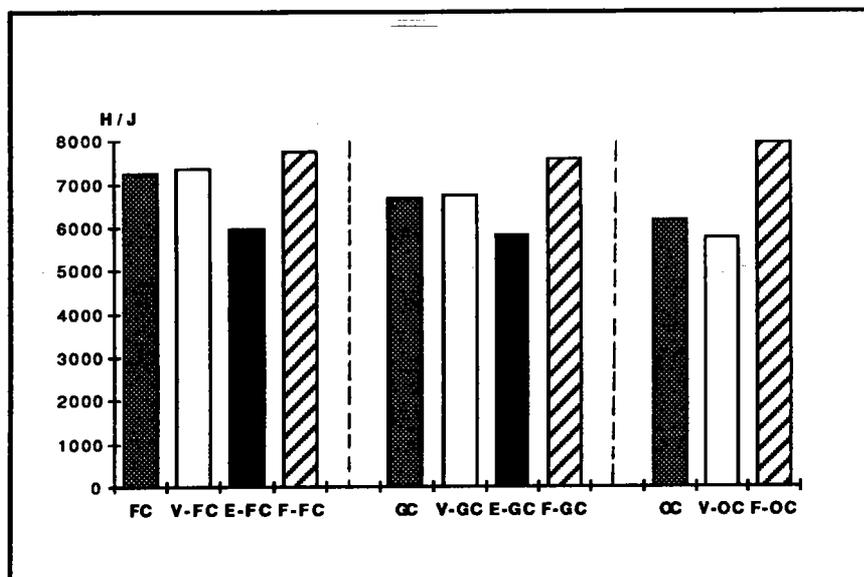
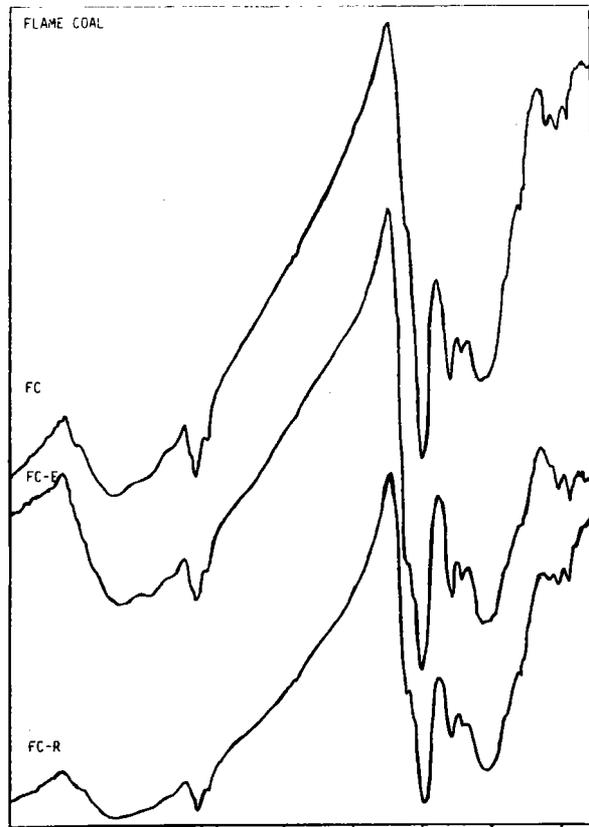


Figure 26. Analyse IR/TF. Variations des aires relatives H/J ( $\cdot 10^4$ )

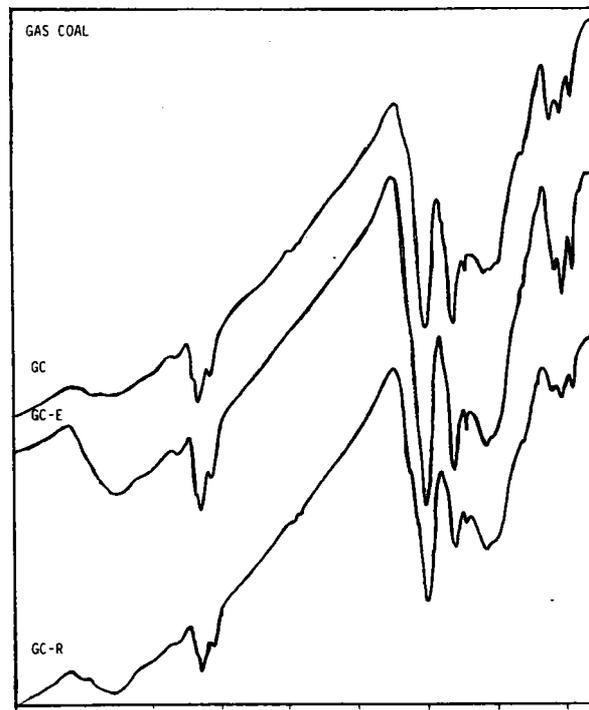
### 1.6. Résultats obtenus par analyse des produits d'extraction: extraits NMP : (C)-E et résidus NMP : (C)-R

La figure 27 reporte les spectres IR/TF des charbons et des produits d'extraction. Peu de différences sont observées entre les spectres des charbons et ceux des produits d'extraction à l'exception de la présence de minéraux spécialement détectés dans le résidu NMP de l'OC (kaolinite  $1010-1040 \text{ cm}^{-1}$ ).

27a.



27b.



27c.

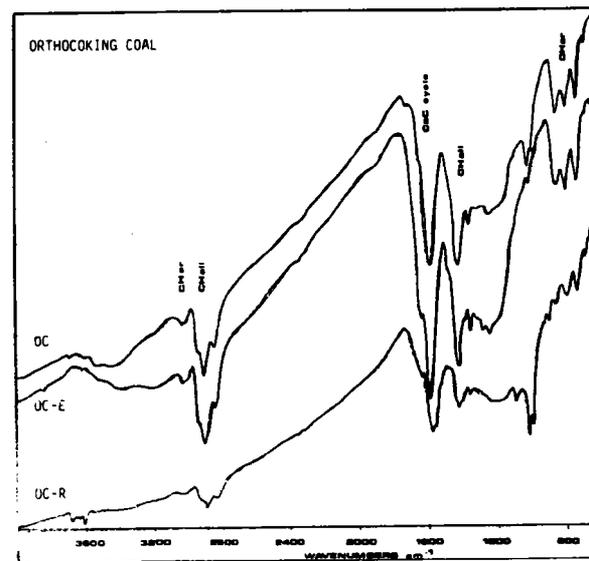


Figure 27. Analyse IR/TF. Spectres des charbons et des produits d'extraction

27a. FC

27b. GC

27c. OC

Nous avons reporté tableau 22 les calculs d'aires et les facteurs d'aromaticité. Seuls les charbons polonais ont été étudiés par IR/TF (FC, GC, OC).

Aires relatives . 10 <sup>4</sup>							Har/Htotal
A/J	I/J	B/J	G/J	C/J	H/J		
FC	18,6	232,0	443,5	299,6	53,0	7217,3	0,33
FC-E	42,2	188,6	336,9	306,9	214,0	6587,8	0,34
FC-R	16,2	242,0	373,9	142,8	152,3	7203,2	0,37
GC	47,5	609,7	802,0	679,6	-	6176,1	0,41
GC-E	32,2	602,5	845,1	557,2	1,6	6263,8	0,40
GC-R	32,5	425,9	670,0	384,3	58,7	6672,4	0,37
OC	101,2	757,2	1173,0	743,5	-	6176,7	0,37
OC-E	70,9	657,9	1136,0	612,0	47,8	5840,5	0,35
OC-R	57,0	329,9	662,0	303,5	29,4	7239,3	0,32

Tableau 22. Analyse IR/TF. Résultats d'intégration d'aires et facteurs d'aromaticité des charbons et des produits d'extraction

Ces résultats sont montrés figure 28 et 29.

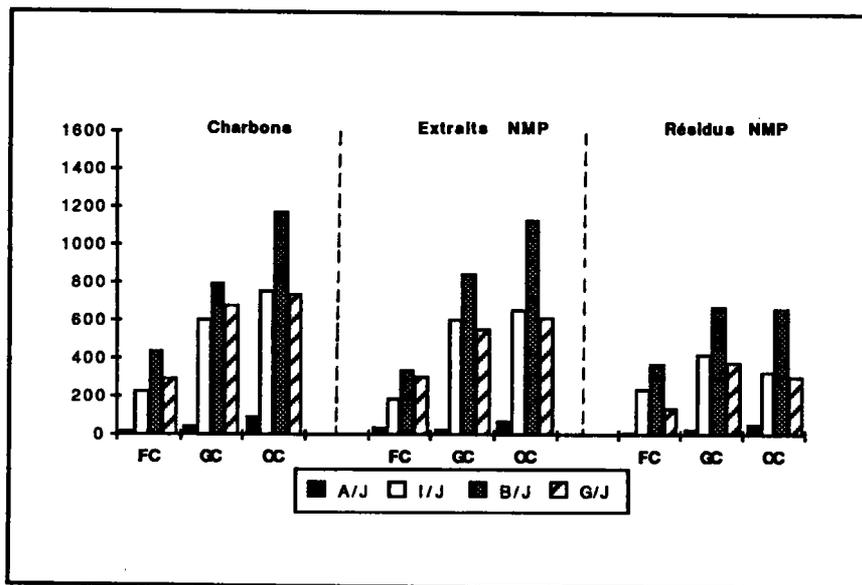


Figure 28. Analyse IR/TF. Rapports d'aires des charbons et des produits d'extraction (. 10<sup>4</sup>)

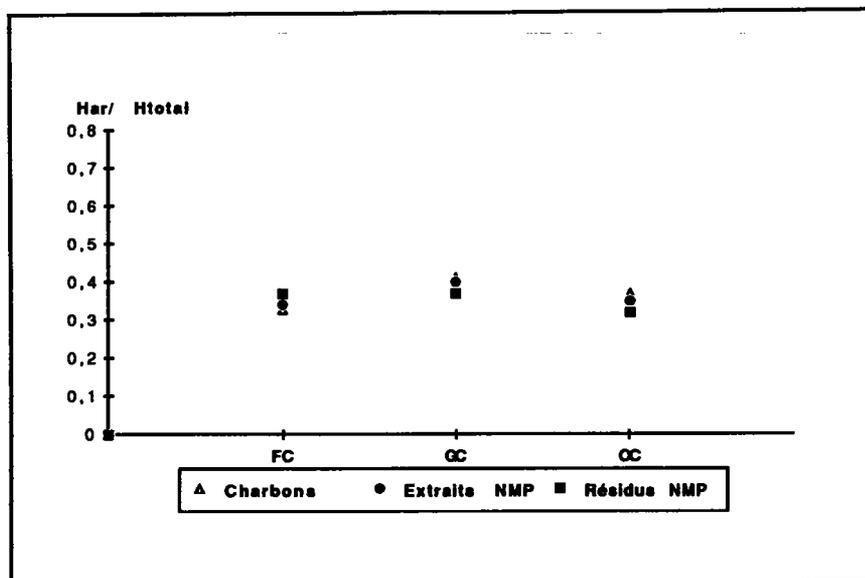


Figure 29. Analyse IR/TF. Rapports Har/ Htotal des charbons et des produits d'extraction

Il apparait que la spectroscopie IR/TF ne permet pas de différencier les charbons de leurs produits d'extraction. En effet, ceux-ci présentent des distributions d'aires (figure 27) et des rapports (Har/ Htotal)(figure 28) similaires.

### 1.7. Conclusion

La spectroscopie IR/TF a permis de différencier les charbons de leurs macéraux, aussi bien qualitativement par simple examen des spectres que suite à l'analyse semi-quantitative.

Ainsi, nous avons pu montré que :

- Les charbons et les vitrinites présentent des structures très similaires;
- Les exinites se distinguent des autres macéraux par la présence de structures alkylées à longues chaînes;
- Quant aux fusinites, elles présentent un caractère aromatique très prononcé.

Néanmoins, cette technique ne permet pas d'apporter des conclusions significatives sur la nature des structures chimiques rencontrées dans les produits d'extraction comparées à celles des charbons. Vis à vis de la IR/TF, ces composés sont similaires ou très peu différents.

Il est intéressant de noter que le caractère absorbant des échantillons augmente suivant la séquence : FC, GC et OC. En effet, les calculs d'aires relatives montrent que celles-ci sont plus faibles dans le cas du FC, pour le charbon, ses macéraux et ses produits d'extraction. Cette différence de sensibilité peut toutefois être expliquée partiellement par une diffusion moindre provoquée par le caractère opaque du FC et de ses dérivés.

## **2. ANALYSE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU $^{13}\text{C}$ A L'ETAT SOLIDE RMN $^{13}\text{C}$**

### **2.1. Introduction (31, 32)**

La Résonance Magnétique Nucléaire RMN haute résolution est devenue aujourd'hui l'un des outils les plus performants dans la détermination des structures et des dynamiques moléculaires. Une de ses limites fut celle de la sensibilité pour un échantillon disponible en trop faible quantité, limitation levée depuis par l'emploi des champs statiques élevés et de champs radio fréquence pulsés. Restait alors comme principale limitation la nécessité d'opérer sur des échantillons liquides ou en solution. En effet, pour être utilisée à l'étude des solides, la RMN doit pouvoir s'affranchir des interactions physiques responsables de l'élargissement des spectres (ex: interaction dipolaire, anisotropie du déplacement chimique) . Des méthodes telles que la rotation à l'angle magique (magic angle spinning) MAS (33-36) et le découplage dipolaire des protons (37) permettent de palier à ces problèmes.

Les effets des Interactions dipolaires sont éliminés par un découplage des protons . Pour cela, on irradie l'échantillon à la fréquence de résonance RMN des protons: le mouvement des spins des protons devient plus rapide que le couplage dipolaire, et celui-ci disparaît.

Malgré ce découplage, le spectre reste encore mal résolu, un élargissement persistant étant causé par l'anisotropie des déplacements chimiques. Cet effet est éliminé par rotation très rapide de l'échantillon à un angle de  $54,44^\circ$  (angle magique) par rapport à l'axe du champ magnétique  $B_0$  (technique MAS).

Il reste le problème de sensibilité, car les noyaux étudiés sont en faible proportion et possèdent un temps de relaxation spin-réseau beaucoup plus long par rapport à celui correspondant aux composés en solution. L'utilisation de la technique de polarisation croisée CP (38) permet de palier à ce problème en polarisant fortement et rapidement les carbones  $^{13}\text{C}$ , au contact du réservoir de polarisation des protons  $^1\text{H}$  bien plus abondants.

### **2.2. Etude bibliographique. Application de la RMN $^{13}\text{C}$ à l'état solide à l'analyse du charbon et de ses dérivés (39)**

Les récents progrès technologiques réalisés dans le domaine de la RMN haute résolution permettent la caractérisation de matériaux aussi complexes que le sont les charbons et leurs dérivés :

les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  obtenus par cette technique se résument à deux massifs principaux correspondant respectivement aux carbones aromatiques et aliphatiques. Leur largeur, d'environ 50 ppm, résulte d'une distribution quasi continue de pics (déplacements chimiques) correspondant à différents types de carbones. Afin de palier aux problèmes de résolution qui en résultent, **des séquences d'impulsions sélectives** ont été utilisées, notamment le **déphasage dipolaire DD** qui permet de distinguer les carbones protonés et non protonés (41-43).

Les nombreux résultats donnés dans la littérature témoignent de la richesse des informations acquises par la RMN, que ce soit du  $^{13}\text{C}$  ou du  $^1\text{H}$ . Ainsi, la mesure de paramètres tel que le **facteur d'aromaticité** (rapport du nombre de carbones aromatiques au nombre total de carbones), est obtenue directement à partir des spectres. Ces derniers paramètres qui peuvent être, dans certaines conditions, corrélés à la taille des domaines aromatiques étaient jusque là difficile, voire impossible à obtenir par d'autres techniques. D'autre part, il est possible d'identifier **les différents types de carbones** présents dans chaque charbon, d'évaluer leur proportion et d'étudier leur dynamique en analysant les divers temps de relaxation des  $^{13}\text{C}$  et des  $^1\text{H}$  (41-43).

### 2.3. Réalisation des expériences de RMN $^{13}\text{C}$ à l'état solide

Les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  à l'état solide ont été réalisés au Laboratoire de Physique Quantique (ESPCI, Paris) dans le laboratoire du Professeur **Legrand**, sur un spectrophotomètre **BRUKER CXP-100** travaillant en polarisation croisée  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  avec rotation à l'angle magique **CP/MAS**, dans les conditions décrites en annexe 6.

Deux types d'expérience ont été réalisées (annexe 6):

- CP/MAS**; utilisation combinée de la polarisation croisée  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  et de la rotation à l'angle magique avec découplage de spins;
- CP/MAS/DD**; utilisation combinée de la polarisation croisée  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ , de la rotation à l'angle magique avec découplage de spins et du déphasage dipolaire.

Ces analyses ont été réalisées sur les charbons, leurs macéraux et sur les produits d'extraction à la NMP des trois charbons polonais.

## 2.4. Méthode de détermination des paramètres structuraux

Les mesures de RMN  $^{13}\text{C}$  CP/MAS permettent une analyse qualitative des spectres . L'attribution des bandes d'absorption, se référant aux résultats de la bibliographie (15, 44-53), est donnée en annexe 7.

Les spectres présentent généralement deux bandes d'absorption (annexe 7):

- la première centrée autour de 125 ppm (bande p) correspondant aux carbones aromatiques, présente deux épaulements s1 (150-155 ppm) et s2 (135-140 ppm);
- la seconde centrée autour de 25 ppm est attribuée aux carbones aliphatiques et peut être déconvoluée en deux bandes : m1 centrée autour de 30 ppm et m2 centrée autour de 20 ppm (cf annexe 7).

La mesure des surfaces aromatiques (SAR) et totales (ST) permet d'accéder aisément au facteur d'aromaticité  $f_a$  défini comme suit:

$$f_a = \text{SAR}/\text{ST}$$

La détermination quantitative du facteur d'aromaticité par la méthode de CP/MAS a fait l'objet de nombreuses publications (54-58). Ces études ont montré que les valeurs de  $f_a$  obtenues par cette technique sont sous-évaluées et ne tiennent pas compte de tous les carbones aromatiques présents, l'erreur étant généralement de 10%. Une estimation correcte du facteur d'aromaticité peut être obtenue par une étude détaillée de l'évolution du signal de RMN  $^{13}\text{C}$  en fonction du temps de contact. L'application à nos échantillons a montré que la valeur adéquate du temps de contact afin de déterminer le facteur d'aromaticité est de 2 ms.

Par ailleurs, afin d'obtenir des renseignements complémentaires sur les divers échantillons, nous avons calculé les rapports de hauteurs de pics suivants : s1/p, s2/p, m1/p et m2/p (cf annexe 7). Cette technique permet de donner un aperçu des évolutions des différents types de structures présentes dans les échantillons.

Concernant les mesures de RMN  $^{13}\text{C}$  CP/MAS/DD, elles permettent d'obtenir des renseignements complémentaires. L'évolution de l'intensité du signal de RMN  $^{13}\text{C}$  ( $I$ ) en fonction du temps de déphasage dipolaire  $t_{dd}$  (12 valeurs ont été sélectionnées) apporte une détermination quantitative de la proportion des différents types de carbones. Cette évolution est décrite par une courbe exponentielle du premier ordre (gaussienne) pour les carbones protonés ( $\text{Ca}^{\text{H}}$ ) et du deuxième ordre (lorentzienne) pour les carbones non protonés ( $\text{Ca}^{\text{N}}$ ) (59-62):

$$I = A \exp -1/2 ( t_{dd}/ TaP)^2 + B \exp-(t_{dd}/TaNP)$$

où le coefficient  $B$  permet d'évaluer la proportion  $fa^{\text{N}}$  de carbones non protonés par rapport aux carbones aromatiques totaux.

De plus, on peut accéder aux temps de relaxation  $TaP$  et  $TaNP$  respectifs des carbones aromatiques protonés et non protonés .

En résumé, la RMN  $^{13}\text{C}$  permet la détermination des paramètres suivants:

$fa$  : facteur d'aromaticité= C aromatiques/ C totaux=  $Ca^{\text{r}}/C^{\text{t}}$

$fa^{\text{N}}$  : C aromatiques non protonés/ C aromatiques=  $Ca^{\text{N}}/Ca^{\text{r}}$

$fa^{\text{H}}$  : C aromatiques protonés/ C aromatiques=  $Ca^{\text{H}}/Ca^{\text{r}}$

$fa^{\text{H}} = fa \cdot fa^{\text{H}}$  : C aromatiques protonés/ C totaux=  $Ca^{\text{H}}/C^{\text{t}}$

$Ha = (C/H) \cdot fa^{\text{H}}$  : H aromatiques/ H totaux

$$fa^{\text{N}} + fa^{\text{H}} = 1$$

$TaP$  : temps de relaxation des carbones aromatiques protonés

$TaNP$ : temps de relaxation des carbones aromatiques non protonés

## 2.5. Résultats de la RMN appliquée aux charbons et à leurs macéraux

Les spectres de RMN  $^{13}\text{C}$  des charbons et des macéraux sont reportés figure 30

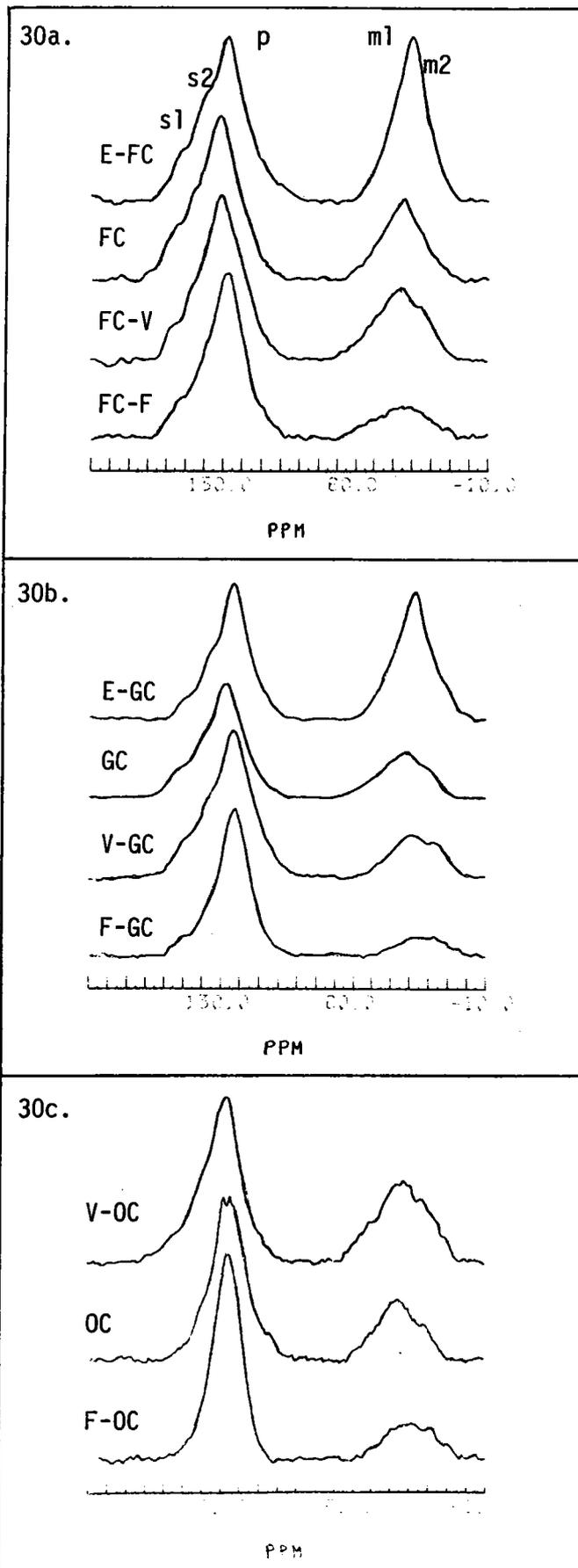


Figure 30. Spectres de RMN  $^{13}\text{C}$   
des charbons et de leurs

macéraux

30a. FC

30b. GC

30c. OC

Le tableau 23 regroupe les paramètres déterminés par RMN <sup>13</sup>C.

	FC				GC				OC		
	FC	V-FC	E-FC	F-FC	GC	V-GC	E-GC	F-GC	OC	V-OC	F-OC
H/C	0,68	0,64	0,86	0,46	0,73	0,69	0,81	0,52	0,70	0,73	0,41
fa	0,70	0,73	0,51	0,85	0,73	0,76	0,55	0,86	0,71	0,68	0,87
fa <sup>aN</sup>	0,58	0,59	0,52	0,55	0,59	0,63	0,41	0,45	0,51	0,53	0,59
fa <sup>aH</sup>	0,42	0,41	0,48	0,45	0,41	0,37	0,59	0,55	0,49	0,47	0,41
fa <sup>H</sup>	0,29	0,30	0,24	0,38	0,30	0,28	0,32	0,47	0,35	0,32	0,36
Ha	0,43	0,47	0,28	0,83	0,42	0,41	0,40	0,91	0,50	0,44	0,88
TaNP	273	169	219	270	235	105	270	214	200	238	287
TaP	18	16	17	15	20	17	16	13	17	19	20

**Tableau 23.** Résultats de l'analyse RMN <sup>13</sup>C des charbons et de leurs macéraux

Les valeurs du facteur d'aromaticité fa (figure 31) sont en accord avec celles rencontrées dans la littérature (15, 17, 44, 45); pour un charbon donné, celles-ci augmentent dans le sens **exinite < vitrinite < fusinite**, et sont similaires pour les charbons et les vitrinites correspondantes. Les variations de fa dans les différentes séries sont les suivantes:

- charbons** : GC > OC = FC
- vitrinites** : V-GC > V-FC > V-OC
- exinites** : E-GC > E-FC
- fusinites\*** : F-OC > F-GC > F-FC

\* les trois valeurs sont pratiquement similaires (0,85-0,87).

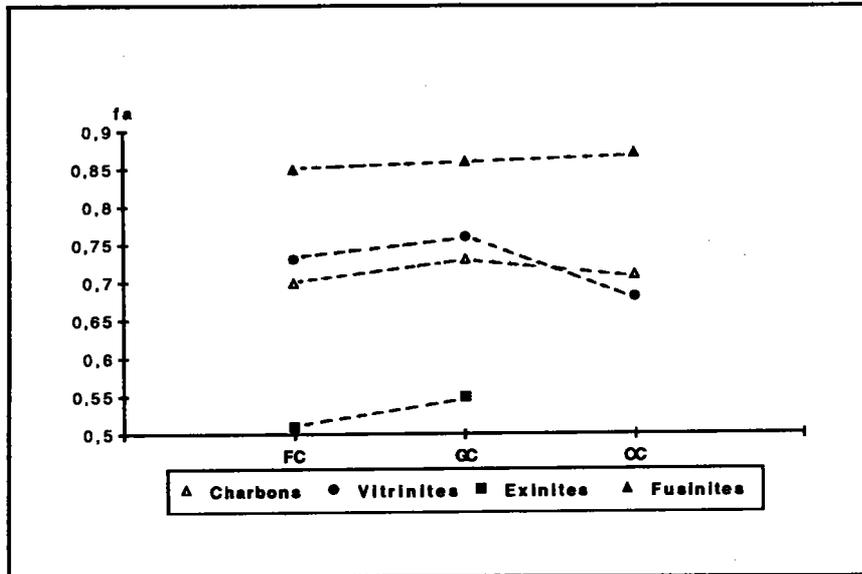


Figure 31. RMN  $^{13}\text{C}$  CP/MAS. Facteurs d'aromaticité des charbons et macéraux

Les histogrammes des hauteurs relatives des pics (s1/p, s2/p, m1/p et m2/p) correspondant aux diverses structures présentes dans les échantillons, sont reportés figure 32.

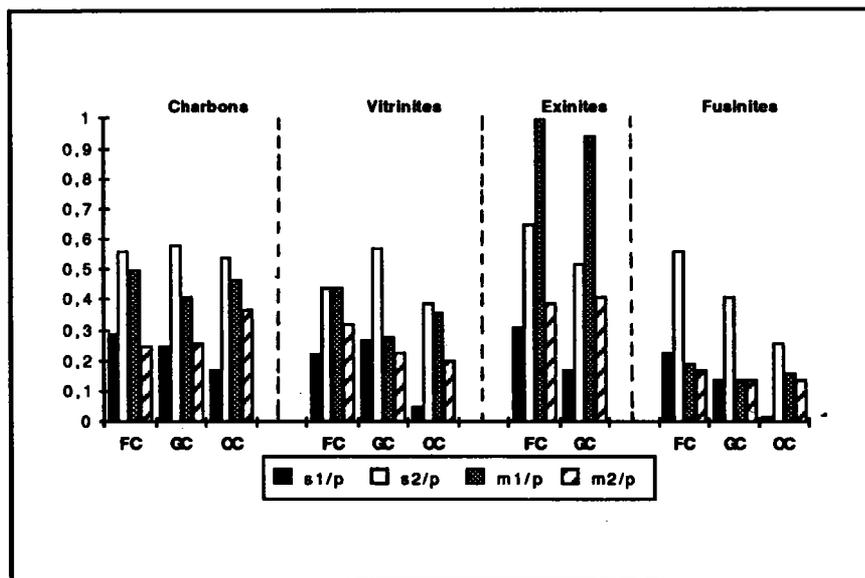


Figure 32. Hauteurs relatives des pics obtenus en RMN  $^{13}\text{C}$  CP/MAS des charbons et macéraux

L'analyse des histogrammes permet un certain nombre de constatations :

- la similarité entre **les charbons et les vitrinites**. On notera néanmoins que dans le cas du **GC** comparé à sa vitrinite, cette dernière présente plus de carbones aromatiques quaternaires, présents dans des structures aromatiques polycondensées ou liés à des groupements alkylés, par rapport au charbon.
- l'alkylation importante des **exinites** (prédominance des  $(CH_2)_n$ : massif m1)
- le caractère fortement aromatique des **fusinites** (prédominance du massif s2 caractéristique des structures polycondensées) lié à une alkylation beaucoup plus faible (massifs m1/p et m2/p).

Ces résultats sont en accord avec les évolutions des valeurs de **fa** dans les différentes séries (figure 31)..

Une analyse plus détaillée a été réalisée à partir des résultats obtenus grâce au **déphasage dipolaire DD**. Les variations des paramètres **fa<sup>aN</sup>**, **fa<sup>H</sup>** et **Ha** sont reportées respectivement figures 33 a, b et c.

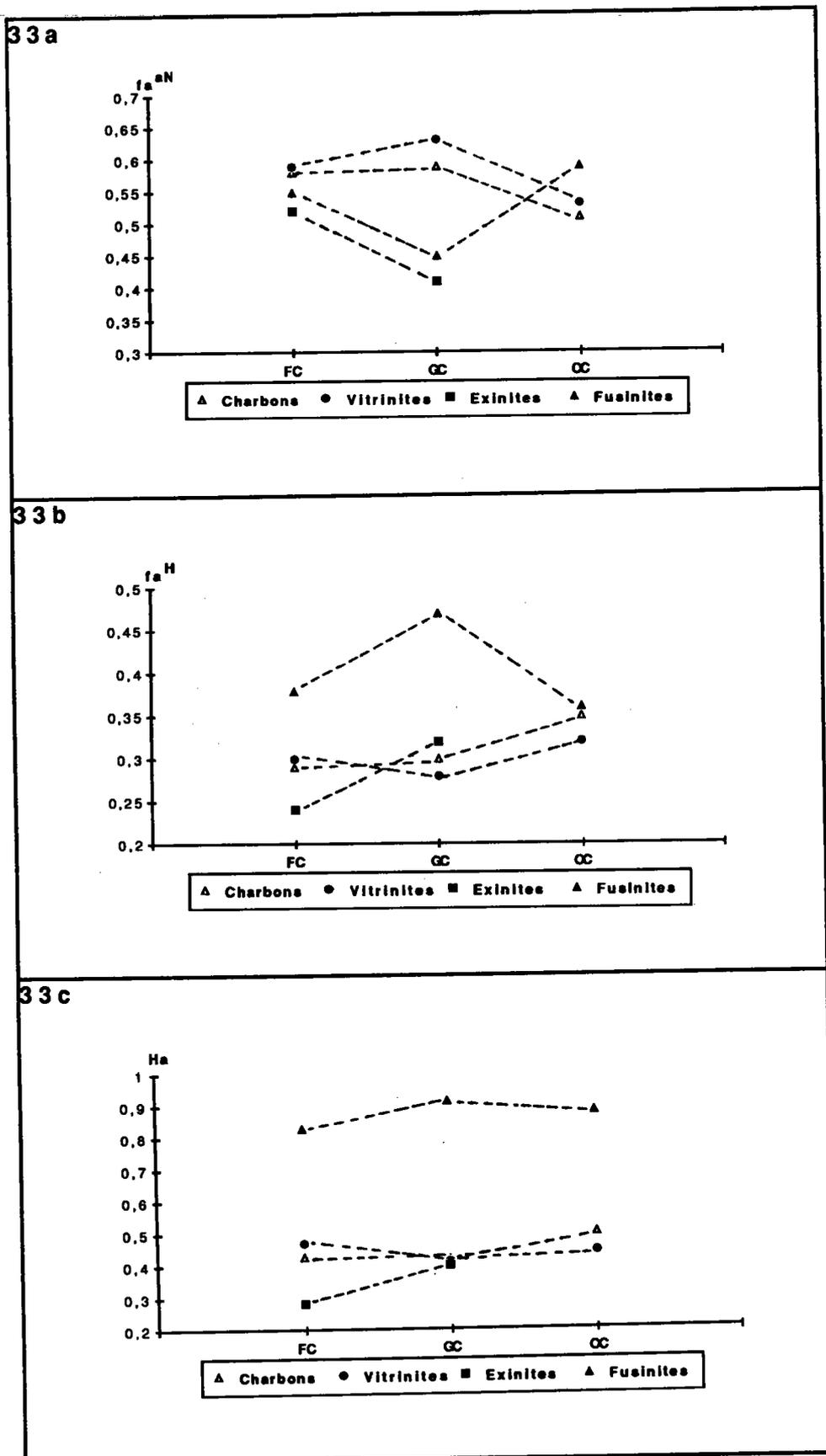


Figure 33. Analyse RMN  $^{13}C$  CP/MAS/DD. Variations des paramètres  $fa^{aN}$ ,  $fa^H$  et  $Ha$ .

33 a.  $fa^{aN}$ ; 33 b.  $fa^H$ ; 33 c.  $Ha$

A la lecture de ces résultats, on peut avancer quelques observations:

1. En tenant compte de la composition macérale, les valeurs calculées de  $f_a$  et  $f_a^{aN}$  montrent une bonne relation d'additivité avec celles trouvées pour les charbons (tableau 24). Par conséquent, du point de vue de la RMN, le charbon peut être considéré comme la somme de ses macéraux;

	$f_a$		$f_a^{aN}$	
	$f_a^m$	$f_a^c$	$f_a^{aNm}$	$f_a^{aNc}$
<b>FC</b>	0,70	0,73	0,58	0,56
<b>GC</b>	0,73	0,77	0,59	0,57

m : mesure sur les charbons

c : calcul à partir des macéraux ( on considère que l'inertinite est constitué uniquement de fusinite)

**Tableau 24.** Comparaison des valeurs  $f_a$  et  $f_a^{aN}$  obtenues expérimentalement avec celles calculées d'après la composition macérale

**Remarque :** Ces calculs n'ont pas été effectués dans le cas de l'OC car on ne dispose pas de l'exinite correspondante.

2. Dans tous les cas, et quel que soit le paramètre considéré, nous retrouvons des valeurs similaires pour un charbon et sa vitrinite (macéral principal des trois charbons);

3. Les résultats obtenus pour nos charbons, exprimés sous forme  $f_a^H$  en fonction du % de carbone sont en accord avec ceux reportés par Pugmire et coll. (44) pour 63 charbons d'origine différente (USA, Australie, Angleterre). Celui-ci a montré d'une part que  $f_a^H$  est compris entre 0,20 et 0,50 pour des valeurs du % de C comprises entre 75 et 95% et d'autre part, que  $f_a^H$  diminue lorsque le % de C est > à 95(stade des anthracites), ce qui indique que des structures aromatiques polycondensées se forment à partir de ce stade. D'après Pugmire et coll. (44), avant la formation des anthracites, la perte des substituants sur les cycles aromatiques observée lors de la maturation, est remplacée par l'addition d'hydrogène plutôt que par la formation de ponts entre aromatiques.

4. Des relations sont observées entre  $f_a$  et H/C (figure 34 a) d'une part et  $H_a$  et  $f_a$  (figure 34 b) d'autre part. De façon prévisible,  $f_a$  diminue en fonction de H/C lorsque l'on passe de la fusinite > charbon = vitrinite > exinite, quel que soit le charbon considéré . Par contre,  $H_a$  augmente avec le facteur d'aromaticité  $f_a$ , suivant la séquence exinite < charbon = vitrinite < fusinite, la même tendance serait observée si on traçait  $f_a^H$  en fonction de  $f_a$ . En particulier, on peut remarquer que les diverses espèces sont bien regroupées, les charbons et les vitrinites restant ensemble.

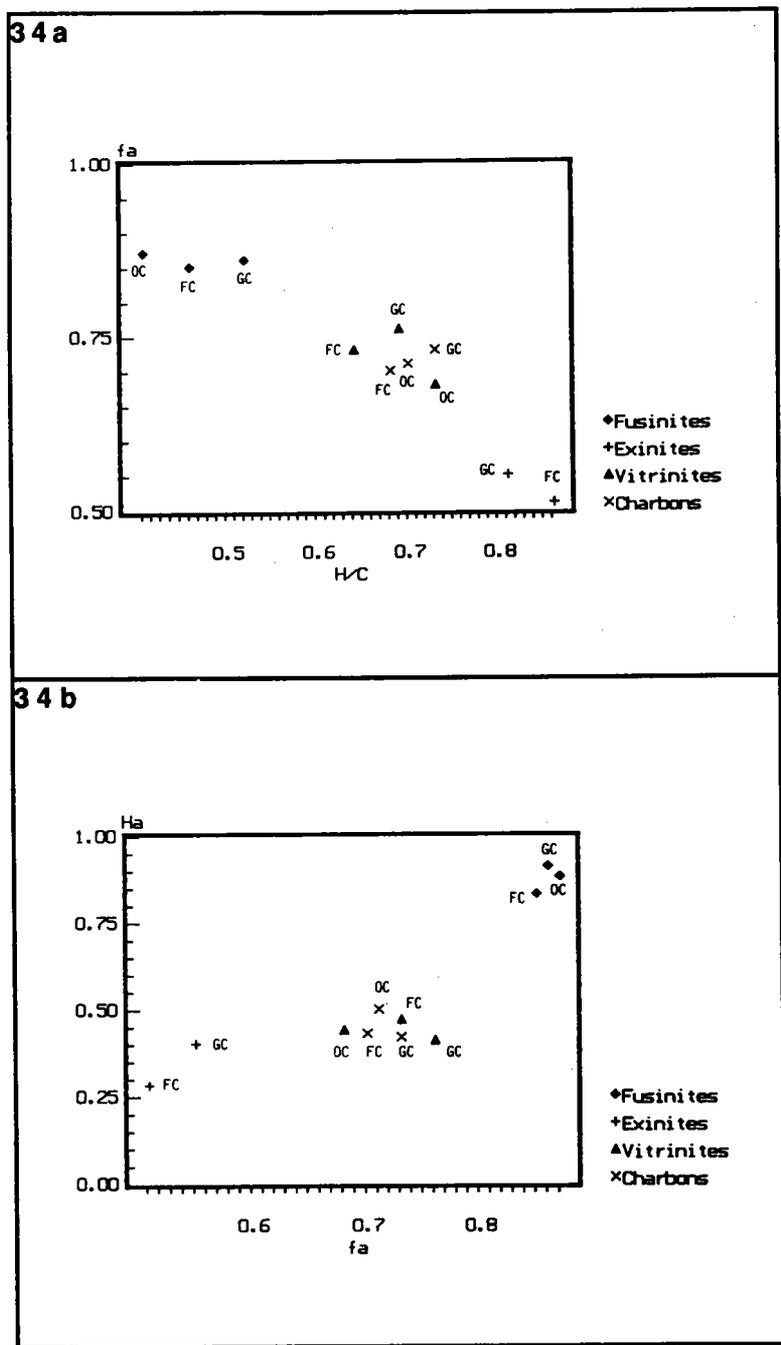


Figure 34. Analyse RMN  $^{13}C$ . 34 a.  $f_a$  en fonction de H/C .

34 b.  $H_a$  en fonction de  $f_a$

L'examen approfondi des divers résultats de RMN  $^{13}\text{C}$  permet d'obtenir des renseignements complémentaires concernant les caractéristiques structurales des macéraux pour les divers charbons en se focalisant sur les paramètres mesurés expérimentalement  $f_a$  et  $f_a^{\text{aN}}$  et l'analyse semi-quantitative (s1/p, s2/p, m1/p et m2/p):

- le paramètre  $f_a$  obtenu par RMN  $^{13}\text{C}$  CP/MAS traduit l'aromaticité du système;
- le paramètre  $f_a^{\text{aN}}$  obtenu par RMN  $^{13}\text{C}$  CP/MAS/DD donne la proportion de carbones aromatiques non protonés par rapport aux carbones aromatiques totaux. Il rend donc compte des degrés de condensation aromatique et de substitution de l'échantillon. En effet, si les carbones aromatiques non protonés proviennent essentiellement des structures polyaromatiques,  $f_a^{\text{aN}}$  peut être considéré comme un paramètre de taille des unités aromatiques. De même, à aromaticité égale ( $f_a$  constant), une différence entre les valeurs de  $f_a^{\text{aN}}$  peut traduire les différences de degré de substitution des échantillons;
- l'analyse semi-quantitative (figure 32) permet d'évaluer d'une part le degré de substitution (massif m2 à 20 ppm:  $\text{CH}_3$  terminaux) et d'autre part la teneur en groupements  $\text{CH}_2$  par comparaison de m1 ( $\text{CH}_2$  des longues chaînes aliphatiques  $-(\text{CH}_2)_n-$  et (ou)  $\text{CH}_2$  des structures hydroaromatiques H-HPA) par rapport à m2 ( $\text{CH}_3$  terminaux)). A noter que la teneur en groupements  $\text{CH}_2$  influe sur les valeurs de  $f_a$  et  $f_a^{\text{aN}}$ : si elle augmente, la teneur en carbones aliphatiques augmente d'où une diminution de  $f_a$  et  $f_a^{\text{aN}}$ .

Dans l'interprétation de nos résultats, nous nous sommes d'abord intéressés au cas des macéraux. Cet examen a permis de montrer que:

- Dans le cas des fusinites, caractérisées par des valeurs de  $f_a$  élevées, l'analyse semi-quantitative (massif m2, figure 32) permet de montrer que la substitution de même que la proportion en  $\text{CH}_2$  semblent équivalentes pour les trois fusinites. A substitution et teneur en  $\text{CH}_2$  égales, les facteurs  $f_a^{\text{aN}}$  (F-FC: 0,55; F-GC: 0,45; F-OC: 0,59) traduisent le degré de condensation des échantillons, celui-ci croît dans le sens F-OC > F-FC > F-GC, alors que les facteurs d'aromaticité restent similaires ( $f_a$ : F-FC: 0,85; F-GC: 0,86; F-OC: 0,87).
- Dans le cas des exinites, caractérisées par des valeurs de  $f_a$  minimales (E-FC: 0,51; E-GC: 0,55) en accord avec la présence de chaînes aliphatiques (signal à 30 ppm prépondérant), l'analyse des hauteurs de pics montre que les deux exinites présentent des degrés de substitution

équivalents et que la teneur en CH<sub>2</sub> est légèrement supérieure pour l'E-FC, ce qui est confirmé par une valeur de *fa* plus faible. Concernant le degré de condensation, à substitution équivalente, l'E-FC présente une valeur de *fa<sup>aN</sup>* plus grande (E-FC: 0,52; E-GC: 0,41), et serait donc plus condensée (E-FC > E-GC).

- Dans le cas des **vitritines**, l'analyse semi-quantitative permet de montrer que la substitution diminue lorsque l'on passe de la V-FC à la V-GC puis à la V-OC par contre la proportion en CH<sub>2</sub> varie selon la séquence V-OC > V-FC > V-GC. Ne connaissant pas la répartition entre les CH<sub>2</sub> linéaires et les CH<sub>2</sub> alicycliques (H-HPA), on ne peut obtenir à ce stade des connaissances, des informations précises sur le degré de condensation.

- Dans le cas des **charbons** présentant des valeurs de *fa* et *fa<sup>aN</sup>* similaires à celles des vitritines, l'analyse semi-quantitative montre que la substitution et la teneur en groupements CH<sub>2</sub> suivent respectivement les évolutions OC > FC = GC et FC > GC > OC. Pour les raisons évoquées dans le cas des vitritines, nous n'avancerons pas de conclusions concernant le degré de condensation des charbons.

Les valeurs de **TaNP** (tableau 23, p. 84), qui traduisent le couplage des carbones non protonés avec les protons voisins, permettent de confirmer ces résultats: si ce temps de relaxation augmente, soit le degré de condensation augmente soit la longueur des chaînes est supérieure. A noter, que c'est la distance des protons par rapport aux carbones aromatiques non protonés qui gouverne les valeurs de **TaNP** importantes ( ex: présence de longues chaînes aliphatiques). Par contre, la substitution par des structures hydroaromatiques ou méthylées permet d'obtenir des temps de relaxation beaucoup plus courts. La différence entre ces deux types de structures (méthylées, H-HPA) résulte dans le fait que le couplage avec des protons non mobiles rencontrés dans les hydroaromatiques présente un temps de relaxation plus faible.

Les valeurs élevées de **TaNP** reportées pour les **fusinites** sont en accord avec le caractère hautement condensé des systèmes aromatiques. La valeur faible obtenue dans le cas de la fusinite du **GC** (214) peut rendre compte d'un caractère condensé moins prononcé.

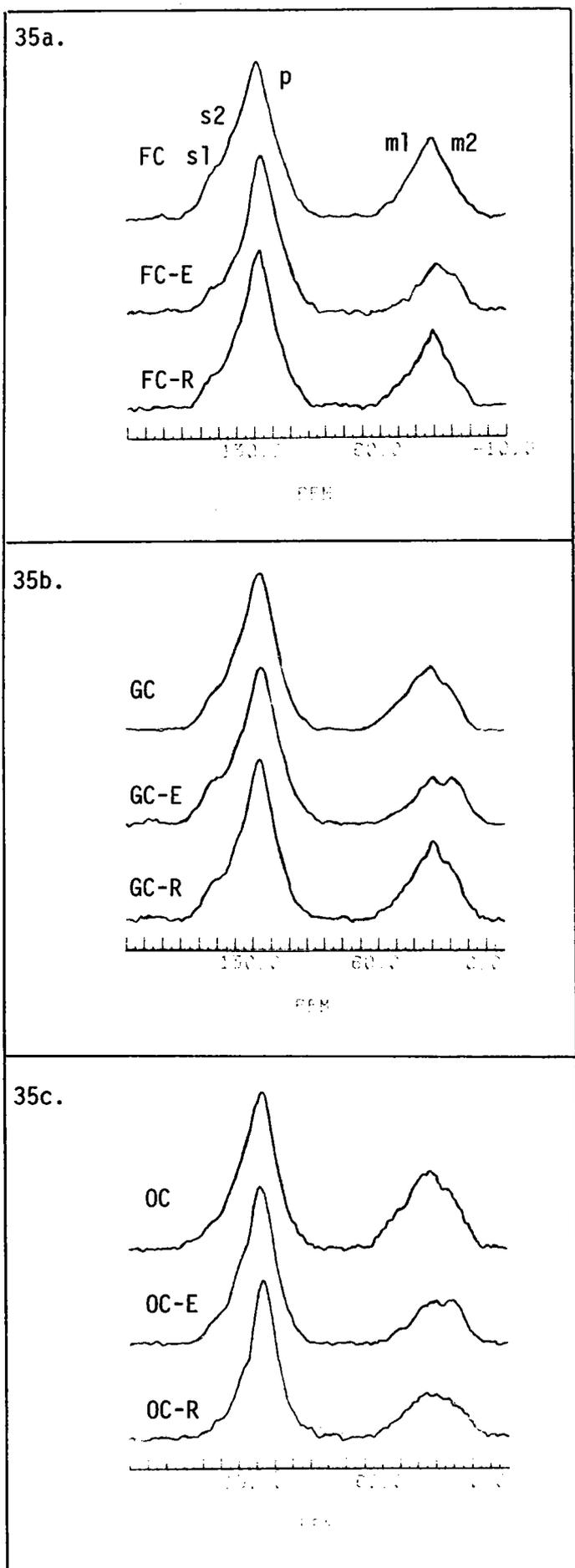
Dans le cas des **exinites** (seulement deux échantillons), la valeur de **TaNP**: 219 observée pour l'E-FC qui présente des chaînes aliphatiques plus longues par rapport à l' E-GC (**TaNP** : 270) peut suggérer que les structures conformationnelles de ces chaînes peuvent interférer sur les valeurs du temps de relaxation.

Dans le cas des vitrinites, on obtient des valeurs faibles de TaNP (169 et 105) respectivement pour les vitrinites du FC et du GC, comparées à celle de l' OC ( 238). Une interprétation possible de ces résultats et de ceux concernant la proportion en CH<sub>2</sub> ( V-OC > V-FC > V-GC) est que la V-GC serait constituée de structures hydroaromatiques tandis que la V-FC présenterait également des structures méthylées. A ce stade de l'étude, l'examen des valeurs de fa (V-FC : 0,73; V-GC : 0,76 ; V-OC : 0,68) et fa<sup>aN</sup> (V-FC : 0,59; V-GC : 0,63; V-OC : 0,53) permet de montrer que le degré de condensation varie suivant la séquence V-GC > V-FC > V-OC.

Dans le cas des charbons, les valeurs de TaNP (FC : 273; GC : 235; OC : 200) suivent la les variations de la teneur en CH<sub>2</sub>. L' interprétation de ces valeurs montre que si le charbon peut être considéré du point de vue RMN (fa, fa<sup>aN</sup>) comme la somme de ses macéraux, les valeurs de TaNP influencées par les structures conformationnelles ne sont pas additives. L'analogie des charbons avec les vitrinites ( cf analyses pétrographiques p. 47) concernant les valeurs de fa et fa<sup>aN</sup> nous permet d'avancer que le degré de condensation de ceux-ci suit l'évolution obtenue dans le cas des vitrinites, à savoir GC > FC > OC.

## 2.6. Application aux charbons et aux produits d'extraction

Les spectres de RMN <sup>13</sup>C des charbons et des produits d'extraction sont reportés figure 35. L'allure des spectres ne permet pas de différencier les produits d'extraction des charbons. Cette constatation a déjà été relevée dans l'analyse des spectres IR/TF de ces composés.



**Figure 35. Spectres de RMN <sup>13</sup>C**  
des charbons et des  
produits d'extraction.

35a. FC

35b. GC

35c. OC

Le tableau 25 regroupe les paramètres déterminés par RMN  $^{13}\text{C}$ .

	FC			GC			OC		
	FC	FC-E	FC-R	GC	GC-E	GC-R	OC	OC-E	OC-R
H/C	0,68	0,74	0,71	0,73	0,79	0,72	0,70	0,76	0,68
fa	0,70	0,72	0,71	0,73	0,62	0,68	0,71	0,64	0,74
fa <sup>aN</sup>	0,58	0,61	0,54	0,59	0,55	0,57	0,51	0,53	0,64
fa <sup>aH</sup>	0,42	0,39	0,46	0,41	0,45	0,43	0,49	0,47	0,46
fa <sup>H</sup>	0,29	0,28	0,33	0,30	0,28	0,29	0,35	0,30	0,34
Ha	0,43	0,38	0,46	0,42	0,35	0,40	0,50	0,39	0,50
TaNP	273	174	333	235	268	167	200	285	89
TaP	18	20	18	20	18	18	17	20	18

**Tableau 25. Résultats de l'analyse RMN  $^{13}\text{C}$  des charbons et des produits d'extraction :  
(C)-E; (C)-R**

A la lecture de ces résultats, on peut avancer quelques remarques générales:

- En ce qui concerne les facteurs d'aromaticité **fa**, seule la série de l' **OC** présente des valeurs cohérentes et attendues, le charbon se situant entre l'extrait et le résidu. Par contre, dans le cas du **FC**, les trois valeurs sont absolument similaires, alors que pour le **GC**, la valeur de **fa** du résidu apparaît trop faible ( 0,68 contre 0,73 pour le charbon).
- Concernant les autres paramètres, on peut noter de manière générale une similitude entre les valeurs pour les charbons et les résidus, celui de l'OC (**OC-R**) se démarquant des autres par sa valeur élevée de **fa<sup>aN</sup>** ( 0,64 contre 0,51 pour le charbon).
- Quant aux valeurs de **TaNP**, elles se caractérisent surtout par leur grande dispersité, ne permettant pas à priori de reconnaître des évolutions cohérentes au sein des séries.

Les variations des paramètres **fa**, **fa<sup>aN</sup>**, **fa<sup>H</sup>** et **Ha** sont reportées figures 36 a, b, c et d.

Figure 36. Analyse RMN <sup>13</sup>C .  
Variations des paramètres

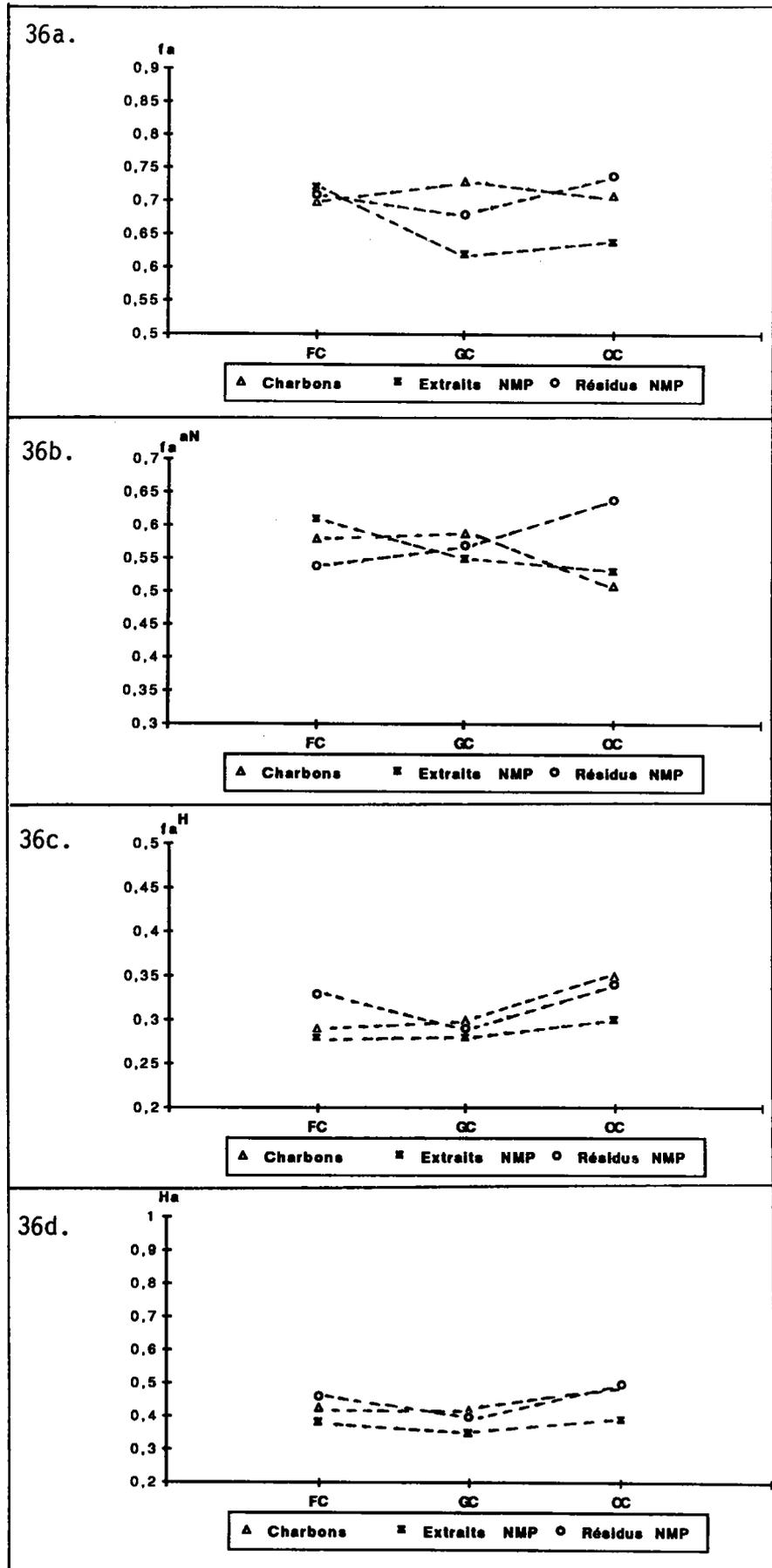
fa, fa<sup>a</sup>N, fa<sup>H</sup> et Ha.

36 a. fa

36 b. fa<sup>a</sup>N

36 c. fa<sup>H</sup>

36 d. Ha



Nous avons également reporté figure 37, les histogrammes donnant les hauteurs relatives des pics (s1/p, s2/p, m1/p et m2/p).

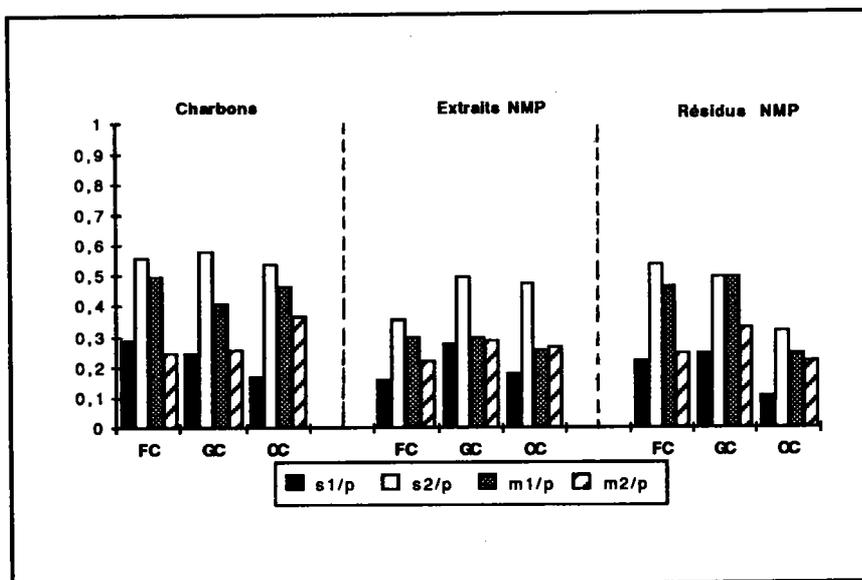


Figure 37. Hauteurs relatives des pics obtenus en RMN  $^{13}\text{C}$  CP/MAS des charbons et des produits d'extraction.

Il est difficile dans le cas des produits d'extraction, d'apporter des conclusions, en se basant sur les mêmes critères que ceux utilisés pour l'analyse des macéreaux (paramètres  $f_a$  et  $f_a^{\text{a}N}$ , analyse semi-quantitative). En effet, l'extraction réalisée sur les macéreaux (cf p.55) a permis de montrer que ceux-ci réagissent tous à ce traitement à un degré plus ou moins important rendant compte des différences de structure relevées entre les familles de macéreaux. Il en résulte que les produits d'extraction des charbons proviennent à des degrés divers de l'ensemble des macéreaux.

L'analyse des paramètres RMN des produits d'extraction permet toutefois d'apporter quelques renseignements sur la structure de ces composés. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux résidus qui représentent 58 à 71% du charbon brut.

La différence prépondérante entre les résidus concerne les valeurs du temps de relaxation  $T_{aNP}$  (FC-R : 333; GC-R : 167; OC-R : 89). Dans le cas de l'OC-R, on peut en déduire la présence importante de structures hydroaromatiques. Il en est de même pour le GC-R qui présente des structures H-HPA ainsi que des groupements méthyles. La valeur élevée pour le FC-R traduit des longueurs de chaînes importantes, ce qui est en accord avec la teneur en exinite plus élevée pour ce charbon (12 % contre 7 % pour les deux autres charbons cf p. 47). L'examen des valeurs de  $f_a$  et  $f_a^{\text{a}N}$  permet de montrer que l'OC-R est plus condensé par rapport au FC-R.

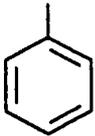
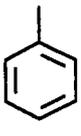
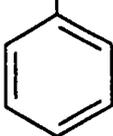
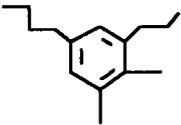
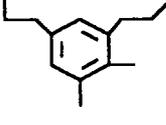
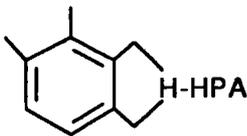
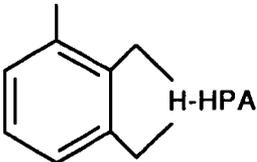
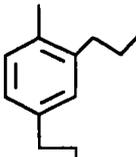
Concernant les extraits NMP, les valeurs de **TaNP** montrent que l'extrait du **FC** présente des structures méthylées et hydroaromatiques, celui-ci ayant par ailleurs un degré de condensation plus élevé.

## **2.7. Conclusion**

La **RMN <sup>13</sup>C** est une technique de choix dans l'analyse non destructive de composés hétérogènes tels que le charbon et ses dérivés.

L'étude des macéraux par **RMN <sup>13</sup>C CP/MAS** confirme les travaux de la littérature (15, 17, 44, 45), à savoir que le facteur d'aromaticité fa croît dans le sens **exinite < vitrinite < fusinite**. L'examen des spectres montre clairement les différences structurales entre les divers macéraux (cf figure 30).

L'analyse détaillée des paramètres mesurés en **RMN <sup>13</sup>C CP/MAS** et **CP/MAS/DD** et des hauteurs relatives des pics a permis de différencier les macéraux . Nous avons reporté figure 38, les modèles établis à partir des valeurs des paramètres RMN des structures prédominantes rencontrées dans les différents composés. La dimension relative des noyaux aromatiques caractérise le degré de condensation. Le degré de substitution ainsi que la longueur des chaînes sont également visualisés ainsi que la présence de structures hydroaromatiques ( H-HPA).

	FC	GC	OC
<b>FUSINITES</b>	fa 0,85  5,8	fa 0,86  8,0	fa 0,87  6,5
<b>EXINITES</b>	fa 0,51  12,0	fa 0,55  15,2	
<b>VITRINITES</b>	fa 0,73  23,2	fa 0,76  23,5	fa 0,68  43,0

**Figure 38.** Modèles déterminés à partir des paramètres RMN des structures prédominantes des macéraux ( les rendements d'extraction ont été reportés)

Le report des rendements d'extraction permet de montrer que ceux-ci sont meilleurs lorsque le degré de condensation diminue, mais qu'ils dépendent aussi du degré de substitution par des longues chaînes (cas des exinites pour lesquelles on a observé un rendement d'extraction plus faible comparé aux vitrinites).

Dans le cas des produits d'extraction, la simple visualisation des spectres n'apporte pas d'informations sur les différences structurales de ces composés par rapport aux charbons. De même, l'examen des paramètres RMN ne permet pas une modélisation de ceux-ci en se basant sur les mêmes critères que ceux établis pour les macéraux.

### 3. ANALYSE PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE (RPE)

#### 3.1. Introduction

La Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) permet de mettre en évidence les transitions directes entre les niveaux Zeeman des électrons (63). Le phénomène de résonance de spin électronique est observé uniquement pour les systèmes (atomiques ou moléculaires) contenant un ou plusieurs électrons libres.

Ces espèces paramagnétiques communément appelés "radicaux libres" regroupent:

- les radicaux libres organiques et inorganiques;
- les molécules dans leur état triplet;
- les complexes de transfert de charge;
- les métaux de transition.

L'analyse RPE des spectres des espèces paramagnétiques permet d'obtenir des informations notamment sur:

- l'identité de ces espèces;
- leur concentration;
- la nature de leur environnement traduite par les interactions des électrons avec les structures voisines.

#### 3.2. Application de la RPE à l'analyse du charbon et de ses dérivés

De très nombreux travaux ont été réalisés dans ce domaine. Compte-tenu de la difficulté des déterminations, de la diversité des conditions expérimentales, de l'hétérogénéité des nombreux échantillons, les conclusions dressées par les différents auteurs donnent lieu plus ou moins à controverse.

En fait, les interprétations des résultats peuvent se classer en deux "écoles" selon que l'on raisonne en termes de **structure macérale** ( échelle macroscopique ou microscopique) ou de **structure moléculaire** ( phases macromoléculaire MM et moléculaire M cf p. 22).

##### 3.2.1. Cas des charbons

La RPE s'est révélée être une technique de choix dans l'étude des centres paramagnétiques du charbon , ceux-ci évoluant en nature et en nombre au cours de sa genèse. . De ce fait, plusieurs

auteurs ont tenté de relier (64-83) le rang du charbon aux informations obtenues par analyse des spectres RPE, qui sont décrits généralement comme présentant une raie large, unique et symétrique (83). Les principaux paramètres relevés sur les spectres sont les suivants :

- le facteur **g** de Landé;
- la **largeur de raie**;
- la **concentration en centres paramagnétiques**;
- la **forme des raies**.

1. La **valeur de g**, traduisant l'environnement chimique immédiat des électrons des centres paramagnétiques, est fonction d'une part, de la teneur en carbone et d'autre part, de la teneur en hétéroatomes (84).

2. La **largeur de raie**, influencée par les interactions dipolaires et d'échange de spins, varie avec le rang du charbon (66, 68, 74): elle augmente avec la teneur en carbone pour un pourcentage de carbone < 80, puis diminue pour des pourcentages de C plus élevés.

3. La **concentration en centres paramagnétiques** croît exponentiellement avec le rang du charbon jusqu'à une teneur en C de 94%, à partir de laquelle la concentration diminue rapidement (66, 85).

4. La **forme des raies**, définie par les paramètres de Kwan et Yen (83), dépend de la fréquence d'échange. Les effets d'échanges résultent de la délocalisation des électrons sur les unités aromatiques. Lorsque la fréquence d'échange est faible, par comparaison avec les constantes de couplage hyperfines des protons, l'enveloppe de la raie est de type **gaussienne**. Par contre, dans le cas contraire, lorsque les interactions entre les électrons sont importantes, l'enveloppe de la raie tend vers une forme **lorentzienne**. La **forme des raies** permet donc d'obtenir des informations sur la taille des unités aromatiques et l'effet d'échange (83).

### 3.2.2. Cas des lithotypes et des macéraux

L'étude détaillée par RPE des charbons est rendue complexe du fait de l'hétérogénéité des échantillons. Une simplification du problème peut être apportée à priori par l'étude des différents lithotypes ou macéraux. Ainsi, Retcofsky et coll. (66) ont montré que les spectres des vitrains impurs ( présence de fusain) comportaient **deux raies** :

- une **raie large** attribuée au vitrain;
- une **raie étroite** provenant du fusain.

Le développement des techniques de séparation des macéraux, notamment depuis les travaux de Dyrkacz (86), a permis l'étude RPE des macéraux par de nombreux auteurs (87-93) et l'obtention de renseignements sur :

- **L'origine des raies;** la composante large serait due à la présence de vitrinite ou d'exinite, l'étroite à l'inertinite (88, 91);

- **Les paramètres RPE des constituants pétrographiques:**

Le facteur  $g$  diminue lorsque le rang augmente pour les vitrinites et les exinites de même que pour les charbons et ne subit pas de variation pour les inertinites (88, 89);

la largeur de raie croît avec le rang pour les vitrinites et les exinites ( $\Delta H_{pp}$  0,52 à 0,8 mT), mais est extrêmement étroite pour les inertinites ( $\Delta H_{pp}$  environ 0,1 mT)(88, 89);

des facteurs tels que les interactions dipolaires contribuent à l'élargissement des raies, par contre le mouvement des électrons ou l'effet d'échange produisent un rétrécissement de la raie;

la concentration en centres paramagnétiques est quelque peu différente d'un macéral

à l'autre (88, 89) (par exemple: exinite  $10^{17}$  spins/g, vitrinite  $5 \cdot 10^{18}$  spins/g et inertinite  $3 \cdot 10^{20}$  spins/g) et augmente avec le rang du charbon, excepté pour les inertinites.

### 3.2.3. Cas des interactions charbon-solvant

Un autre domaine d'utilisation de la RPE concerne l'étude des interactions charbon-solvant (77, 94-97).

Yokokawa (77) a observé une diminution de la concentration en centres paramagnétiques en fonction du rang du charbon en présence d'éthylènediamine. Cette diminution est maximale pour des teneurs en carbone de 82-84 % alors que pour les charbons de bas rang (% C < 78 %), une augmentation est observée. Il a également montré que les spectres RPE des charbons (% C 87-89 %), saturés en solvant, étaient constitués de deux raies de largeur différente.

Duber et coll. (94) ont étudié l'effet des solvants organiques (pyridine Py, éthylènediamine EDA et tétrahydrofurane THF) sur les spectres RPE d'un charbon bitumineux (% C 80,7). Les spectres obtenus ont été résolus par traitement informatique "en leurs composantes". Après extraction (à température ambiante durant 30 jours), les spectres des résidus présentent deux raies (de même que ceux des charbons). Si la largeur de la raie étroite demeure pratiquement inchangée dans le résidu, comparée à celle du charbon initial, celle de la raie large diminue. Quant aux extraits, leurs spectres RPE consistent en une seule raie dont la largeur est voisine de celle de la composante large des résidus d'extraction.

Compte-tenu du modèle de structure biphasique du charbon, les auteurs ont mis en relation la raie large avec la phase moléculaire (M) et la raie étroite avec la phase macromoléculaire (MM). **La concentration en centres paramagnétiques dans les résidus et les extraits est inférieure à celle du charbon initial.** Cette diminution est attribuée à un piégeage des radicaux par les solvants organiques et est en relation avec le rendement d'extraction. Le piégeage est lié à la destruction des interactions intermoléculaires DN  $\rightarrow$  AN dans le charbon.

Dans une autre série d'expériences, les auteurs (97) ont suivi l'influence de l'EDA sur 12 charbons polonais (% C 75,3-85,8) mis en présence de solvant dans la sonde RPE dans un rapport 1: 8 (charbon : EDA). Leurs résultats ont confirmé que l'action de l'EDA sur la concentration en centres paramagnétiques dépendait du rang (cf 77). Les spectres des échantillons, ainsi saturés de solvant, présentaient également deux raies superposées, contrairement au cas des charbons initiaux (une seule raie large). De même que précédemment, la raie large a été associée à la phase moléculaire et la raie étroite à la phase macromoléculaire.

Ces résultats diffèrent de ceux de Seehra et coll. (95) reportés pour l'étude des produits d'extraction à la NMP par RPE. S'ils ont confirmé l'existence d'une seule raie dans le cas des extraits, ils ont montré que **la concentration en centres paramagnétiques calculée à partir de celles des produits d'extraction (> pour les résidus et < pour les extraits) est sensiblement égale à celle mesurée sur les charbons.** D'après ces auteurs, ces résultats montreraient que le traitement à la NMP est purement physique et permet d'extraire préférentiellement les exinites, à un degré moindre les vitrinites, tandis que les fusinites sont pratiquement non extractibles par ce procédé.

Des résultats différents ont été présentés par Iino et coll. (96) lors de l'étude des produits d'extraction par le mélange CS<sub>2</sub>-NMP. D'après ces auteurs, les résidus d'extraction présentent une **raie étroite** et les extraits, une **seule raie large**.

### 3.3. Réalisation expérimentale des spectres

Les spectres RPE ont été réalisés au Département de Chimie du Pétrole et du Charbon de l'Académie des sciences polonaises (PAN- Gliwice, Pologne) dans le Laboratoire du Docteur Duber, sur un spectromètre Radiopan (Poznan- Pologne), opérant en bande X dans les conditions décrites en annexe 8.

Ces analyses ont porté d'une part sur les charbons et les macéraux et d'autre part sur les produits d'extraction (extraits et résidus NMP) et les charbons saturés en solvant. Elles ont été réalisées soit à l'air soit sous vide.

### 3.4. Méthode de détermination des paramètres RPE

Les spectres RPE des charbons à l'air se présentent généralement sous la forme d'une raie large unique. Les paramètres expérimentaux suivants peuvent être obtenus directement à partir des courbes dérivées premières (figure 39) :

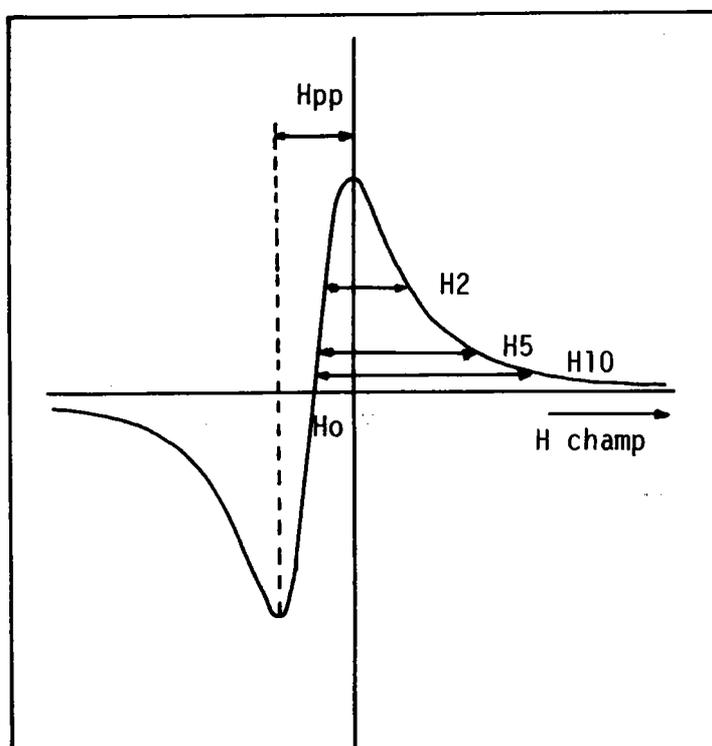


Figure 39. Représentation de la courbe dérivée première de la raie RPE

- le facteur  $g$  de Landé donné par la formule  $g = h \cdot \nu_0 / \beta \cdot H_0$

où  $\beta$  : magnéton de Bohr

$h$  : constante de Planck

$\nu_0 / H_0$  : rapport de la fréquence et du champ magnétique à la résonance

$H_0$ ; cf figure 39

La valeur de  $g$  varie selon l'environnement du centre paramagnétique. En l'absence d'influences atomiques ou moléculaires,  $g$  est égal à 2,0023.

- la **largeur de raie** ( pic à pic de la dérivée première de la raie d'absorption) notée  $\Delta H_{pp}$  (figure 39)

- les **paramètres de forme des raies**, définis par Kwan et Yen (83) (figure 39):

$$R2 = H2 / \Delta H_{pp} \quad R5 = H5 / \Delta H_{pp} \quad R10 = H10 / \Delta H_{pp}$$

où  $H_n$  est la largeur à la position  $1/n$  de la hauteur du pic de la courbe dérivée première.

Ces mesures sont réalisées afin de savoir si la raie étudiée se rapproche d'une lorentzienne ou d'une gaussienne . Les paramètres R2, R5 et R10 pour ces deux types de raies sont les suivants:

	R2	R5	R10
forme gaussienne	0,80	1,17	1,36
forme lorentzienne	1,05	1,85	2,50

- la **concentration en centres paramagnétiques N** calculée comme suit :

$$N = N_u \cdot P / ( P_u \cdot m)$$

où **P** et **P<sub>u</sub>** : aires des courbes d'absorption pour l'échantillon étudié et la référence (dans notre cas l'ultramarine). Celles-ci sont calculées par traitement informatique réalisant la double intégration de la courbe dérivée première;

**N<sub>u</sub>** : concentration en centres paramagnétiques de la référence (ultramarine);

**m** : masse d'échantillon.

Les spectres RPE des charbons **sous vide**, présentant généralement deux raies ( leurs présences sont mises en évidence par le calcul des paramètres de Kwan et Yen supérieurs à ceux correspondant à une lorentzienne), sont préalablement résolus par traitement informatique afin de réaliser la déconvolution en deux composantes en vue de l'obtention des paramètres (**g**,  $\Delta H_{pp}$  et **N** ) précédemment décrits.

### 3.5. Résultats de la RPE appliquée aux charbons, aux macéraux et aux produits d'extraction

#### 3.5.1. Analyse à l'air

Les spectres RPE des charbons, des macéraux et des produits d'extraction ne sont pas reportés, compte-tenu de leur similitude avec la figure type 39. Seuls les paramètres déduits des courbes dérivées premières sont donnés tableau 26.

	g (± 0,0002)	Δ Hpp (± 0,02 mT)	N x 10 <sup>-18</sup> spins/ g	Paramètres de Kwan et Yen		
				R2	R5	R10
<b>FCM</b>	2,0030	0,56	7,3	1,11	1,70	2,10
<b>FCM-E</b>	2,0032	0,67	7,7	0,83	1,31	1,63
<b>FCM-R</b>	2,0031	0,50	7,4	1,02	1,60	1,98
<b>FC</b>	2,0030	0,62	7,5	0,92	1,44	1,80
<b>V-FC</b>	2,0031	0,72	5,5	0,82	1,28	1,57
<b>E-FC</b>	2,0031	0,62	6,0	0,93	1,46	1,79
<b>F-FC</b>	2,0030	0,53	20,5	0,97	1,58	1,98
<b>FC-E</b>	2,0031	0,62	4,5	0,79	1,22	1,51
<b>FC-R</b>	2,0031	0,46	8,7	1,03	1,62	2,02
<b>GC</b>	2,0029	0,58	11,0	1,03	1,62	2,02
<b>V-GC</b>	2,0029	0,70	12,3	0,88	1,35	1,65
<b>E-GC</b>	2,0029	0,55	10,9	1,03	1,65	2,04
<b>F-GC</b>	2,0028	0,40	21,5	1,01	1,80	2,33
<b>GC-E</b>	2,0030	0,70	6,1	0,80	1,25	1,56
<b>GC-R</b>	2,0030	0,53	10,7	0,91	1,44	1,78
<b>OC</b>	2,0028	0,60	11,0	1,00	1,62	2,02
<b>V-OC</b>	2,0028	0,73	12,5	0,88	1,34	1,74
<b>F-OC</b>	2,0027	0,43	18,8	0,93	1,68	2,29
<b>OC-E</b>	2,0030	0,72	9,1	0,81	1,28	1,60
<b>OC-R</b>	2,0030	0,58	18,2	0,91	1,46	1,83

Tableau 26. Résultats de l'analyse RPE à l'air des charbons, des macéraux et des produits d'extraction

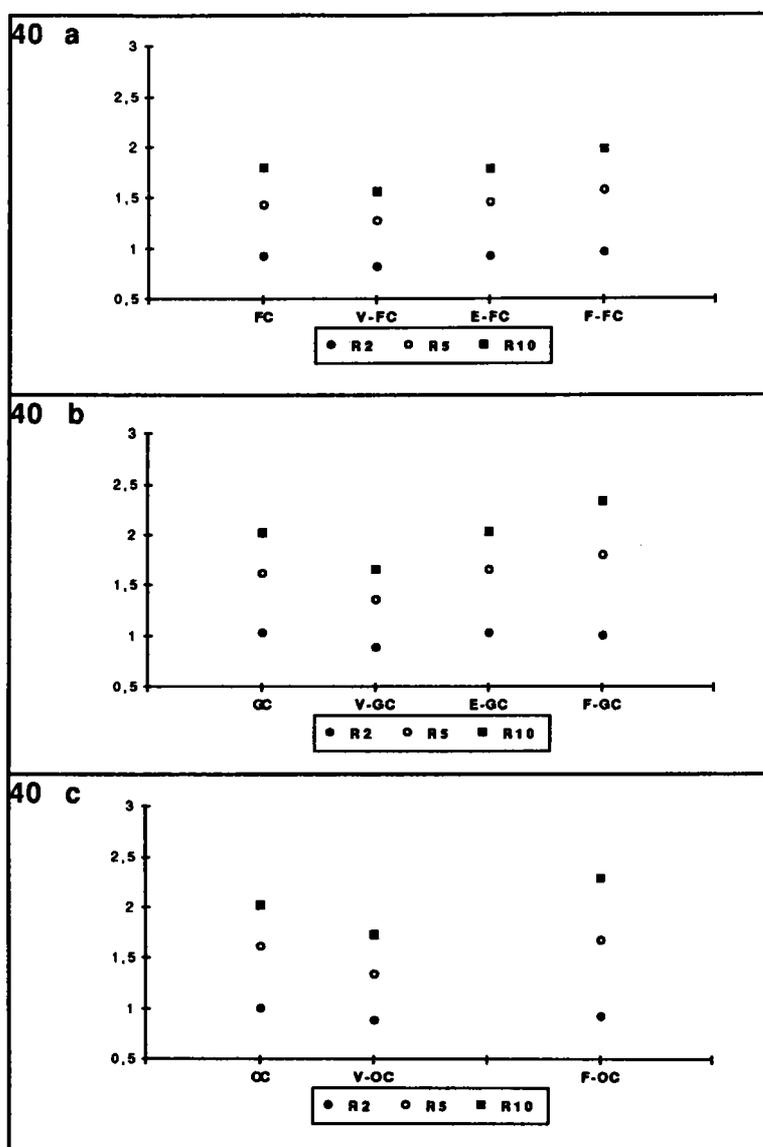
**Remarque** : les paramètres obtenus pour le résidu d'extraction du FC nécessitent confirmation. De ce fait, ils n'ont pas été pris en compte dans la discussion.

Compte-tenu de l'action de l'oxygène paramagnétique sur les divers paramètres, les seules conclusions que nous tirons de ce tableau sont les suivantes ( une discussion plus approfondie sera abordée à partir des mesures sous vide):

**a. Cas des charbons et des macéraux**

- Les paramètres de Kwan et Yen reportés figure 40 montrent que quel que soit le charbon considéré, on observe la séquence suivante :

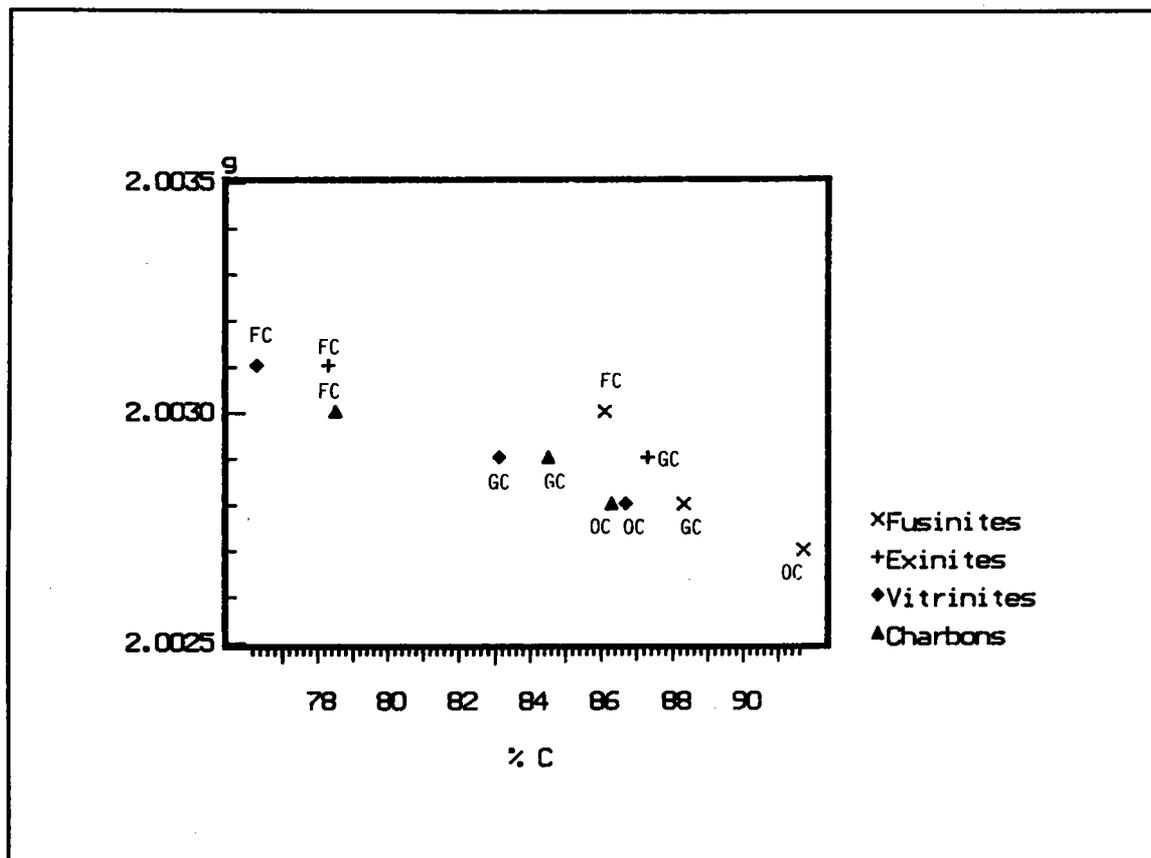
**Lorentzienne > Fusinite > Exinite = Charbon > Vitrinite > Gaussienne**



**Figure 40.** Analyse RPE. Variations des paramètres de Kwan et Yen des charbons et macéraux  
40 a. FC; 40 b. GC; 40 c. OC

Ces paramètres traduisent l'existence d'une seule raie dont la forme est comprise entre celle d'une lorentzienne et d'une gaussienne. Dans le cas des **fusinites**, on se rapproche d'une raie lorentzienne, ce qui indique que la fréquence d'échange des électrons délocalisés sur les sites aromatiques est supérieure aux constantes de couplage hyperfines. Ces interactions plus nombreuses traduisent le caractère aromatique condensé de ces composés. Par contre, ces interactions sont moins importantes dans le cas des vitrinites.

- Le facteur **g de Landé** décroît avec le pourcentage de carbone que ce soit pour un charbon ou ses macéraux (cf Figure 41), ce qui confirme les résultats rencontrés dans la littérature (83, 88, 89).



**Figure 41.** Analyse RPE. Variations de g en fonction du pourcentage de carbone pour les charbons et les macéraux

Bien que les variations de g soient liées à la teneur en hétéroatomes, dans le cas des mesures à l'air, il est difficile de confirmer ces résultats du fait de l'action de l'oxygène adsorbé en surface.

- Concernant la **largeur de raie  $\Delta H_{pp}$** , son interprétation est complexe. En effet, deux phénomènes conditionnent la largeur de raie: interactions dipole-dipole et phénomène d'échange de spins.

On peut remarquer que  $\Delta H_{pp}$  augmente suivant la séquence : **Fusinite < Charbon = Exinite < Vitrinite** (cf figure 42) quel que soit le charbon. La valeur moyenne de  $\Delta H_{pp}$  est de 0,45 mT pour les fusinites, 0,6 mT pour les exinites et les charbons et 0,7 mT pour les vitrinites.

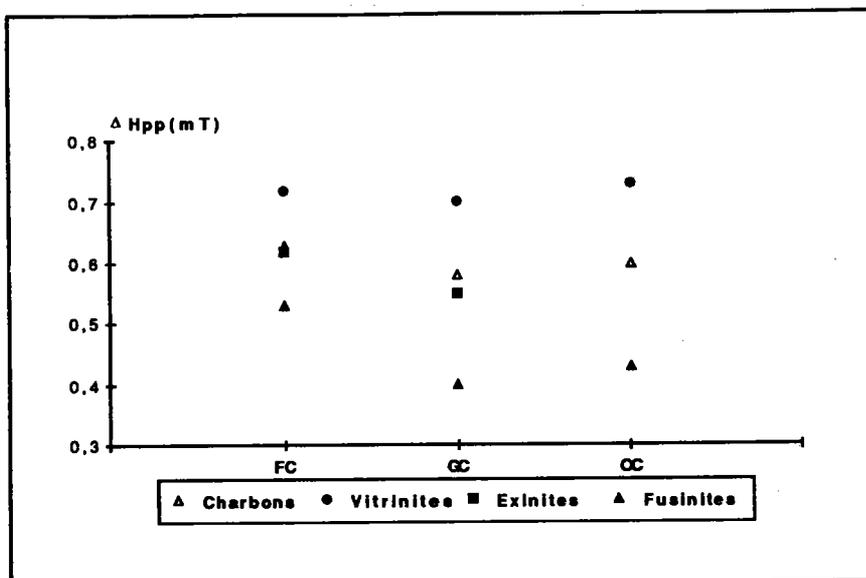


Figure 42. Analyse RPE. Variations de la largeur de raie pour les charbons et macéraux

- La concentration en centres paramagnétiques N reportée figure 43, est équivalente pour le charbon, sa vitrinite et son exinite et est supérieure pour la fusinite.

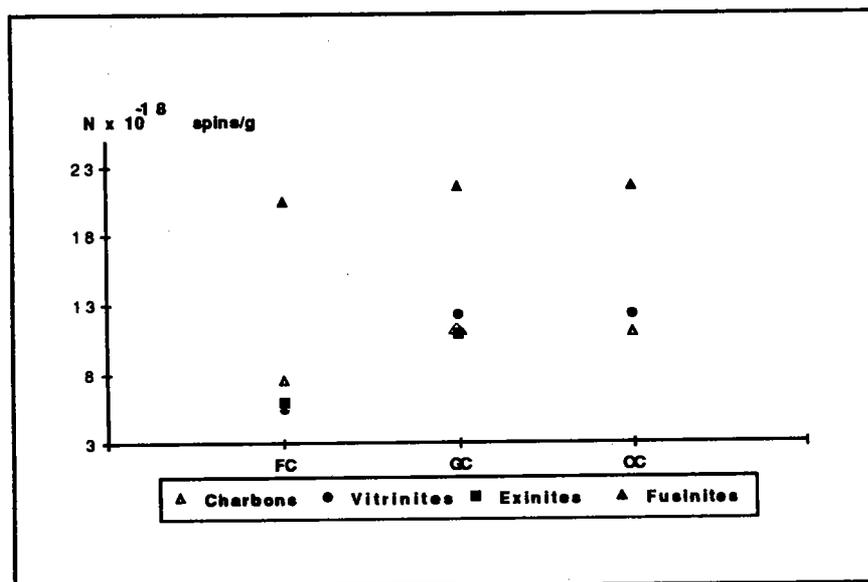


Figure 43. Analyse RPE. Variations de la concentration en centres paramagnétiques des charbons et des macéraux

La comparaison de la concentration en centres paramagnétiques d'un charbon avec celle estimée à partir des valeurs de N des macéraux (tableau 26) et de l'analyse pétrographique (cf p. 47) montre qu'il n'y a pas additivité, les valeurs calculées étant toujours supérieures aux valeurs expérimentales. Ceci serait en faveur d'une **interaction des macéraux au sein du charbon**.

<b>FC</b>	m : 7,5	c : 10,4
<b>GC</b>	m : 11,0	c : 14,4
<b>OC</b>	m : 11,0	c : 12,9

m : mesurée ; c : calculée

Pour l' **OC**, on a considéré que le charbon était constitué uniquement de vitrinite et de fusinite.

#### **b. Cas des charbons et des produits d'extraction**

- **Paramètres de Kwan et Yen** ( cf Figure 44) ; on peut noter que, quel que soit le charbon considéré, ceux-ci sont inférieurs pour les résidus d'extraction et se rapprochent de ceux d'une gaussienne. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'extraction s'accompagnant du gonflement , le résidu obtenu après élimination de la phase extractible (extrait NMP) et du solvant ne revient pas à son état initial, le processus de gonflement étant irréversible. Ceci se traduit alors par une diminution des interactions du fait de l'augmentation des distances (fréquence d'échange plus faible), qui entraîne que la raie devienne plutôt gaussienne que lorentzienne.

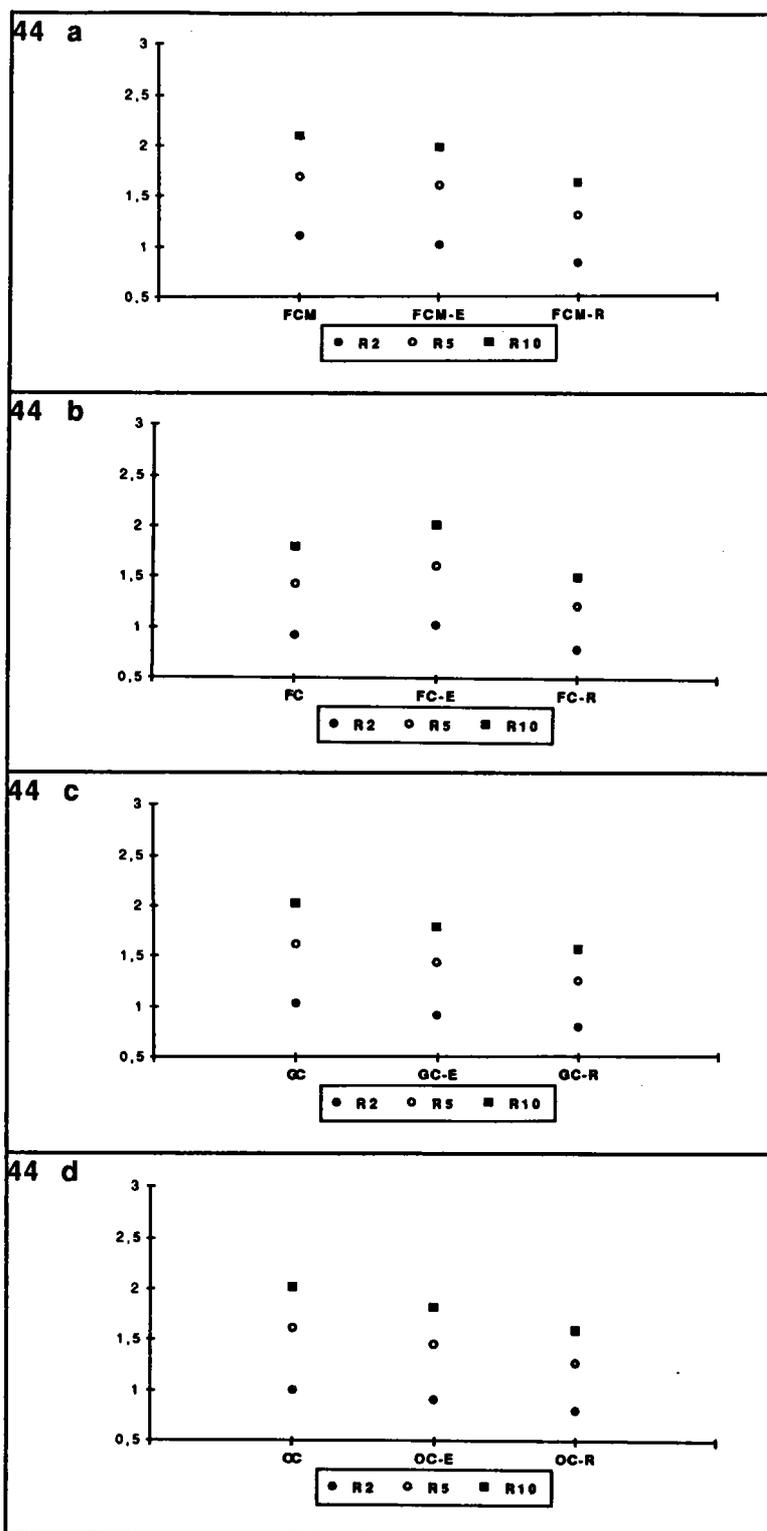


Figure 44. Analyse RPE. Paramètres de Kwan et Yen des charbons et des produits d'extraction  
44 a. FCM; 44 b. FC; 44 c. GC; 44 d. OC

- Les valeurs de  $g$  ne sont pas significatives ( variation : 0,0001; erreur : 0,0002)

- La largeur de raie varie suivant la séquence Résidu NMP < charbon < Extrait NMP quel que soit le charbon (cf Figure 45). De même que précédemment, son interprétation est complexe.

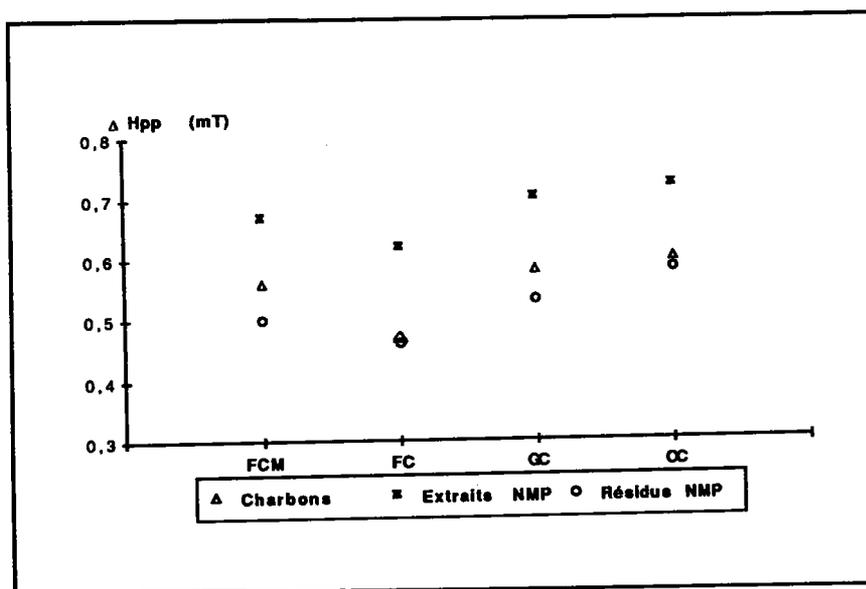


Figure 45. Analyse RPE. Variations de la largeur de raie  $\Delta H_{pp}$  pour les charbons et les produits d'extraction

- La concentration en centres paramagnétiques N (figure 46) varie suivant la séquence Extrait NMP < Charbon < Résidu NMP pour les charbons GC et OC, par contre pour le FCM, celles-ci sont égales. On peut noter que cette observation a déjà été faite par Sheera et coll. (95) lors d'études par RPE réalisées sur des extraits NMP .

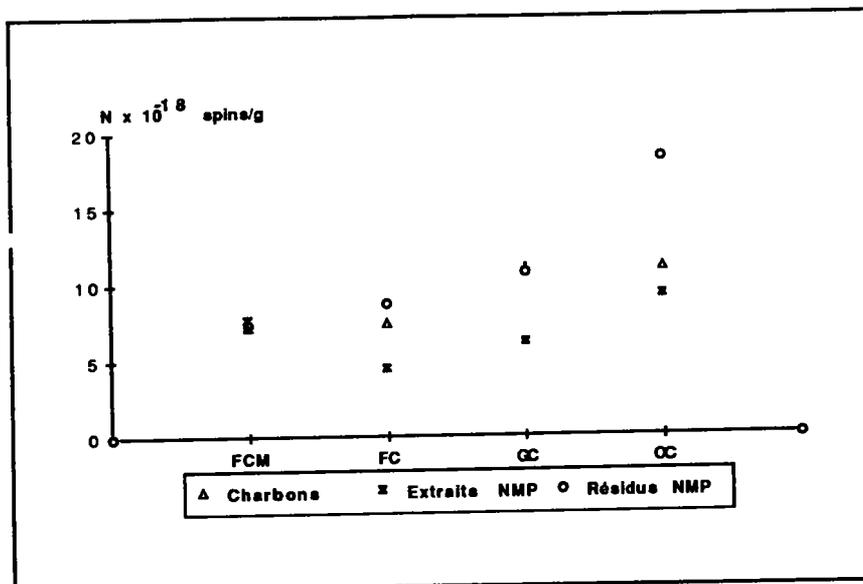


Figure 46. Analyse RPE. Variations de la concentration en centres paramagnétiques pour les charbons et les produits d'extraction

Nous avons vérifié si la concentration en centres paramagnétiques du charbon est égale à celle calculée à partir des produits d'extraction :

FCM	m : 7,3	c : 7,7
FC	m : 7,5	c : 7,6
GC	m : 11,0	c : 9,5
OC	m : 11,0	c : 14,6

m : mesurée ; c : calculée

Dans le cas des charbons FCM et FC, ces concentrations sont égales. Par contre celle calculée est inférieure pour le GC et supérieure pour l'OC.

### 3.5.2. Analyse sous vide

Ces analyses ont été réalisées sur les charbons, les macéraux, les produits d'extraction à la NMP et sur les mélanges charbon + NMP (ceux-ci ont été préparés dans un rapport volumique identique aux conditions d'extraction). Après scellage des tubes, les mélanges sont portés à 200°C pendant 2 heures.

a. Cas des charbons et des macéraux

Les spectres RPE des charbons et des macéraux sont reportés figure 47.

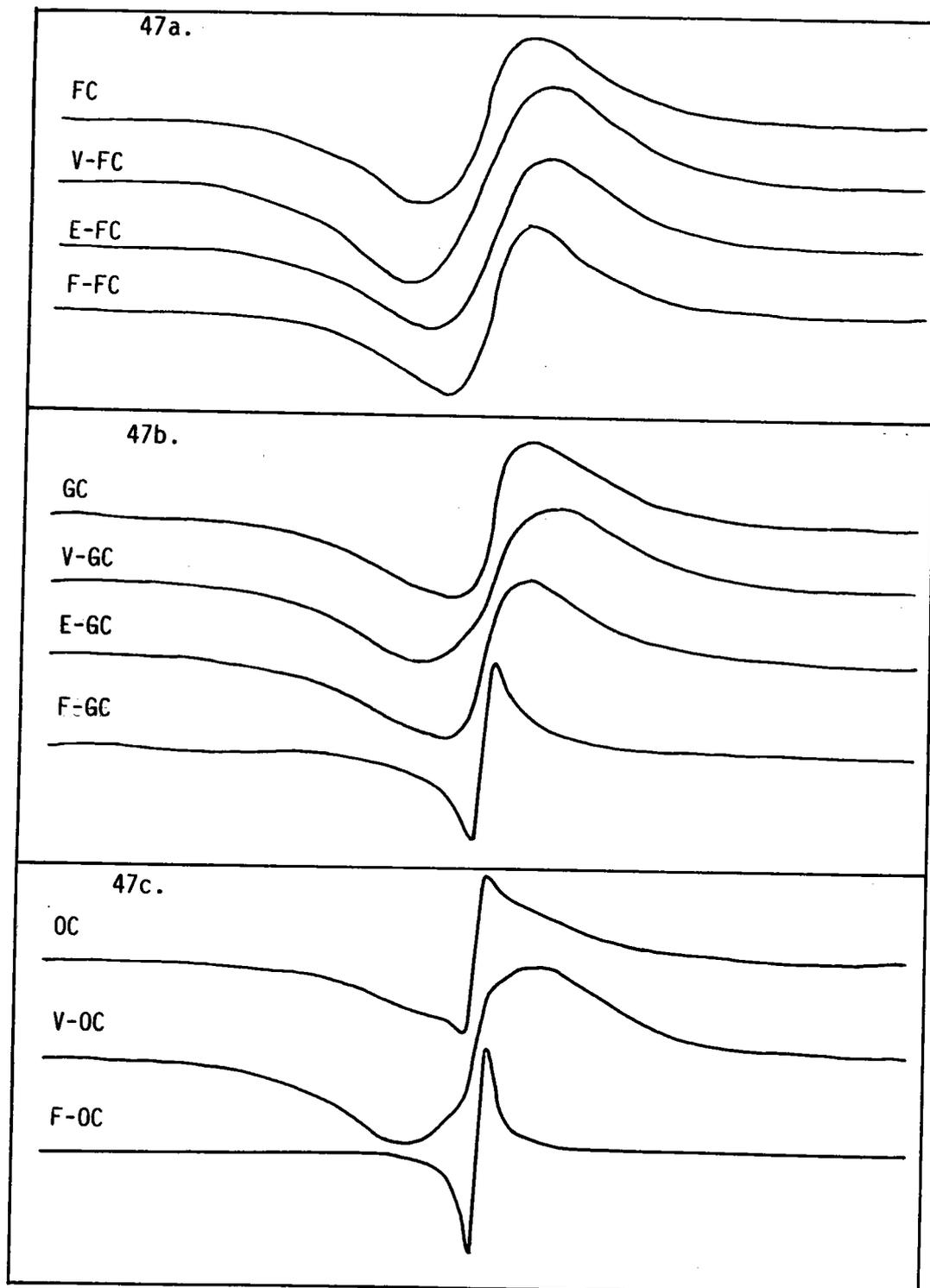


Figure 47. Spectres RPE sous vide des charbons et des macéraux  
47 a. FC; 47 b. GC; 47 c. OC

Dans tous les cas, les spectres comportent deux raies ( une large et une étroite).

Dans le cas des charbons **OC** et **GC**, cette constatation a été déduite des calculs des paramètres de Kwan et Yen qui sont supérieures à ceux d'une lorentzienne. A l'oeil nu, on peut même déceler la présence des deux raies dans le cas de l'**OC**.

Dans le cas du **FC**, les valeurs des paramètres de Kwan et Yen sont comprises dans l'intervalle de valeurs théoriques. La mise en évidence des deux raies a été réalisée par effet de saturation (étude du signal en augmentant l'intensité du champ hyperfréquence). On voit dans ces conditions apparaître la raie étroite non détectable auparavant.

L'analyse RPE des deux composantes conduit aux paramètres reportés tableau 27

	raie large		raie étroite		N x 10 <sup>-18</sup> spins/g	A <sub>L</sub> / A <sub>E</sub>
	g (± 0,0002)	Δ Hpp (± 0,02 mT)	g (± 0,0002)	Δ Hpp (± 0,02 mT)		
<b>FC</b>	2,0032	0,55	2,0029	0,15	11,4	9,0
<b>V-FC*</b>	2,0033	0,70	2,0028	0,20	8,1	6,8
<b>E-FC*</b>	2,0031	0,52	2,0030	0,20	6,6	2,0
<b>F-FC</b>	2,0031	0,48	2,0030	0,17	24,1	3,3
<b>GC</b>	2,0030	0,55	2,0028	0,15	12,3	2,3
<b>V-GC</b>	2,0030	0,62	2,0028	0,10	12,4	8,1
<b>E-GC</b>	2,0030	0,55	2,0028	0,17	10,4	2,6
<b>F-GC</b>	2,0029	0,37	2,0029	0,11	23,2	0,4
<b>OC</b>	2,0029	0,52	2,0028	0,09	11,7	0,7
<b>V-OC</b>	2,0029	0,62	2,0028	0,09	11,2	3,7
<b>F-OC</b>	2,0029	0,23	2,0028	0,06	33,7	0,1

\* La déconvolution a pu être réalisée en appliquant la technique proposée par **B. NICKEL (98)** dans les conditions de saturation microonde (~ 75 mW)

A L : amplitude de la raie large ; A E : amplitude de la raie étroite

**Tableau 27.** Analyse RPE sous vide des charbons et des macéraux.

Ces résultats permettent de montrer que :

1. Le **facteur g de Landé** pour une raie étroite est inférieur à celui obtenu pour une raie large.

Afin d'expliquer ce résultat, **Duber et coll. (94)** ont fait intervenir la teneur en hétéroatomes. Dans le cas de la raie étroite, caractérisée par une structure plus aromatique et une teneur en hétéroatomes plus faible, il en résulte une valeur de g plus faible.

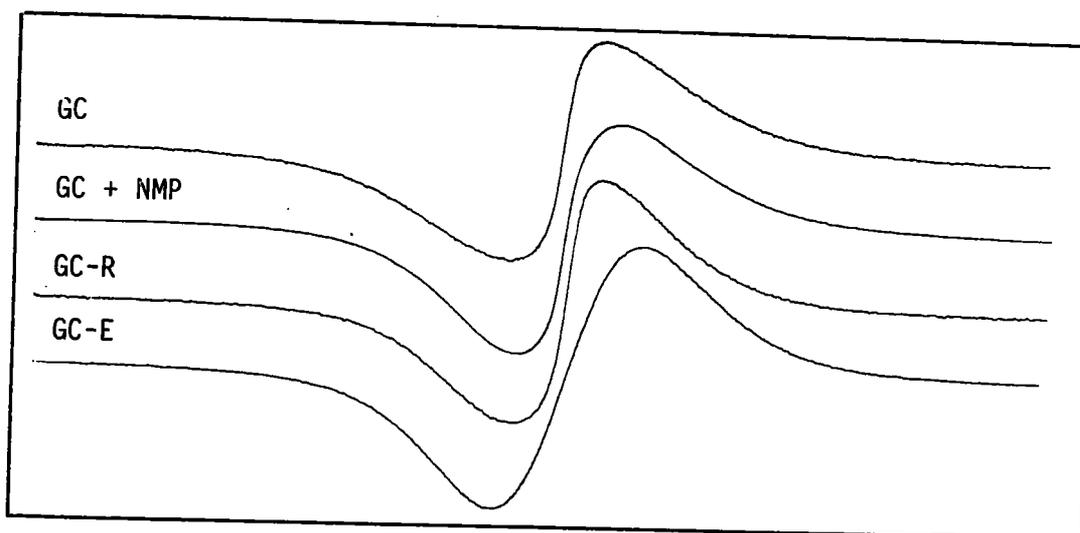
2. La **largeur de raie  $\Delta H_{pp}$**  est inférieure pour la raie étroite et varie pour la composante large suivant la séquence **Fusinite < Exinite = Charbon < Vitrinite**, quel que soit le charbon considéré.

3. La **concentration en centres paramagnétiques N** varie dans tous les cas suivant la séquence :

**Fusinite > Charbon > Vitrinite > Exinite**

b. **Cas des charbons, des produits d'extraction et des charbons saturés en solvant**

A titre d'exemple, nous avons reporté figure 48, les spectres RPE obtenus dans le cas du GC.



**Figure 48.** Spectres RPE sous vide du GC, de ses produits d'extraction (GC-R, GC-E) et du charbon saturé en solvant (GC+NMP)

L'analyse des deux composantes est reportée tableau 28 et permet de montrer que :

1. Les **facteurs g de Landé** ne sont pratiquement pas affectés par le processus d'extraction; à noter néanmoins que la valeur de  $g$  pour une raie étroite est inférieure à celle pour une raie large, de même que dans le cas des macéraux (cf tableau 27). Les valeurs de  $g$  pour les charbons saturés en solvant sont inférieures à celles des charbons bruts et sont dues à la création d'une circulation électronique (homogénéisation de la distribution électronique entre les centres paramagnétiques déjà existants et ceux créés par addition du solvant).
2. Les valeurs de  $\Delta H_{pp}$  pour les résidus et les extraits sont respectivement inférieures ou égales, et supérieures ou égales à celles des charbons. Dans le cas des charbons saturés en NMP, celle-ci augmente par rapport aux charbons ( création de complexes de transfert de charge cf p. 121).
3. Par rapport aux charbons, la **concentration totale en centres paramagnétiques** est inférieure pour les extraits et est supérieure pour les résidus d'extraction et les charbons saturés en NMP ( création de complexes de transfert de charge cf p. 121 ).
4. **Les extraits présentent uniquement une raie large**

	raie large		raie étroite		N x 10 <sup>-18</sup> spins/g
	g (± 0,0002)	ΔHpp (± 0,02 mT)	g (± 0,0002)	ΔHpp (± 0,02 mT)	
FCM	2,0032	0,55	2,0029	0,15	11,4
FCM + NMP	2,0029	0,48	2,0028	0,14	12,7
FCM-E	2,0033	0,53	-	-	4,2
FCM-R	2,0031	0,46	2,0029	0,10	54,7
FC	2,0029	0,57	2,0028	0,09	7,7
FC + NMP	2,0028	0,46	2,0028	0,07	14,2
FC-E	2,0033	0,60	-	-	6,5
FC-R	2,0031	0,49	2,0028	0,10	41,3
GC	2,0030	0,55	2,0028	0,15	12,3
GC + NMP	2,0026	0,50	2,0027	0,13	13,6
GC-E	2,0031	0,60	-	-	5,2
GC-R	2,0030	0,46	2,0028	0,12	12,0
OC	2,0029	0,52	2,0028	0,09	11,7
OC + NMP	2,0026	0,46	2,0027	0,08	15,1
OC-E	2,0031	0,62	-	-	8,7
OC-R	2,0031	0,47	2,0028	0,10	16,6

\* La déconvolution a été réalisée dans les conditions de saturation microonde (√30 mW)  
( 9 8 )

Tableau 28. Analyse RPE sous vide des charbons, des produits d'extraction et des charbons saturés en solvant

### 3.6. Conclusion

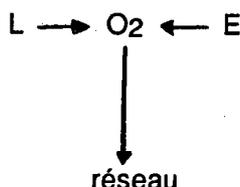
L'analyse RPE des charbons, des macéraux et des produits d'extraction conduit aux conclusions suivantes sur :

#### a. Influence de l'oxygène

Les études réalisées sous vide montrent l'influence de l'oxygène lors des analyses à l'air. En effet, celui-ci adsorbé à la surface conduit à une augmentation de la largeur de la raie étroite et à l'observation d'une seule raie. Cette action peut être schématisée comme suit :

Soient L : ensemble de centres paramagnétiques de la raie large  
E : ensemble de centres paramagnétiques de la raie étroite

Dans le cas des **mesures à l'air**, en présence d'oxygène (paramagnétique), les transferts d'énergie se font par l'intermédiaire de l'oxygène qui la transmet alors au réseau.



On observe alors une **raie unique** traduisant les échanges d'énergie par l'intermédiaire de l'oxygène au réseau.

Par contre, les **mesures sous vide** étant réalisées en l'absence d'oxygène, les transferts d'énergie se font directement des ensembles L et E et se traduisent par l'observation de **deux raies caractéristiques** des centres paramagnétiques rencontrés dans L et E.

A noter que les effets dus à l'oxygène sont de deux types :

- l'un est directement lié aux interactions chimiques lorsque le charbon a son premier contact avec l'air: cette action est irréversible ( H. OHUCHI, M. SHISTANI, J. SOHMA, Fuel, 48, 187 (1969) );
- le deuxième effet est réversible et peut être dû à l'oxygène adsorbé.

Dans le cadre des études réalisées à l'air, les variations des paramètres influencés par la présence d'oxygène, notamment  $g$ , ne peuvent donc être prises en compte.

## b. Origine des deux raies

De nombreux auteurs (66, 91) s'accordent à dire que la raie large est due à la présence de vitrinite (ou exinite), alors que la raie étroite serait associée à l'inertinite.

Cette théorie ne semble pas confirmée par nos résultats. En effet, les macéraux étudiés présentent toujours deux raies quel que soit le charbon. Si l'on considère par exemple la fusinite du FC, celle-ci contient un pourcentage en volume de vitrinite de 4,4 (tableau 13 p. 47). On devrait alors retrouver pour la composante large de la fusinite, une largeur de raie plus ou moins égale à celle de la vitrinite. Or, l'examen des résultats reportés tableau 27 montre que tel n'est pas le cas (  $\Delta H_{pp}$  raie large pour la fusinite 0,48 contre 0,70 pour la vitrinite et 0,52 pour l'exinite). Cette constatation est valable pour tous les échantillons.

Il en résulte que l'interprétation des raies ne peut être basée sur la notion de macéral qui rend compte de la **structure microscopique du charbon**. En effet, les spectres RPE dépendent de la structure d'une molécule sur laquelle un centre paramagnétique est localisé ainsi que des interactions de celui-ci avec les molécules voisines. En fait, ils traduisent les **phénomènes à l'échelle moléculaire**.

Il est intéressant de confronter nos conclusions à celles récemment publiées par **Pilawa et coll. (93)**. Ces auteurs, étudiant un charbon bitumineux ( % C 85,6) et ses macéraux à l'air et sous vide, ont obtenu **dans tous les cas et pour tous les échantillons**, des spectres RPE constitués de **deux raies**. L'observation de deux raies à partir du charbon ( à l'air) est en contradiction avec nos résultats. D'autre part, la présence de deux raies dans les macéraux ne permet pas d'attribuer les deux composantes observées pour le charbon à un macéral donné (raie large à la vitrinite ou l'exinite, raie étroite à l'inertinite) contrairement à **Petrakis et coll. (68, 71)** et **Retcofsky et coll. (66)**. Enfin d'après ces auteurs (93), l'interprétation des spectres des charbons dans le vide en fonction des phases moléculaire et macromoléculaire ( cf **Duber et coll. (94)**) paraît une trop grande simplification de la complexité réelle du problème.

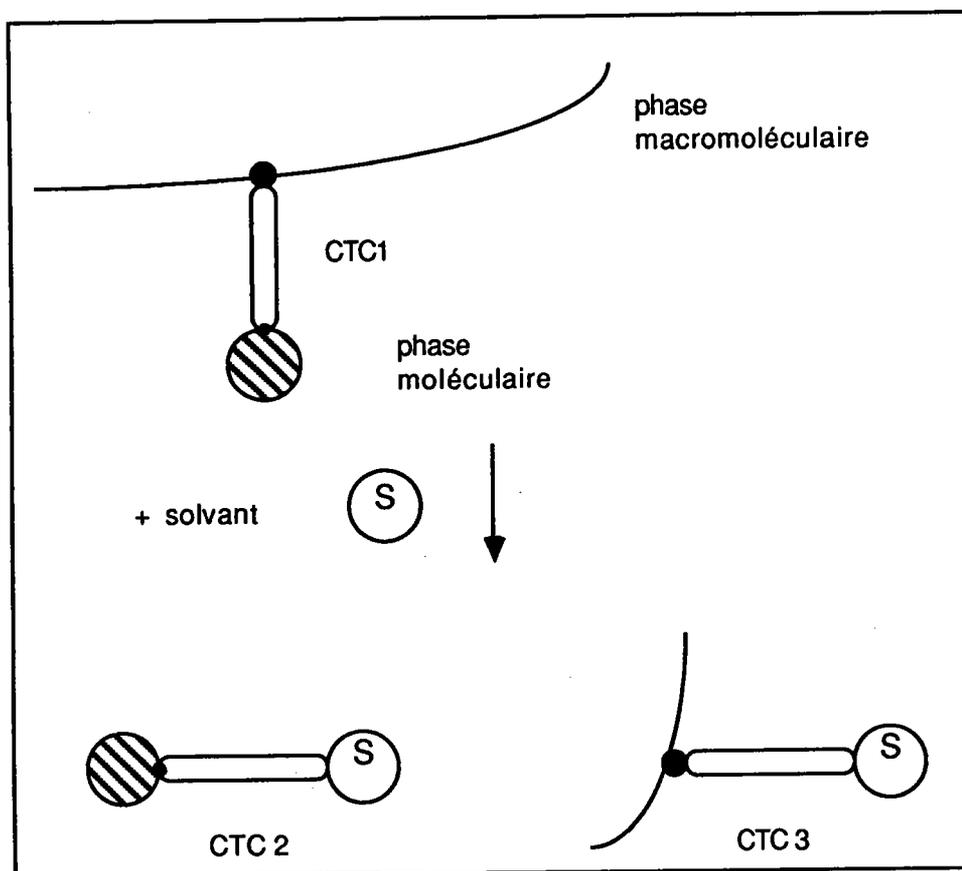
### c. Etude de l'extraction à la NMP

Nos résultats obtenus dans le cadre de l'étude des produits d'extraction s'accordent à confirmer ceux de **Duber et coll. (94)** basés sur le modèle de structure biphasique développé par **Marzec et coll. ( figure 11 p. 23)**.

D'après cet auteur, les raies "large et étroite" seraient associées respectivement aux phases "moléculaire et macromoléculaire". Cette théorie est confirmée par notre observation d'une **seule raie pour l'extrait NMP**.

Ainsi, les interactions solvant/ phases **M** et **MM** intervenant au cours du procédé d'extraction peuvent être schématisées comme suit :

Les phases "moléculaire et macromoléculaire" portent des centres fonctionnels (●) donneurs et accepteurs d'électrons. On a alors création de complexes de transfert de charge (CTC 1) entre ces deux phases. Lorsque l'on ajoute le solvant S, des complexes de transfert de charge se forment alors entre ces phases et le solvant (CTC 2 et CTC 3) (cf tableau 28, la concentration en centres paramagnétiques augmente pour les charbons saturés en solvant).



Les complexes qui se forment entre les diverses phases du charbon et le solvant peuvent conduire non seulement à la disparition de certaines interactions entre les centres paramagnétiques, mais aussi à la formation de nouveaux centres ou à l'extinction de centres existants.

Dans le cas des **extraits NMP**, présentant des concentrations en centres paramagnétiques **inférieures** à celles observées pour les charbons, le "piégeage" des centres paramagnétiques par le solvant (CTC 2) conduirait à une mobilité plus grande de ceux-ci et, de ce fait, on observerait une recombinaison de ces centres après élimination du solvant.

Dans le cas des **résidus NMP**, on observe des concentrations en centres paramagnétiques **supérieures** ou **égales** à celles des **charbons**, contrairement à **Duber** et coll. qui ont observé une diminution de ces concentrations dans les résidus d'extraction à la pyridine, à l'éthylènediamine et au THF (94). Ceci peut s'expliquer par la création de centres paramagnétiques qui, lors de l'élimination du solvant (action physique de la NMP), ne peuvent se recombinaison en présence de la **phase macromoléculaire** (caractère polymérique de celle-ci).

## **B. UTILISATION DES METHODES THERMIQUES COUPLEES A LA SPECTROMETRIE DE MASSE**

Les problèmes majeurs rencontrés dans l'analyse des produits charbonniers sont:

- le nombre important de composés présents dans les échantillons;
- la grande distribution en poids moléculaire de ces composés.

A ce titre, l'emploi des **méthodes thermiques**, telles que la thermodésorption ou la pyrolyse permet de surmonter partiellement ces problèmes :

- la **thermodésorption**, réalisée dans des conditions où la pyrolyse est évitée ( $T < 320^{\circ}\text{C}$ ), a été envisagée afin d'analyser les hydrocarbures suffisamment volatils, pour être facilement désorbés. En effet, on a observé, lors de l'identification des fractions obtenues après sonication et extrographie (cf p. 171) par chromatographie gazeuse, la perte en composés volatils occasionnée par l'élimination des solvants.
- la **pyrolyse**, complémentaire de la thermodésorption, a permis d'étudier les composés à plus haut poids moléculaire obtenus ou non par pyrolyse. Elle a particulièrement été envisagée dans l'étude des produits de solvolysse des charbons et des macéraux, pour un charbon donné (GC).

De plus, ces techniques présentent l'avantage de pouvoir travailler sur les échantillons sans fractionnement préalable de ceux-ci, telles les méthodes spectroscopiques utilisées précédemment.

### **1. ANALYSE PAR THERMODESORPTION SUIVIE DE LA CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE COUPLEE A LA SPECTROMETRIE DE MASSE : TD-GC/MS**

#### **1.1. Introduction**

L'analyse des constituants du charbon nécessite généralement des méthodes d'extraction par les solvants (99, 100), suivies de la chromatographie gazeuse ou liquide (101) afin de parfaire cette séparation. Néanmoins, à cause des pertes dues à l'élimination des solvants durant les diverses étapes de fractionnement, la détermination quantitative des hydrocarbures se restreint aux composés à plus haut poids moléculaire, c'est à dire avec plus de 15 atomes de

carbone pour les hydrocarbures saturés et plus de 11 atomes de carbone pour les composés aromatiques. A ce titre, la thermodésorption des hydrocarbures en phase gazeuse, combinée à la chromatographie gazeuse sur colonne capillaire, représente une alternative à l'étude des hydrocarbures volatils.

## **1.2. Etude bibliographique. Application de la TD-GC/MS à l'analyse de charbons et de ses dérivés**

La technique de **thermodésorption couplée à la chromatographie gazeuse TD-GC**, utilisée dans l'analyse des constituants organiques des roches (102, 103) a été appliquée par **Püttmann** et coll. à l'analyse des charbons et des produits d'extraction obtenus par le mélange ternaire azéotrope chloroforme, acétone et méthanol (103). Ils ont étudié :

- l'importance de la température de thermodésorption (200-350°C) sur le rendement en produits désorbés des charbons, celui-ci augmente avec la température mais quelle que soit celle-ci, la porosité des échantillons est un facteur limitant lors des procédés de désorption;

- l'influence des paramètres géochimiques sur la maturation des charbons par analyse de ceux-ci et des extraits. Plusieurs paramètres de rang ont été définis et requièrent une identification structurale :

- le rapport **pristane/ phytane** des extraits suit l'évolution du rang du charbon;

- l'**indice de méthylphénathrène (104)(MPI1**, calculé à partir des isomères 1, 2, 3, 9 du méthylphénanthrène) est dépendant du rang pour les charbons;

- la présence de **biphényles** est particulièrement remarquable pour les charbons bitumineux, peu ou moyennement volatils.

L'identification et la quantification des composés désorbés par spectrométrie de masse couplée à la chromatographie gazeuse (GC/MS) ont été réalisées par **Püttmann** et coll. (105) pour la détermination des paramètres géochimiques précédemment étudiés. Ils ont montré que la distribution en naphthalène et en ses dérivés alkylés varie avec le rang du charbon (104); notamment la teneur en diméthyl-naphthalène apporte des informations sur la maturité des charbons.

Enfin, les mêmes auteurs ont mis en relation les données de la thermodésorption TD soit avec l'oxydation (106), soit avec l'aptitude à la carbonisation (107) des charbons.

### **1.3. Réalisation expérimentale des analyses de TD-GC/MS**

Les analyses de TD-GC/MS ont été réalisées au département "für Geologie, Geochemie und Lagerstätten des Erdöls und der Kohle" ( Aachen, RFA) par le Dr Püttmann dans les conditions décrites en annexe 9.

Ces analyses ont porté sur les charbons et les macéraux.

### **1.4. Analyse des charbons et des macéraux par TD- GC/MS**

#### **1.4.1. Cas des charbons**

Les chromatogrammes des charbons sont reportés figure 49.

L'analyse qualitative et quantitative des hydrocarbures est donnée tableau 29.

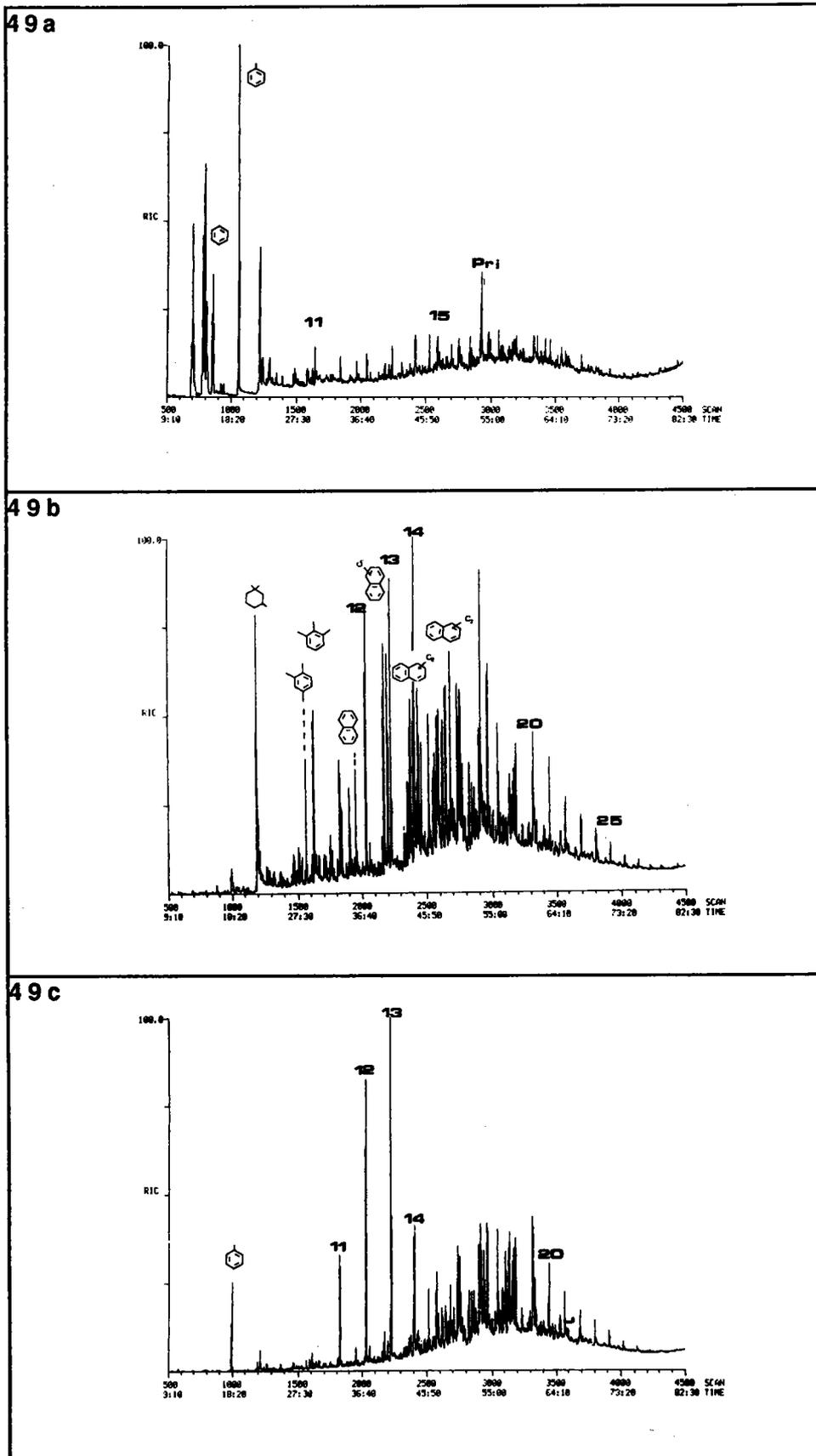


Figure 49. Analyse TD-GC/MS. Chromatogrammes des carbons  
49 a. FC ; 49 b. GC; 49 c. OC

Composés	Echantillons		
	FC	GC	OC
Benzène	1,56	0,42	0,14
Toluène	5,37	0,88	4,04
m-, p- xylène	0,31	0,94	0,26
C3- Benzènes	0,44	10,77	0,74
Naphtalène	0,34	9,68	1,27
2-méthylnaphtalène	0,14	13,16	1,07
1-méthylnaphtalène	0,15	12,18	1,05
C2-naphtalènes	0,68	56,16	6,68
C3-naphtalènes	0,54	48,33	10,38
C4-naphtalènes	0,50	9,21	6,89
Phénanthrène	0,38	12,81	9,42
Anthracène	0,34	2,33	1,02
Méthylphénanthrènes	0,53	13,58	18,86
C2-phénanthrènes	0,46	5,80	8,72
n-nonane	0,12	0,70	0,31
n-décane	0,17	1,05	0,56
n-undécane	0,34	3,42	3,55
n-dodécane	0,22	17,26	21,87
n-tridécane	0,29	20,89	28,47
n-tétradécane	0,35	5,59	4,80
n-pentadécane	0,26	4,88	3,63
n-hexadécane	0,31	4,93	4,01
n-heptadécane	0,21	3,91	3,60
pristane	0,53	4,39	2,17
n-octadécane	0,23	4,38	3,32
phytane	0,13	0,86	0,43
n-nonadécane	0,21	3,95	4,20
n-eicosane	0,21	3,85	3,51
n-heneicosane	0,12	3,20	2,87
n-docosane	0,12	2,95	2,42
n-tricosane	0,08	1,95	1,87
n-tétracosane	0,07	1,66	1,35
Quantité de produits désorbés en mg/kg.10 <sup>3</sup> %	1,56	27,31	15,83

Tableau 29. Analyse par TD-GC/MS des charbons

Malgré les faibles quantités en produits désorbés, des remarques s'imposent à la lecture de ces résultats :

- Le **FC** se caractérise par la prédominance de composés à bas point d'ébullition ( benzène, toluène) et par un rapport pristane/ phytane de 4,1, valeur relativement faible comparée à celles reportées dans la littérature pour les charbons de même rang (**108**). La faible quantité de composés paraffiniques ( $-(CH_2)_n-$  avec  $n$  impair) à longues chaînes, communément observés pour les charbons de bas rang s'ajoute aux commentaires précédents pour traduire que des réactions de craquage catalytique ont dû intervenir, peut être catalysées par la présence importante de matières minérales. Le faible rendement en produits désorbés rend compte qu'à ce stade de la maturation, la proportion en hydrocarbures est minimale (**109**), ce qui peut être relié aux faibles propriétés cokéfiantes de ce charbon.

- L'étude sur le **GC** a conduit principalement au naphthalène et à ses dérivés alkylés. Une distribution similaire a été observée dans le cas de charbons allemands (Ruhr et Saar) (**105**). Le rapport pristane/ phytane est de 5,1.

- L'**OC** présente moins de structures naphthaléniques; ce qui est en désaccord avec son rang . En général, la formation de phénanthrène durant la diagenèse s'accompagne de celle de naphthalène, or dans le cas de l' **OC**, présentant une quantité de phénanthrène généré similaire à celle trouvée dans le cas du **GC**, on observe moins de dérivés du naphthalène. La distribution en composés paraffiniques est similaire à celle du **GC**, de même que le rapport pristane/ phytane (5,0).

**Remarque** : Le pré-traitement des charbons avant l'analyse par **TD-GC/MS** joue un rôle important sur la quantité d'hydrocarbures benzéniques des charbons (temps de broyage, temps de stockage et d'exposition à l'air). De ce fait, la teneur réelle ne peut être obtenue que si l'on analyse des charbons fraîchement collectés. Ainsi, les résultats observés dans notre étude peuvent ne pas être représentatifs des quantités initialement présentes dans les charbons.

#### 1.4.2. Cas des macéraux

les chromatogrammes des macéraux pour les divers charbons sont reportés fig. 50, 51 et 52. Les résultats analytiques figurent tableau 30.

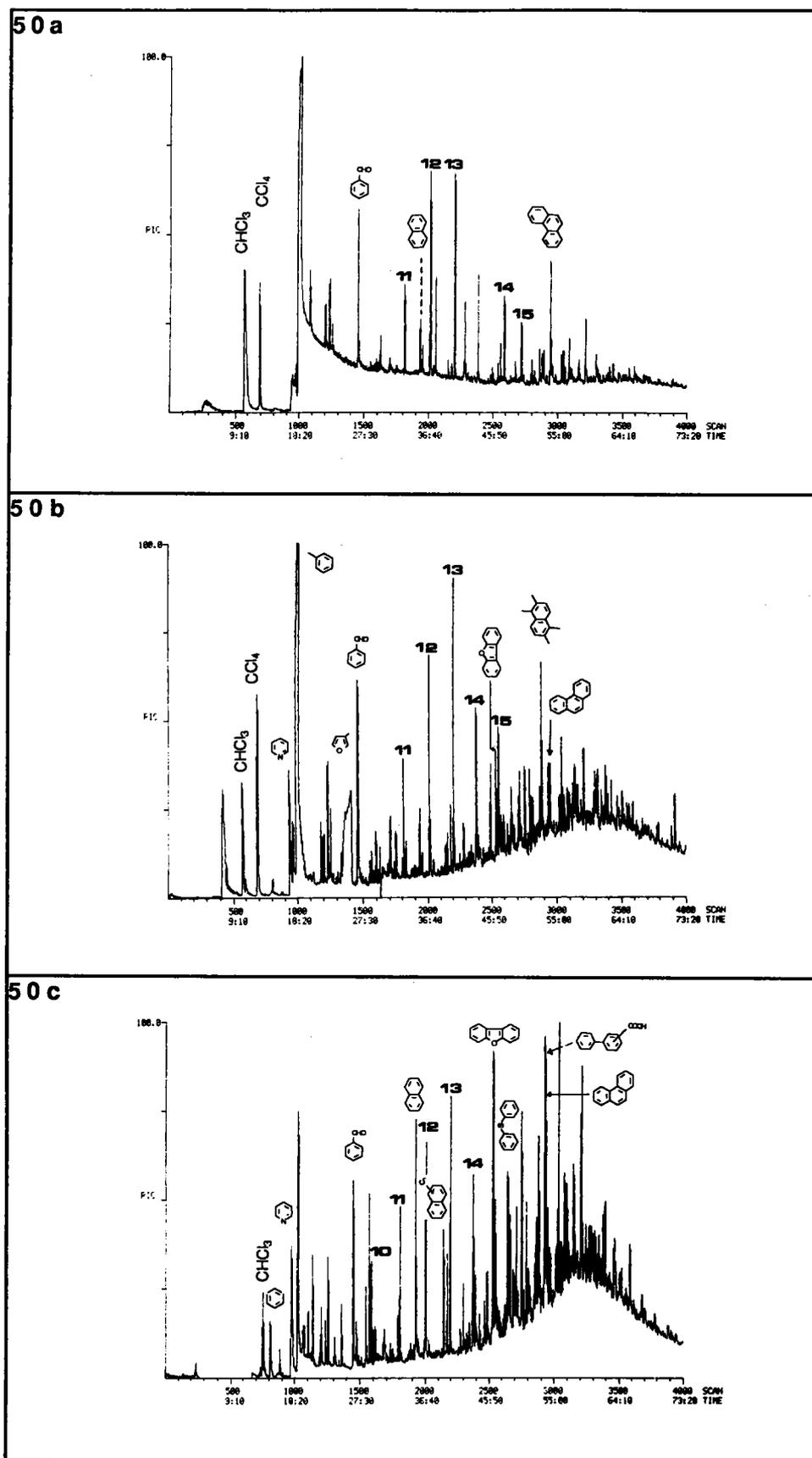


Figure 50. Analyse TD-GC/MS. chromatogrammes des macéraux du FC  
50 a. V-FC; 50 b. E-FC; 50 c. F-FC

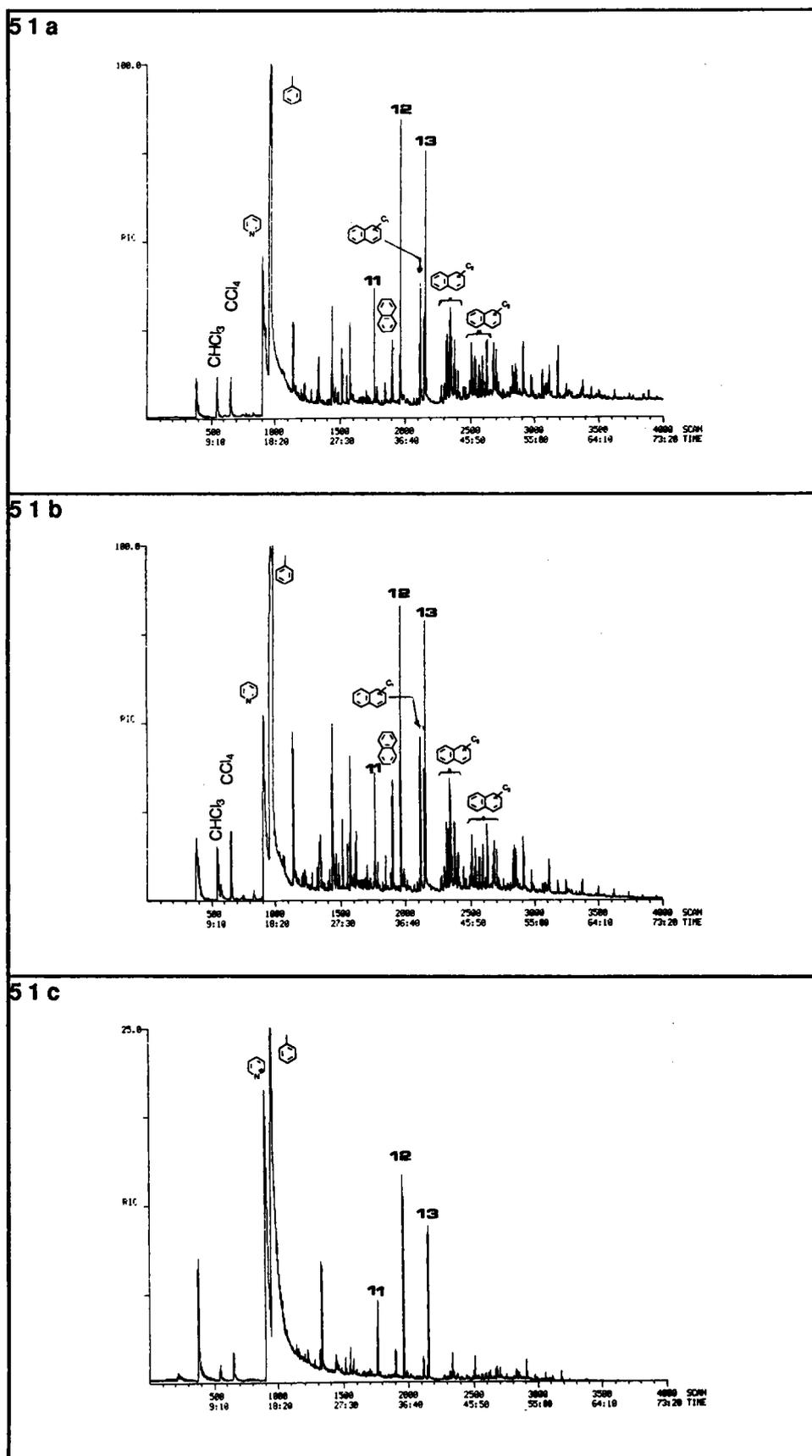


Figure 51. Analyse TD-GC/MS. Chromatogrammes des macéraux du GC  
51 a. V-GC; 51 b. E-GC; 51 c. F-GC

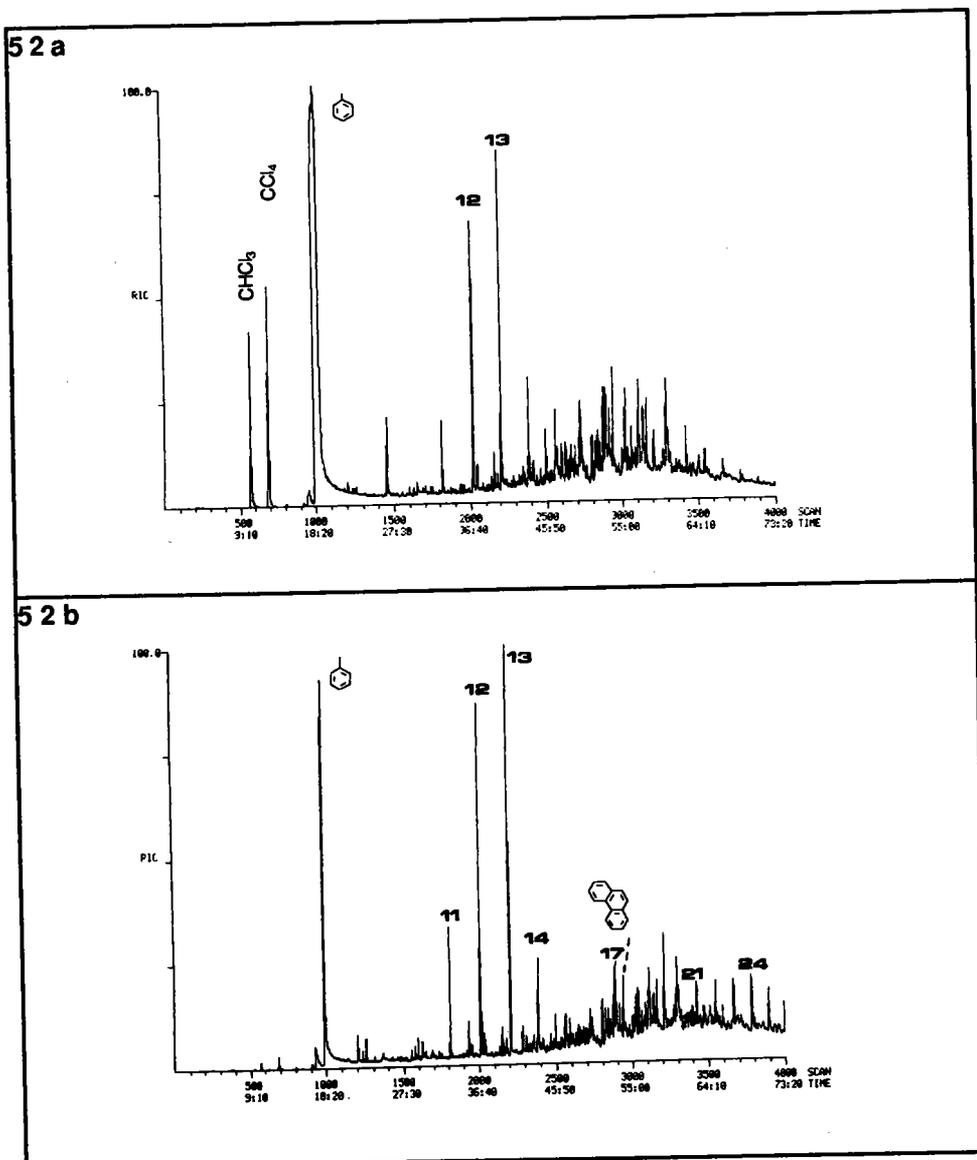


Figure 52. Analyse TD-GC/MS. Chromatogrammes des macéraux de l'OC  
52 a. V-OC; 52 b. F-OC

	FC			GC			OC	
	V-FC	E-FC	F-FC	V-GC	E-GC	F-GC	V-OC	F-OC
Benzène	5,68	56,24	18,99	39,70	34,32	10,52	7,68	0,64
Toluène	159,48	152,12	38,20	326,10	518,09	393,10	218,48	53,38
m-, p- xylène	215,60	91,20	33,50	65,78	102,92	11,73	4,44	1,46
C3-benzènes	66,24	12,12	12,00	88,00	122,05	9,41	0,57	1,37
Naphtalène	24,84	28,80	23,84	73,87	84,97	8,72	0,68	3,76
2-méthylnaphtalène	5,36	0,80	14,17	83,27	84,02	4,39	0,63	2,00
1-méthylnaphtalène	3,60	14,12	11,68	71,31	80,85	2,71	0,86	1,22
C2-naphtalènes	6,64	17,96	16,56	234,13	269,41	5,84	5,82	4,09
C3-naphtalènes	7,36	38,16	15,52	152,23	161,88	6,71	12,77	4,22
C4-naphtalènes	-	24,72	11,48	30,01	44,73	1,47	6,60	-
Phenanthrène	36,12	24,12	19,10	62,70	53,51	4,60	10,00	5,85
Anthracène	3,72	26,04	3,50	11,57	6,77	0,70	-	-
Méthylphénanthrène	3,52	35,52	5,01	39,58	31,63	1,46	15,96	10,22
C2-phénanthrène	0,96	30,56	3,70	21,92	16,12	0,64	9,25	8,05
n-nonane	1,40	52,28	4,73	-	-	-	0,49	0,32
n-décane	2,16	5,28	6,12	35,22	14,05	2,50	0,65	0,92
n-undécane	12,40	18,28	15,94	54,74	61,59	5,23	4,24	4,88
n-dodécane	48,48	47,20	21,11	132,36	132,51	14,68	12,29	30,24
n-tridécane	54,80	64,52	25,88	113,44	130,20	12,83	21,86	37,69
n-tétradécane	18,72	31,48	17,48	16,22	30,24	3,31	4,75	4,30
n-pentadécane	5,16	13,44	14,82	14,28	15,92	2,36	3,60	2,53
n-hexadécane	8,48	11,84	15,19	13,22	14,54	1,73	4,42	2,54
n-heptadécane	3,72	6,88	5,53	10,38	10,22	0,91	5,04	2,08
pristane	4,16	8,88	18,64	8,78	14,99	0,96	0,65	1,79
n-octadécane	5,44	8,84	5,14	8,86	8,33	0,79	4,12	2,13
phytane	5,68	10,24	25,65	3,86	6,17	0,65	0,82	0,80
n-nonadécane	2,68	4,84	18,19	5,99	7,67	0,50	3,54	2,14
n-eicosane	6,04	6,16	5,20	5,23	5,96	0,29	3,19	3,29
n-heneicosane	2,68	4,56	9,89	5,62	5,59	0,22	2,19	2,25
n-docosane	2,68	3,76	3,19	4,37	3,86	0,15	1,66	2,66
n-tricosane	-	7,28	-	-	2,99	-	0,86	2,56
n-tétracosane	-	3,00	-	-	2,46	-	0,50	3,44
Quantités de produits désorbés (mg/ Kg) .10 <sup>3</sup> %	27,68	54,96	33,72	121,31	130,12	12,86	13,74	14,60

Tableau 30. Analyse TD-GC/MS des macéraux

L' examen des figures 50, 51 et 52 montre que quel que soit l'échantillon analysé, une quantité importante de toluène mais également de pyridine est observée. De plus, certains composés contiennent des composés organiques halogénés à bas point d'ébullition, tels que le trichlorométhane ( $\text{CHCl}_3$ ) ou le tétrachlorométhane ( $\text{CCl}_4$ ). Lors de la séparation des macéraux par le mélange toluène- $\text{CCl}_4$ , il y a eu contamination des échantillons d'une part, par les composés présents dans le toluène (BTX et pyridine) et d'autre part, par les dérivés halogénés polluant le  $\text{CCl}_4$ . De ce fait, lors de l'estimation quantitative, les composés suivants n'ont pas été pris en compte, pour l'étude des macéraux : benzène, toluène , xylène ( méta et para) et les dérivés du benzène (C3-benzène).

Les quantités désorbées pour les charbons et les macéraux sont reportées figure 53. Celles-ci sont très faibles (comprises entre 0,001 et 0,13 %), ce qui indique qu'une faible part des échantillons peut être extraite par thermodésorption. Dans le cas du FC et du GC, les quantités en produits désorbés pour les macéraux vitrinite et exinite sont supérieures à celles observées pour les charbons. Une interprétation possible de ces résultats est qu'il y aurait interaction entre ces macéraux au sein du charbon.

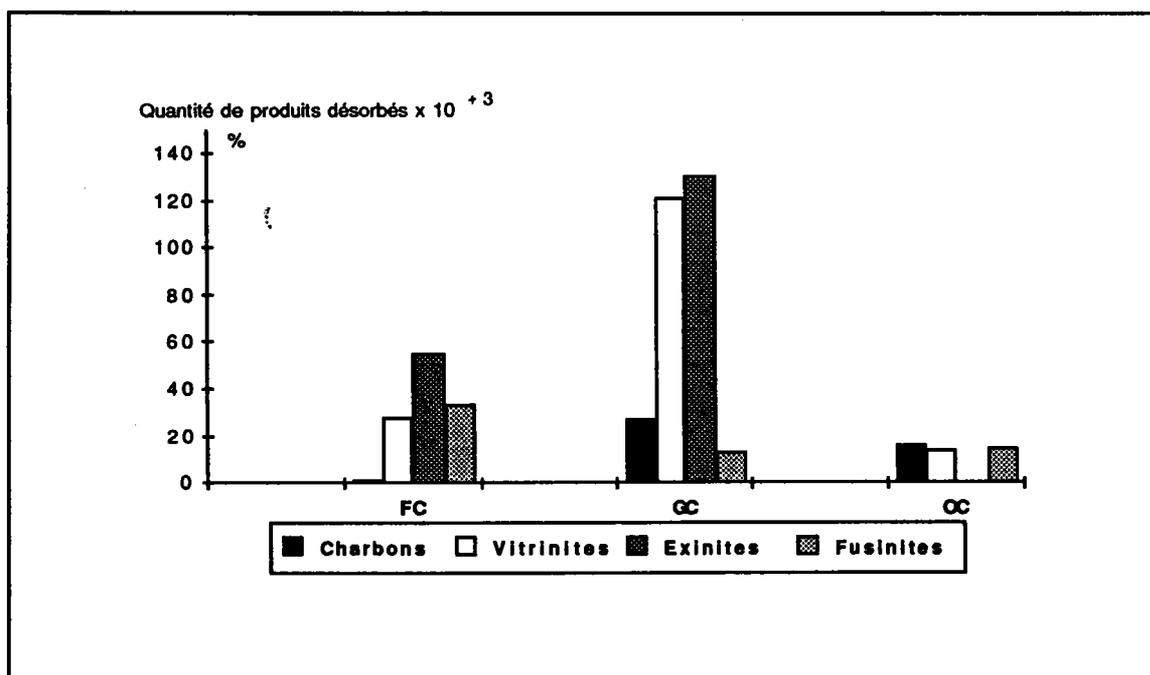


Figure 53. Analyse par TD-GC/MS. quantités de produits désorbés (%) des charbons et des macéraux

Afin de comparer les divers macéraux, nous avons reporté figure 54, la distribution en composés aromatiques présentant 2 noyaux ou plus et en paraffines pour chaque composé.

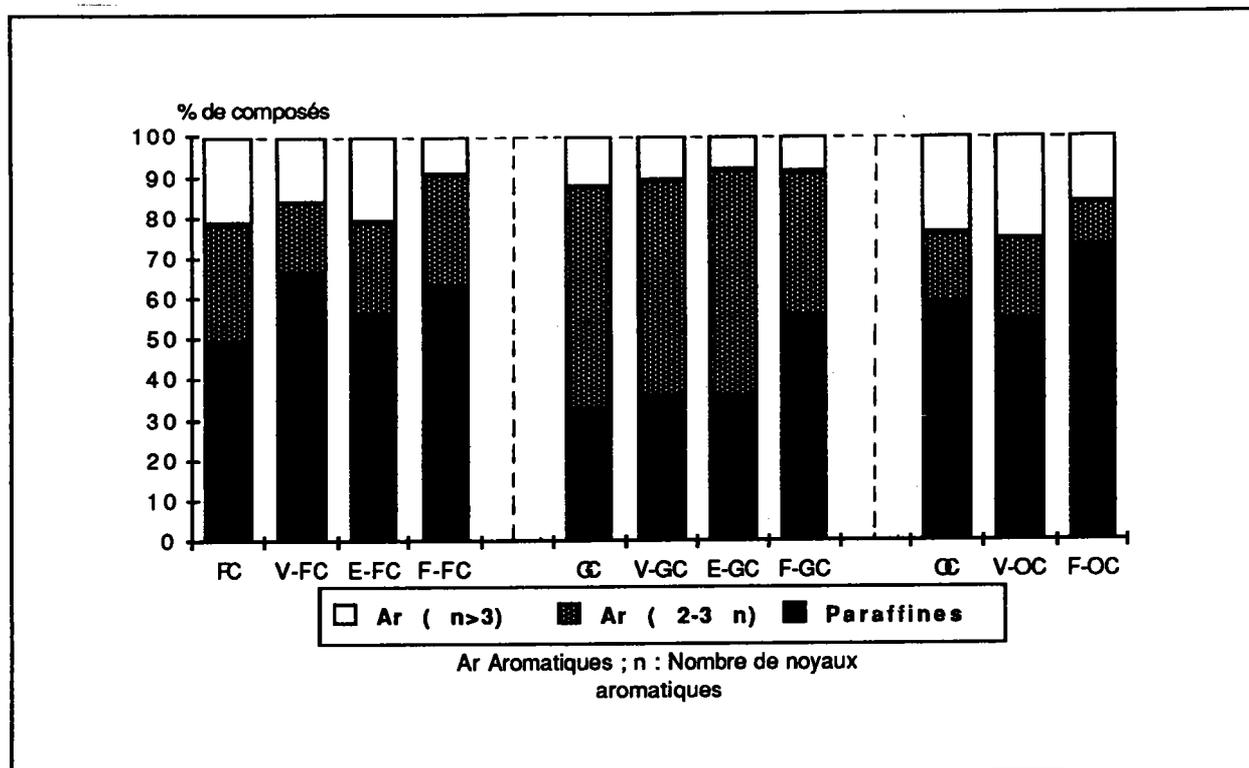


Figure 54. Analyse par TD-GC/MS. Détermination quantitative des composés paraffiniques et aromatiques des charbons et des macéraux

Ces résultats ainsi que l'examen des chromatogrammes permettent de montrer :

- Dans le cas du FC, les distributions sont similaires et ne permettent pas de différencier ses macéraux.

Pour la vitrinite, on a observé par GC/MS, la présence de benzaldéhyde résultant d'une dégradation à l'air, ainsi qu'une faible teneur en dérivés alkylés du naphthalène et du phénanthrène.

L'exinite présente une teneur en hydrocarbures alkylés plus élevée notamment en ce qui concerne les dérivés du naphthalène et du phénanthrène, ce qui est en accord avec son caractère aliphatique.

Il est surprenant de constater que la fusinite donne plus de substances désorbées que la vitrinite. La figure 50 c montre la présence de composés tels que le benzofuranne ou l'acide carboxylique dérivé du biphenyle, traduisant une dégradation à l'air de ce composé.

- Dans le cas du **GC**, les teneurs relatives en aromatiques par rapport aux paraffines sont similaires pour le **charbon**, sa **vitrite** et son **exinite**: on observe la prédominance des structures aromatiques à 3 noyaux au plus (figure 54). Cette similarité résulterait de l'"**homogénéisation**" (répartition des structures au sein du charbon) des hydrocarbures observée pour des charbons de haut rang (**110**) (commençante pour le **GC**). Néanmoins, la quantité de produits désorbés varie de façon significative, résultant probablement de la différence de porosité entre ces échantillons.

- Dans le cas de l'**OC**, le **charbon** et sa **vitrite** présentent des teneurs en paraffines et aromatiques similaires. Il est à noter la proportion plus élevée (par rapport au **GC**) des structures aromatiques condensées à 2-3 noyaux. La **fusinite** se différencie de la **vitrite** par la présence de composés saturés à plus haut poids moléculaire. L'examen de la figure 53 montre que la proportion en produits désorbés est similaire pour ce charbon et ses macéraux.

### 1.5. conclusion

L'interprétation des résultats de la **TD-GC/MS** est limitée par les faibles rendements en produits désorbés. De plus, il serait nécessaire de connaître l'"historique des échantillons" afin d'exploiter les résultats. Des facteurs tels que l'exposition à l'air, la contamination par des solvants influent sur les quantités désorbées et la nature des composés obtenus.

On peut noter néanmoins que dans le cas du **FC** présentant une forte teneur en cendres, des réactions de craquage catalysées par les matières minérales seraient observées. Le **GC** et ses macéraux se différencient par une teneur en produits désorbés plus importante et une "**homogénéisation**" des hydrocarbures au sein des divers macéraux, celle-ci étant observée également pour l'**OC**.

Il ressort également de cette étude qu'un facteur prépondérant et non considéré ici est la **porosité** des échantillons. Ce facteur pourrait être particulièrement important dans le cas des **fusinites**.

L'analyse par **TD-GC/MS** sur les extraits et les résidus d'extraction à la **NMP** a permis de montrer que :

- Dans le cas des **extraits**, les colonnes chromatographiques ont été saturées vu l'importance des quantités désorbées;

- Par contre pour les **résidus**, aucune substance désorbée a été détectée.

## **2. ANALYSE PAR PYROLYSE COUPLEE A LA SPECTROMETRIE DE MASSE PAR IONISATION DE CHAMP Py-FIMS**

### **2.1. Introduction**

L'analyse par pyrolyse couplée à la spectrométrie de masse par ionisation de champ **Py-FIMS** a été envisagée afin de compléter les résultats obtenus par **TD-GC/MS**. L'avantage de ce couplage direct (pyrolyse-spectromètre de masse) (**111-113**) résulte dans le fait que la dégradation thermique et l'analyse des composés volatilés sont réalisées en simultanément, ce qui permet de minimiser, voire d'éviter les réactions secondaires de repolymérisation et les processus de décomposition. Concernant la spectrométrie de masse par ionisation de champ **FIMS**, celle-ci présente l'avantage d'obtenir exclusivement les ions moléculaires des composés ayant des poids allant jusqu'à 1000, la fragmentation étant négligeable (**112**).

Cette technique de pointe a été appliquée afin :

- d'analyser les extraits NMP des divers charbons ( **FCM, FC, GC et OC**);
- d'étudier, en prenant pour exemple le **GC**, la contribution des macéraux à l'extrait NMP du charbon. Dans ce but, les extraits NMP de la vitrinite **V-GC**, de l'exinite **E-GC** et de la fusinite **F-GC** ont été examinés.

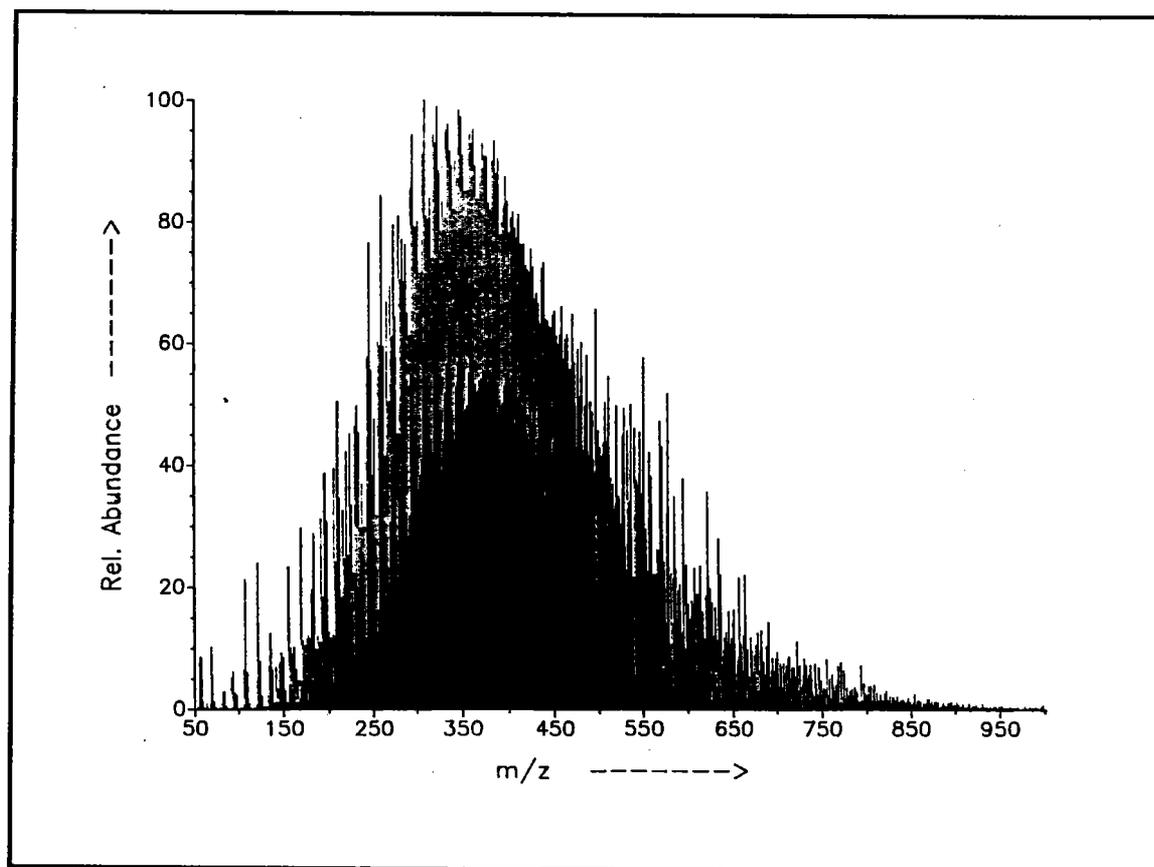
### **2.2. Etude bibliographique. Application de la Py-FIMS à l'analyse des charbons et de ses dérivés**

De nombreuses études utilisant le couplage de la pyrolyse aux techniques de spectrométrie de masse **MS** ( **MS** par ionisation de champ : **FIMS**, **MS** par désorption de champ : **FDMS**...) ont été réalisées notamment sur des charbons et des produits d'extraction (**114-118**), des produits d'hydrogénation (**119-121**) et de liquéfaction (**122, 123**). Des travaux sur l'étude de la pyrolyse ont été entrepris par **Schulten** et coll. (**124**) par utilisation de la spectrométrie de masse haute résolution afin d'expliquer le comportement thermique et les mécanismes de dégradation des charbons en vue de l'élaboration d'un modèle pour la pyrolyse.

Afin de compléter cette étude bibliographique, nous nous sommes focalisés sur les travaux de **Schulten** et coll. (**118**) relatifs à l'étude de quatre charbons bitumineux chinois (% de carbone compris entre 82,6 et 89,6) et de l'extrait à la diméthylformamide **DMFA** ( extraction Soxhlet durant 24 heures) du charbon de bas rang **A** (%C de 82,6) pour lequel un rendement d'extraction ( en poids, sur la base sec et sans cendres) de 30 a été obtenu. Nous

avons détaillé ces résultats, compte-tenu de l'intérêt de cette publication dans le cadre de notre étude.

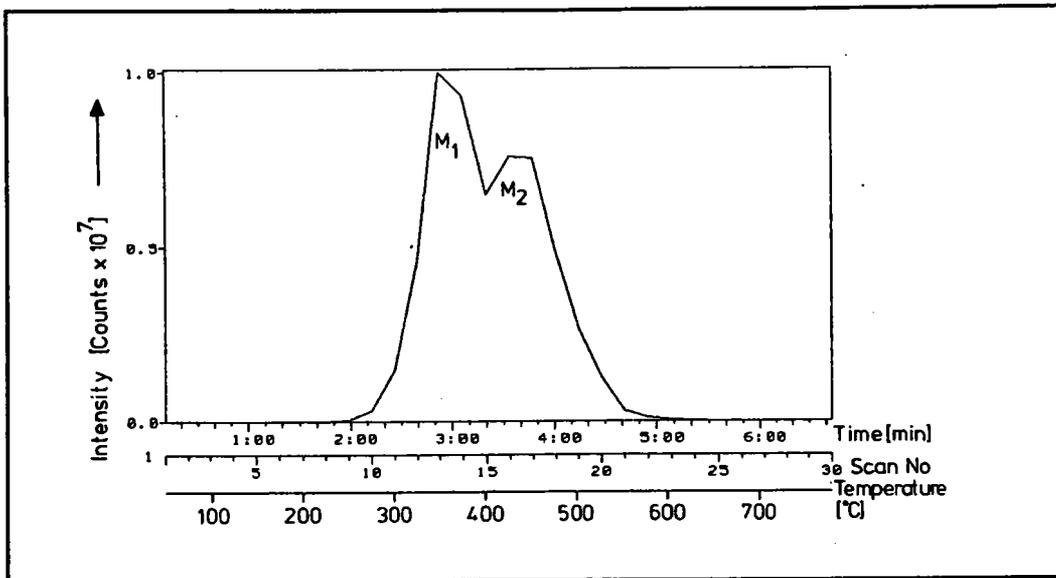
La première partie de ce travail a concerné l'analyse des divers charbons par Py-FIMS afin de les différencier. A titre d'exemple, le spectre du charbon A réalisé en pyrolysant l'échantillon de 50°C à 750°C en 6 minutes est représenté figure 55.



**Figure 55.** Analyse par Py-FIMS. Spectre de masse du charbon A

L'examen de ce spectre montre que des ions moléculaires ayant des masses  $m/z$  comprises entre 50 et 900 sont obtenus, toutes les masses étant représentées et correspondant aux divers isomères compatibles ( l'identification par masse ne peut être obtenue que par l'utilisation de la MS haute résolution (124)). L'application au charbon de haut rang ( % C 89,6) a montré que le spectre était beaucoup moins complexe ( $m/z$  comprises entre 50 et 450) et que seulement 200 masses étaient représentées. Ceci traduit directement la **différence de composition chimique pour des charbons de rang différent.**

Afin de compléter cette étude, l'enregistrement du thermogramme, traduisant l'intensité totale des ions ( TIC mesurée à l'entrée du spectromètre) et représentant la somme de tous les ions collectés pour chaque scan, a été réalisé ( cf figure 56: cas du charbon A).



**Figure 56.** Analyse par Py-FIMS. Thermogramme du charbon A ( intensité des ions en fonction du nombre de scans, du temps de chauffe et de la température)

Celui-ci présente deux maxima: le premier M1 à 340°C, le second M2 a 435°C. La comparaison des résultats obtenus pour les divers charbons a montré que la température M1 augmente avec la teneur en matières volatiles (MV), alors que celle de M2 croît avec le rapport H/C.

La deuxième partie de ce travail avait pour but de caractériser les phases " macromoléculaire et moléculaire" du charbon A. A ce titre, le spectre de masse obtenu figure 55 a été fractionné, suite à l'examen du thermogramme suivant les zones :

- zone 1. 1-7 scans : cette zone n'a pas été prise en compte du fait de l'absence totale de volatilisation;
- zone 2. 8-12 scans ( T : 230-340 °C) qui correspond au maximum M1;
- zone 3. 17-23 scans ( T : 450-750°C).

Les spectres de masse fractionnés sont reportés figure 57.

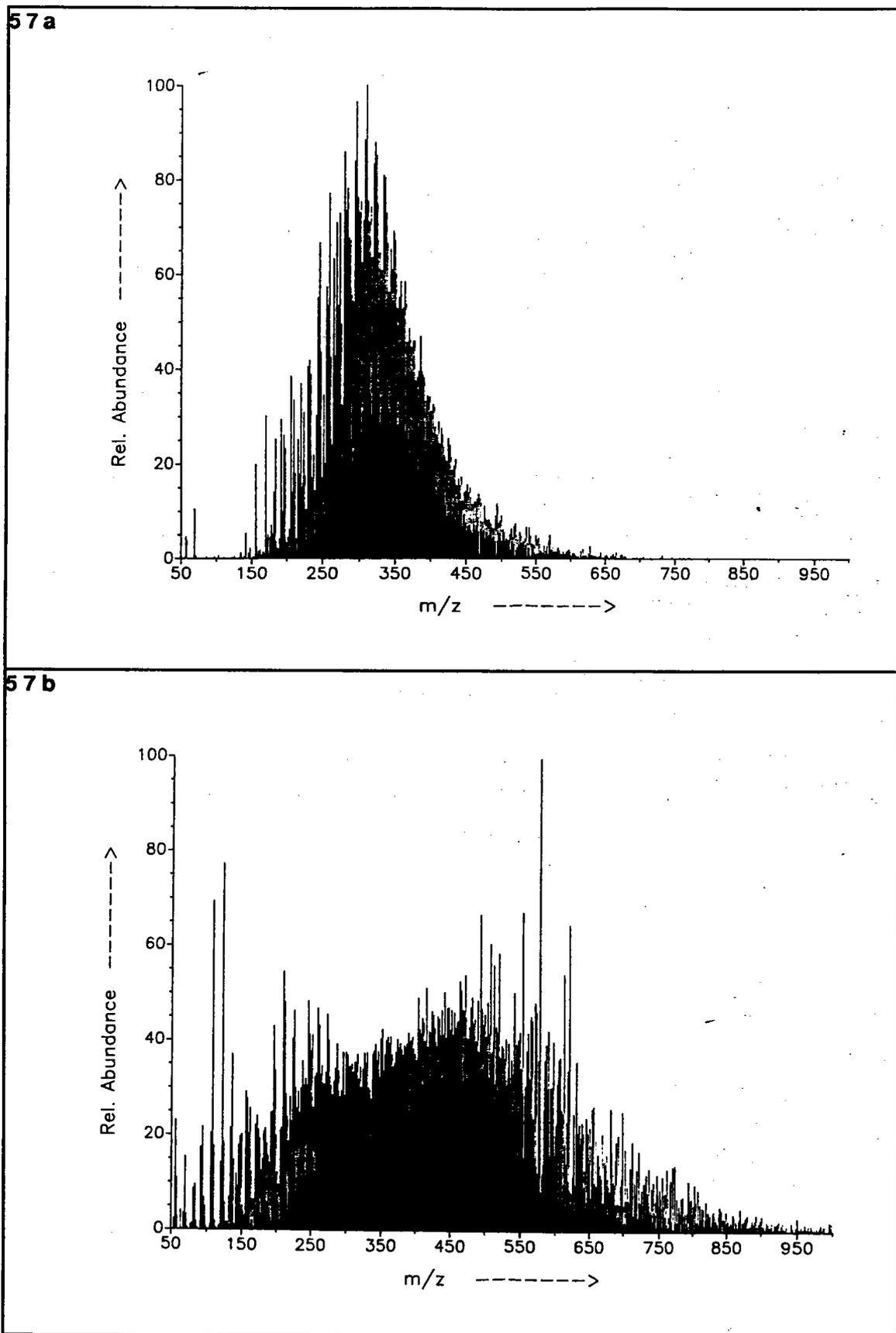


Figure 57. Analyse par Py-FIMS. Spectres de masse fractionnés du charbon A

57a. zone 2 : scans 8-12

57b. zone 3 : scans 17-23

Le premier spectre ( figure 57a) correspond aux ions moléculaires des composés du charbon qui sont susceptibles d'être vaporisés sans réaction de pyrolyse ( $m/z$  entre 150 et 650). Les composés majoritaires se situent dans la gamme 250-370; ceux-ci représentent les **composés volatils de la phase moléculaire**. Néanmoins, certains d'entre eux piégés dans les pores du réseau macromoléculaire, nécessitent un apport énergétique supplémentaire pour pouvoir diffuser à l'extérieur du réseau macromoléculaire. Ainsi, les composés constituant la partie restante des molécules piégées peuvent être volatilisés par chauffage du charbon à 450°C, température correspondant au deuxième maximum du thermogramme.

Pour cette raison, et afin d'obtenir un spectre caractéristique du **réseau macromoléculaire** exempt de composés provenant de la phase moléculaire, les scans de 12 à 16 n'ont pas été pris en compte, le réseau étant caractérisé par les scans de 17 à 23 ( figure 57b). L'analyse du spectre montre que celui-ci provient des ions moléculaires obtenus par pyrolyse du réseau macromoléculaire du charbon ( T comprise entre 425 et 750°C). On obtient alors une répartition en masse entre 50 et 1000.

Afin de confirmer ces résultats, l'analyse par Py-FIMS de l'extrait à la DMFA du charbon A a été réalisée ( figure 58).

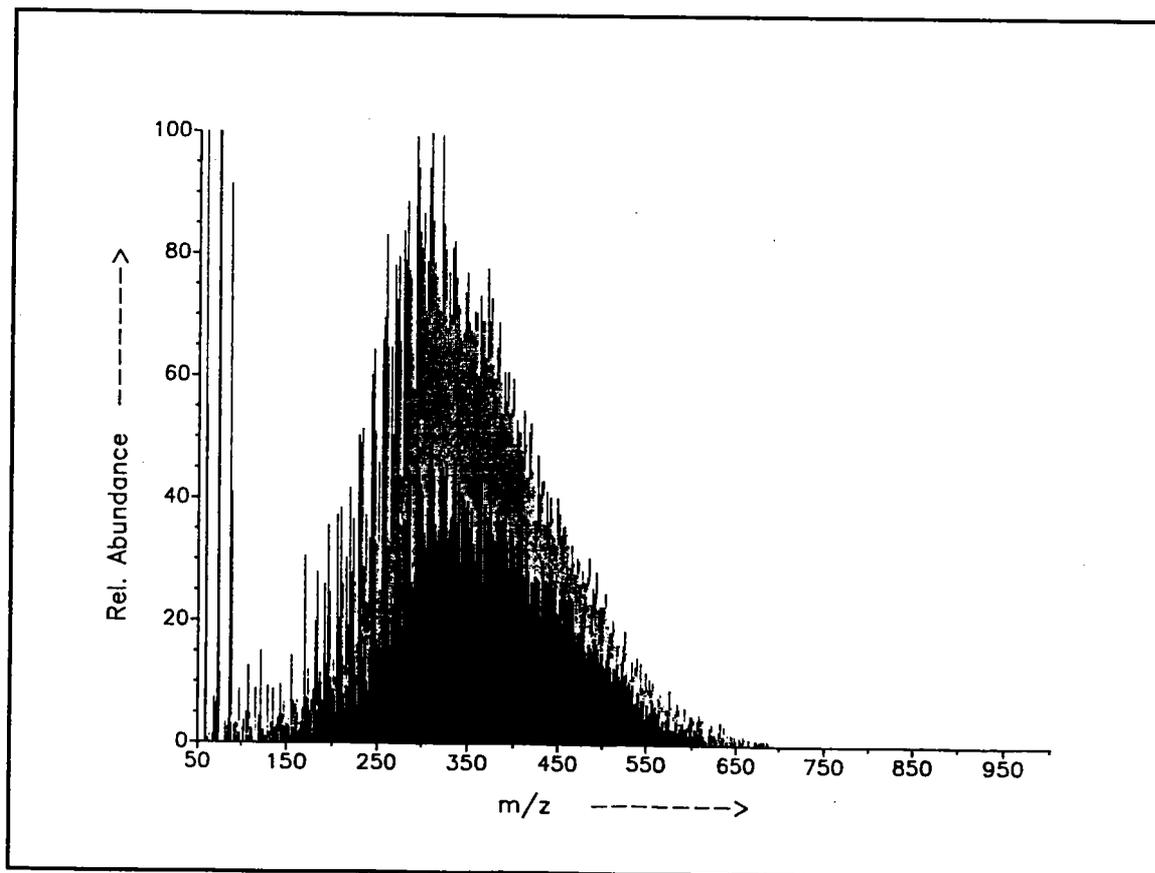


Figure 58. Analyse par Py-FIMS. Spectre de masse de l'extrait à la DMFA du charbon A

Une distribution en masse allant jusqu'à 750 est obtenue (abondance relative maximale pour des masses  $m/z$  comprises entre 250 et 400). Il est regrettable que le thermogramme de cet extrait n'ait pas été enregistré par les auteurs (118).

La comparaison de la figure 57b (correspondant à la **pyrolyse du réseau macromoléculaire**) et la figure 58 (**phase extractible**) montre une différence fondamentale de répartition en masse. Les auteurs ont interprété ces résultats en se basant sur l'origine géochimique des composantes "macromoléculaire (insoluble) et moléculaire (soluble)" du charbon. Ils en ont déduit que les différences observées résultaient du **caractère polymérique du réseau macromoléculaire**.

### **2.3. Réalisation expérimentale des analyses par Py-FIMS**

Les analyses de **Py-FIMS** ont été réalisées au département " of Trace Analysis, Fachhochschule Fresenius" (Wiesbaden, RFA) dans le laboratoire du Professeur **Schulten** dans les conditions décrites en annexe 10.

La technique de **Py-FIMS** a été appliquée d'une part, aux extraits NMP des charbons et d'autre part, aux extraits NMP des macéraux du GC.

### **2.4. Analyse de nos échantillons par Py-FIMS**

#### **2.4.1. Cas des extraits NMP**

Les spectres de masse des divers extraits NMP ainsi que les thermogrammes sont reportés respectivement figures 59 et 60.

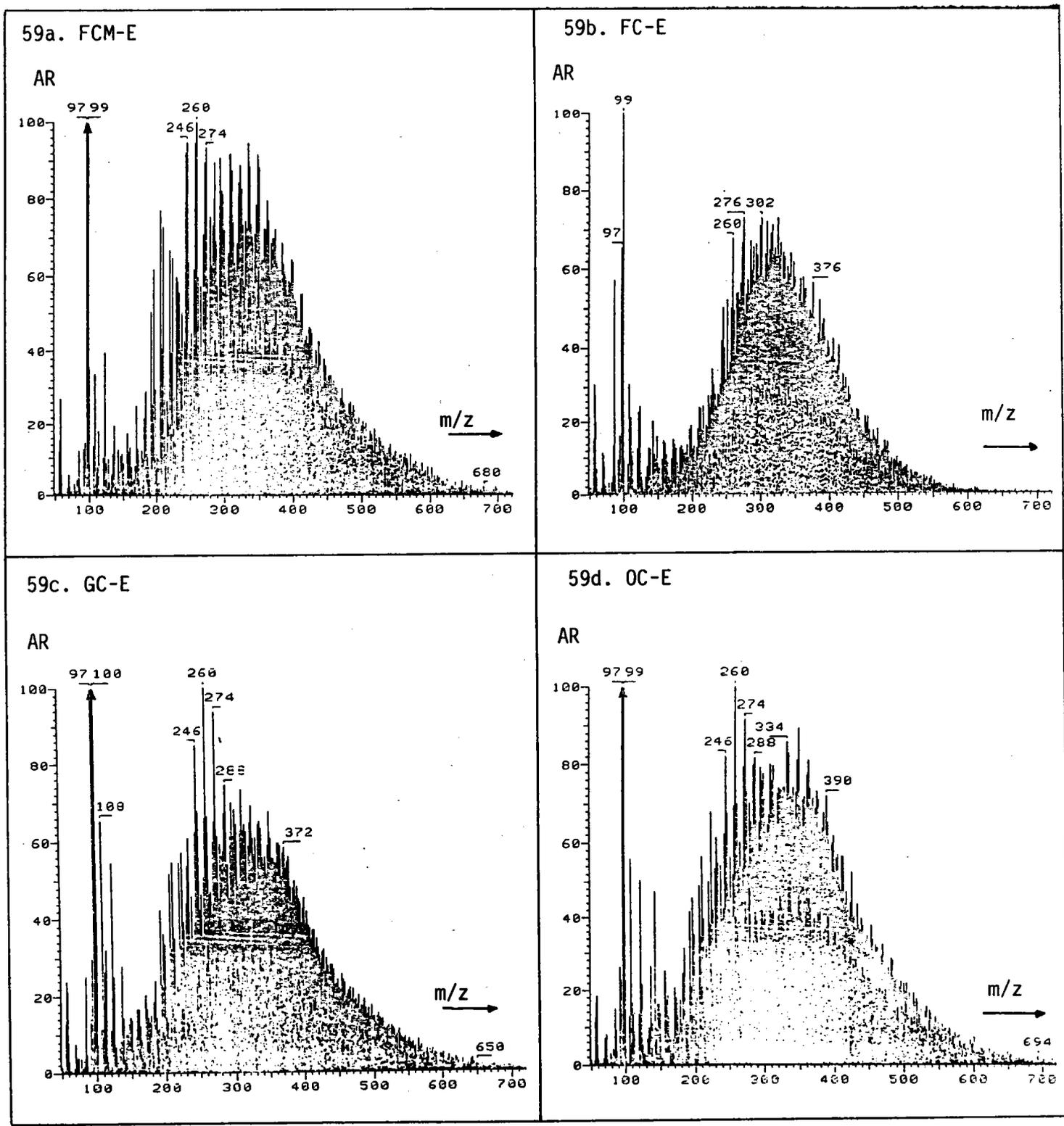
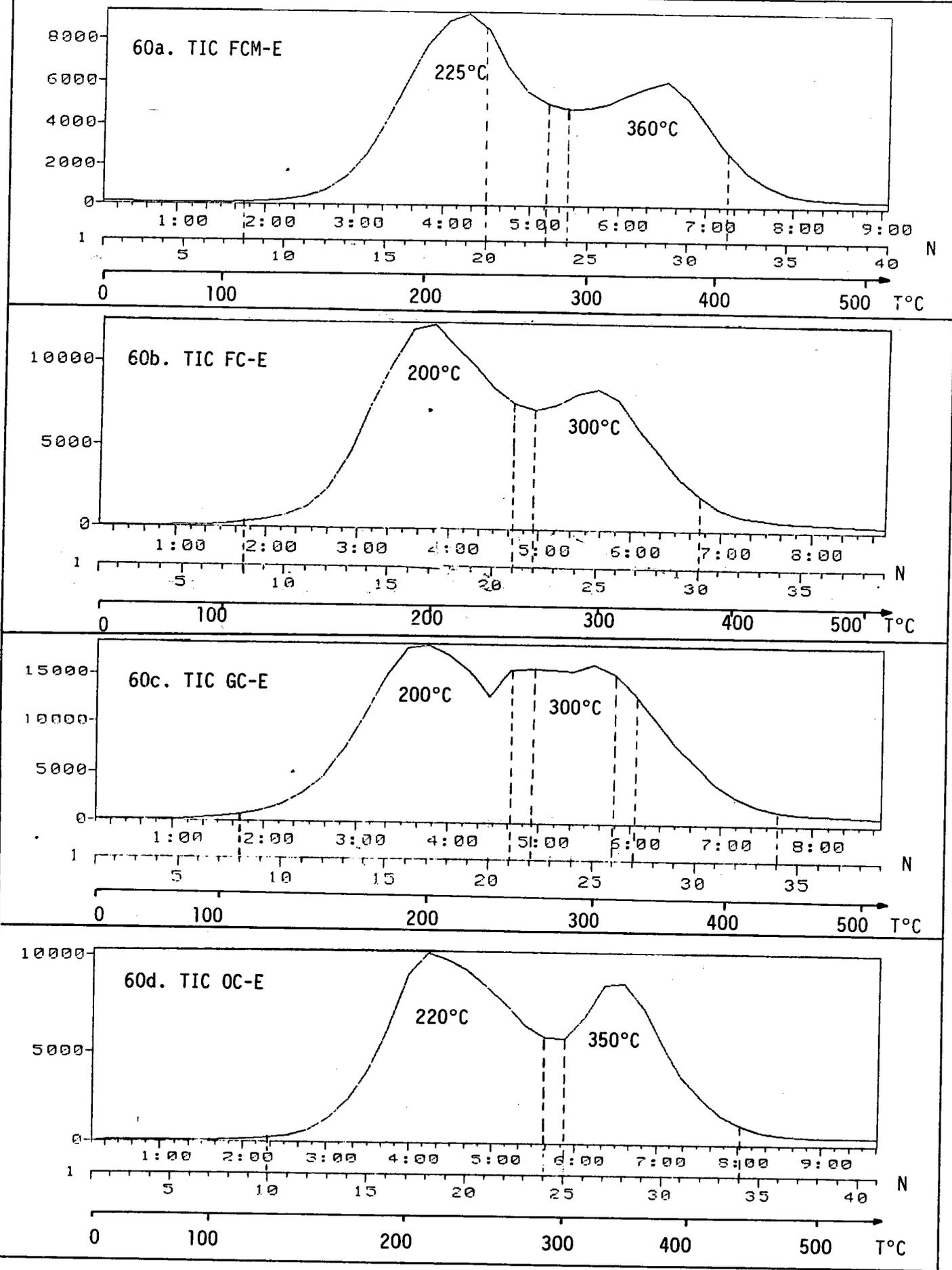


Figure 59. Analyse par Py-FIMS. Spectres de masse des extraits NMP (abondance relative AR = f(m/z))

59a. FCM-E; 59b. FC-E; 59c. GC-E; 59d. OC-E



**Figure 60.** Analyse par Py-FIMS. Thermogrammes des extraits NMP (TIC en fonction du nombre de scans N et de la température T°C)  
60a. FCM-E; 60b. FC-E; 60c. GC-E; 60d. OC-E

L'analyse des spectres de masse ( figure 59) montre que les distributions en masse sont similaires pour les quatre échantillons (  $m/z$  compris entre 50 et 700 (600 dans le cas du FCM-E)), toutes les masses étant représentées. Le maximum est atteint pour des valeurs de  $m/z$  de 250 à 350 ( structures à 5-8 cycles). Ces résultats confirment ceux de **Schulten** et coll. ( cf p. 139 ;118).

les thermogrammes présentent deux maxima M1 et M2. Les températures des maxima sont les suivantes :

<b>FCM</b>	M1 : 225 °C	M2 : 360 °C
<b>FC</b>	M1 : 200 °C	M2 : 300 °C
<b>GC</b>	M1 : 200 °C	M2 : 300 °C
<b>OC</b>	M1 : 220 °C	M2 : 350 °C

Afin de différencier les divers échantillons, les spectres ont été fractionnés en zones , suite à l'examen des thermogrammes :

<b>FCM</b>	zone 1 : scans 8-20	zone 1' : scans 20-23	zone 2 : scans 24-32
<b>FC</b>	zone 1 : scans 8-21		zone 2 : scans 22-30
<b>GC</b>	zone 1 : scans 8-21	zone 1' : scans 22-26	zone 2 : scans 27-34
<b>OC</b>	zone 1 : scans 10-24		zone 2 : scans 25-34

La zone 1 (excepté pour le FCM-E : 1+ 1') correspond au maximum M1, la zone 2 (excepté pour le GC-E : 1'+2) au maximum M2

Les spectres fractionnés des extraits NMP sont reportés figures 61 à 64.

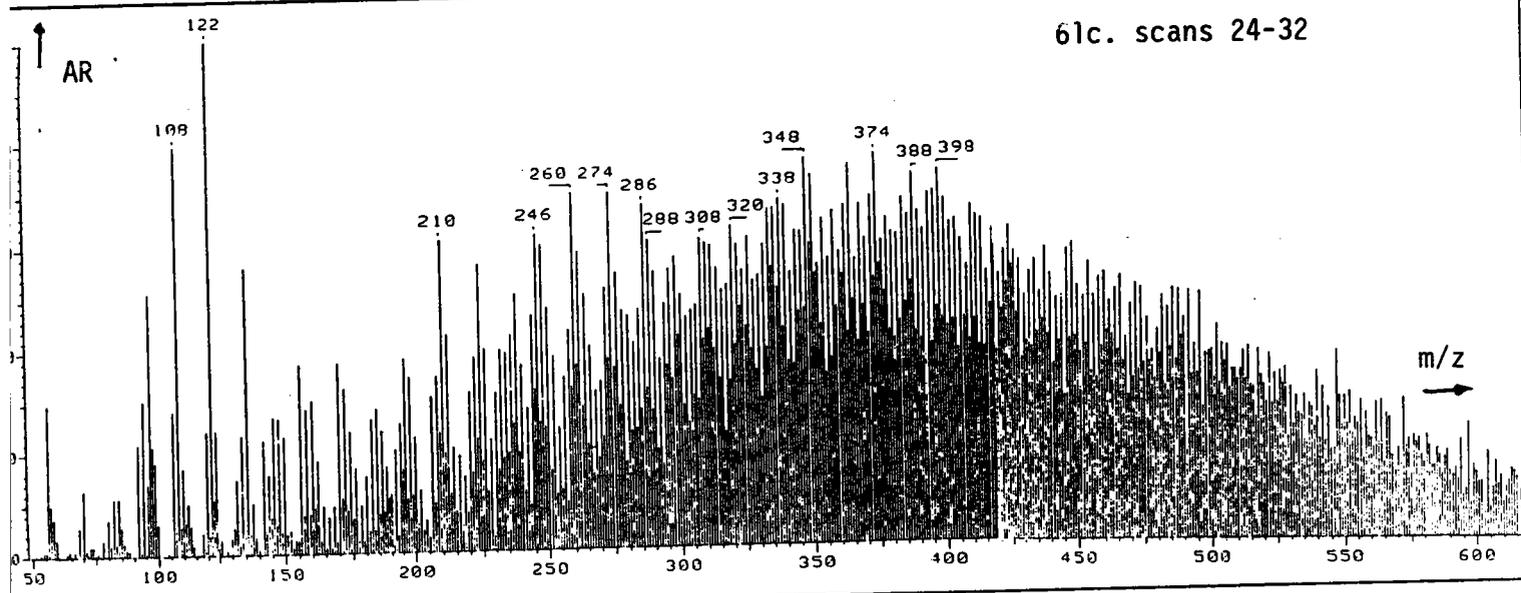
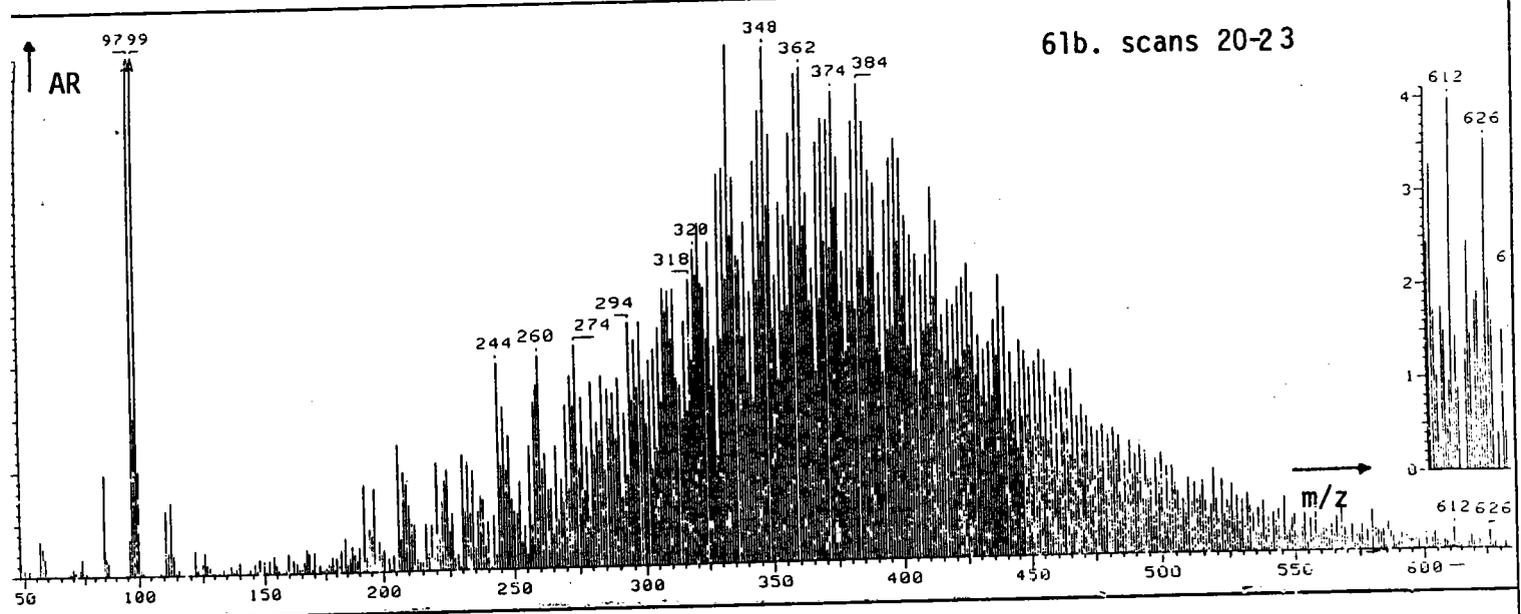
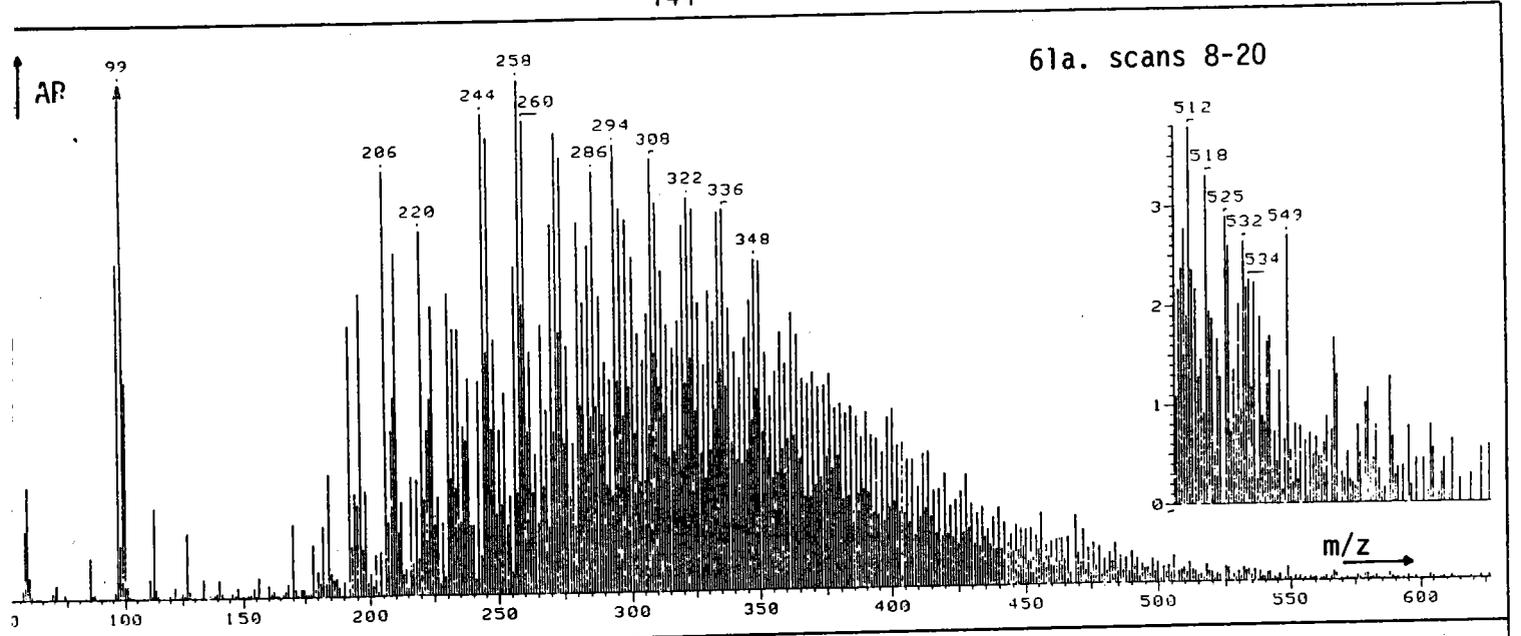


Figure 61. Analyse par Py--FIMS. Spectres de masse fractionnés du FCM-E (AR =  $f(m/z)$ )

61a. zone 1; 61b. zone 1'; 61c. zone 2

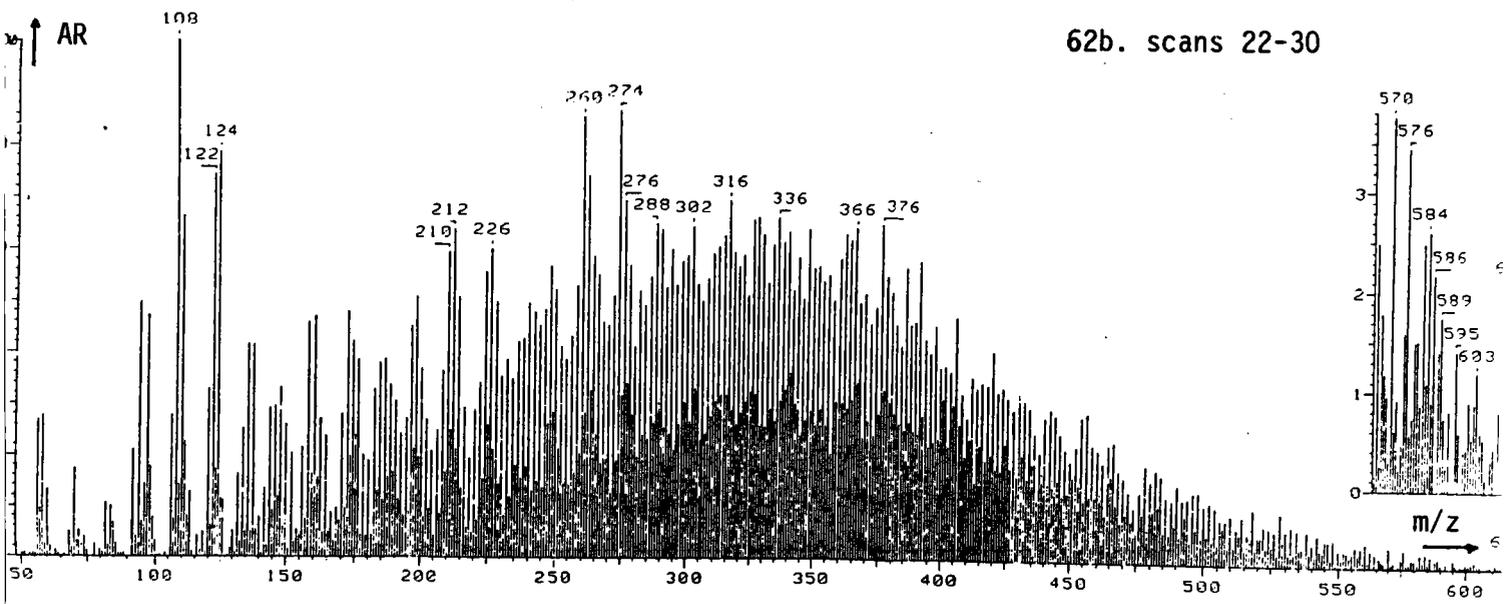
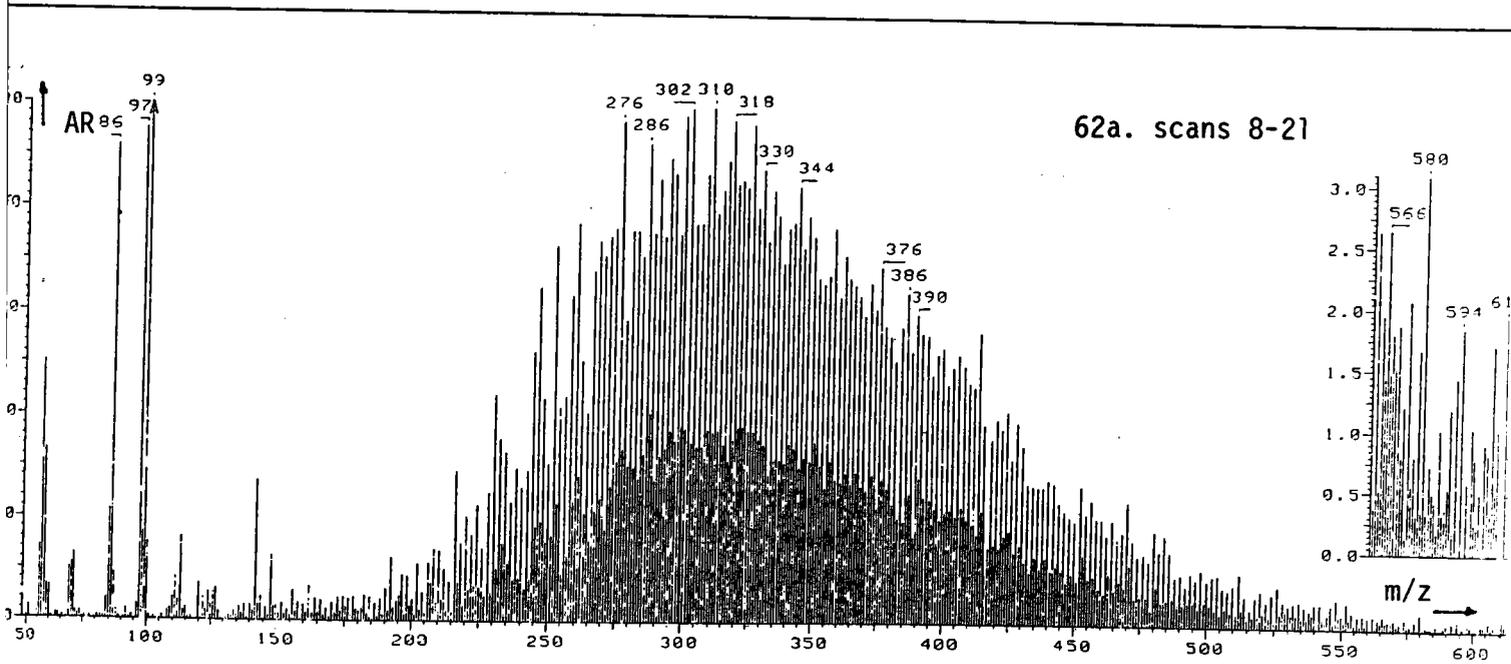


Figure 62. Analyse par Py-FIMS. Spectres de masse fractionnés du FC-E (AR = f(m/z))  
61a. zone 1; 61b. zone 2

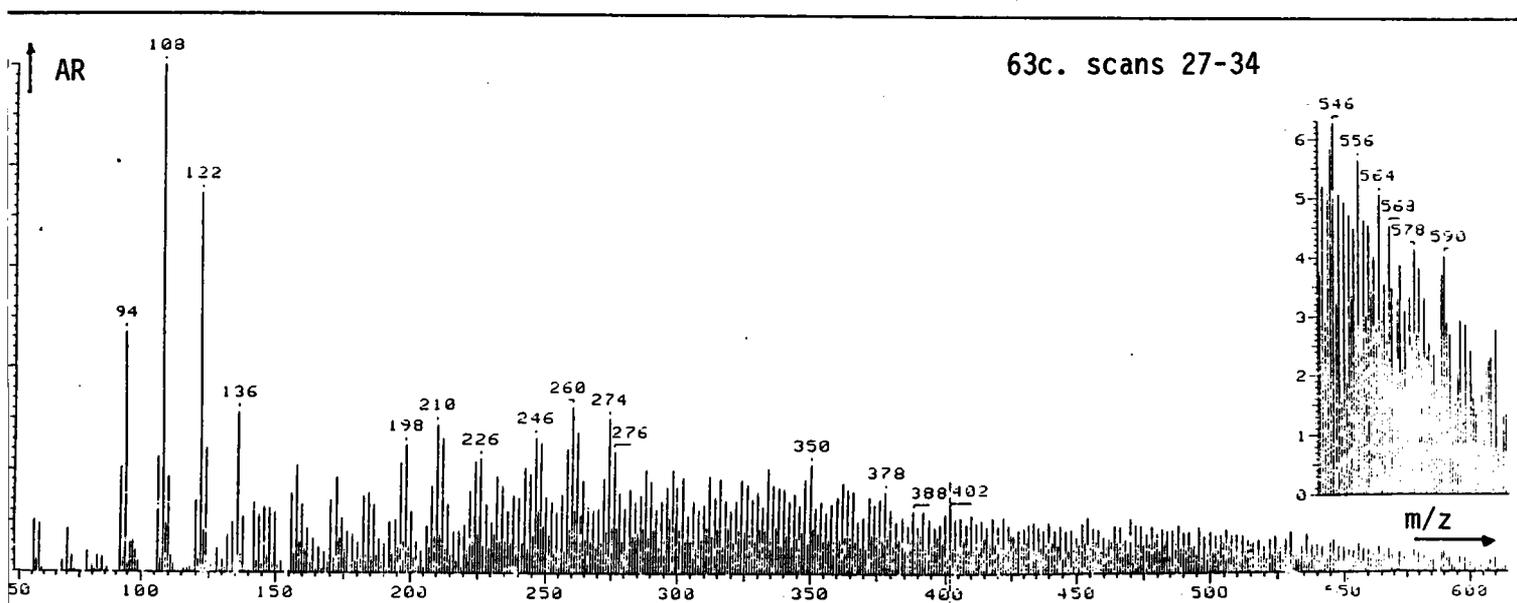
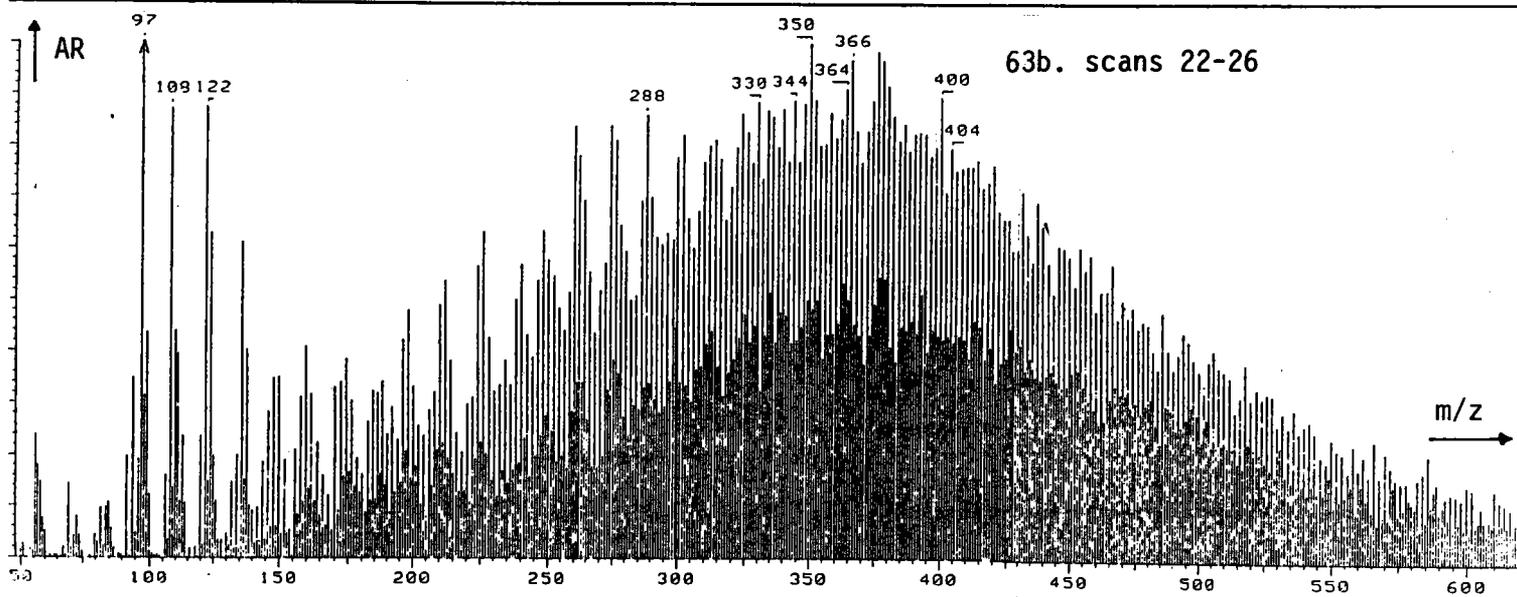
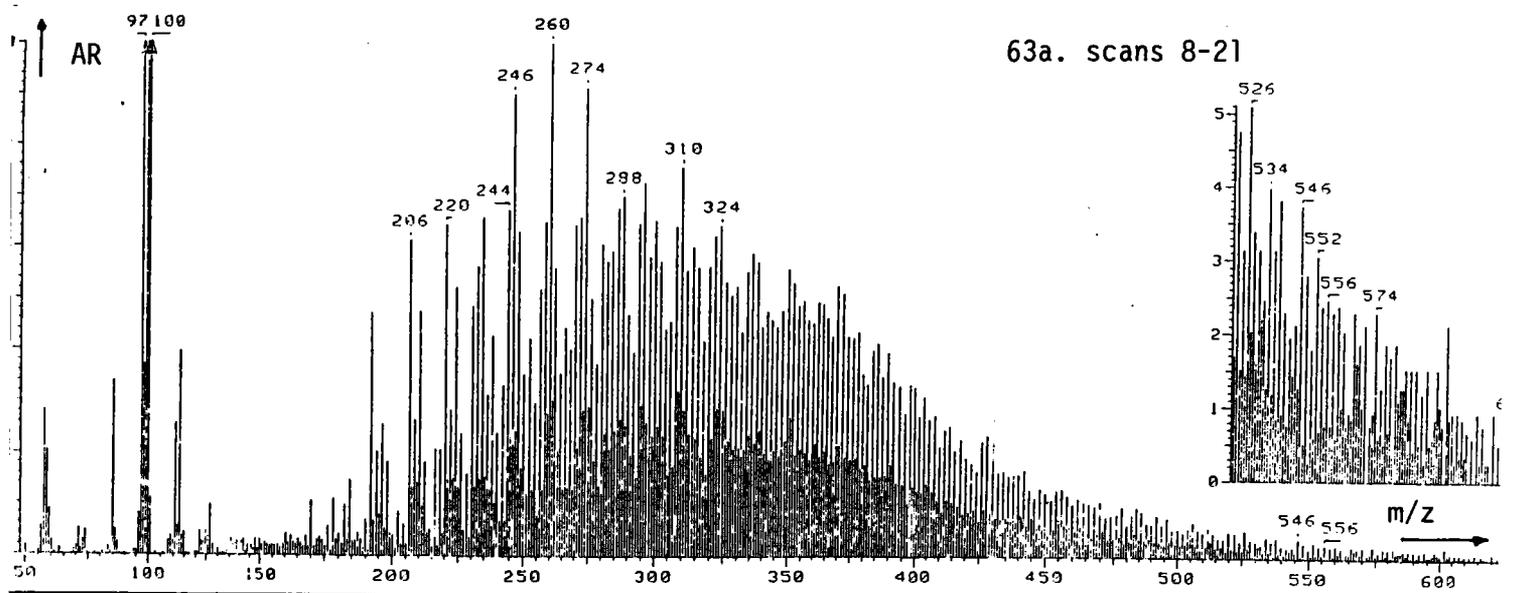


Figure 63. analyse par Py-FIMS. Spectres de masse fractionnés du GC-E (AR =  $f(m/z)$ )  
63a. zone 1; 63b. zone 1'; 63c. zone 2

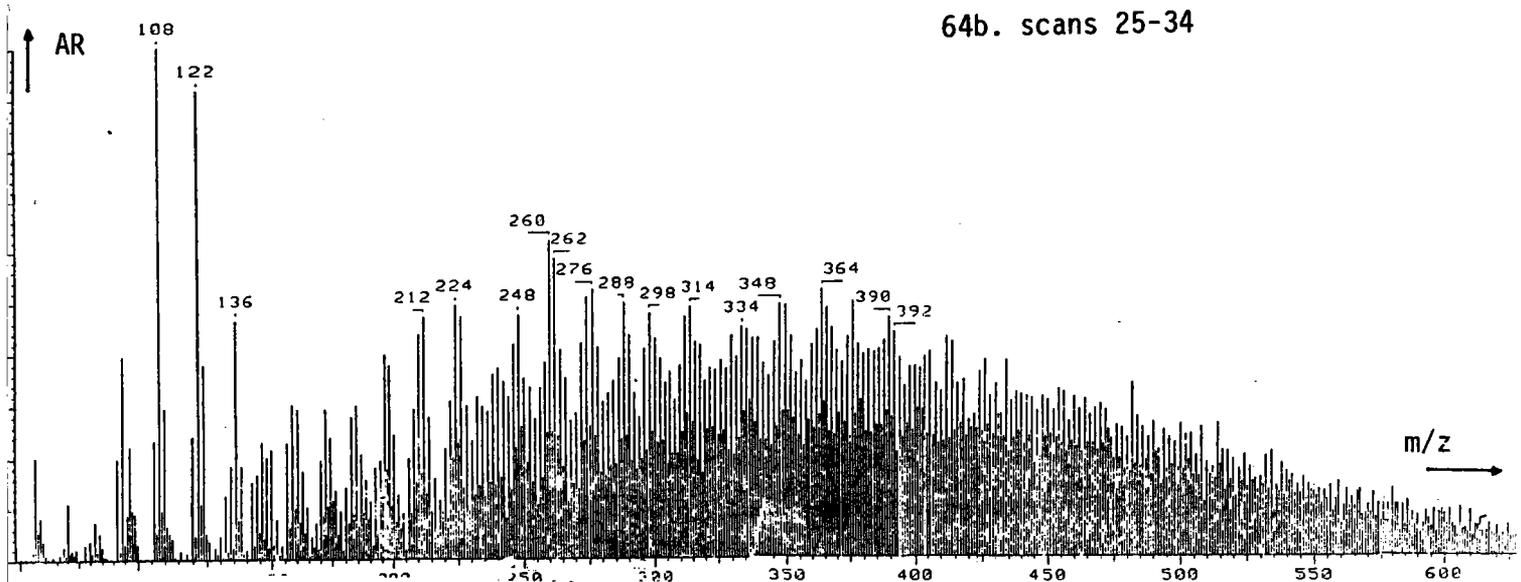
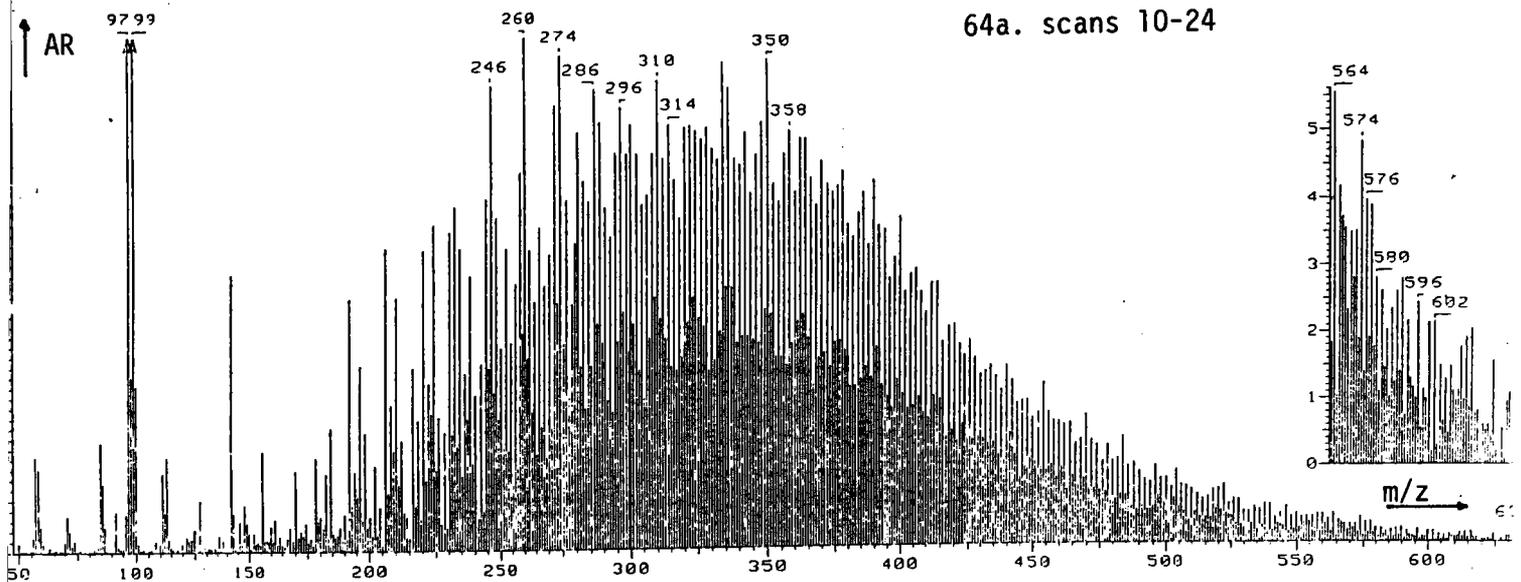


Figure 64. Analyse par Py-FIMS. Spectres de masse fractionnés de l'OC-E (AR = f(m/z))  
64a. zone 1; 64b. zone 2

L'examen des spectres de masse fractionnés, mis en relation avec les thermogrammes correspondants, permet de dégager un certain nombre d'observations de caractère général (pour un examen cas par cas, se reporter aux figures 61-64) :

- Si on reste dans un domaine significatif, les masses les plus élevées ne dépassent pas 550 (les encadrés des figures 61-64, faisant état de masses pouvant aller jusqu'à 900, ont en effet subi une forte exaltation d'échelle).

- Les **premiers maxima** des thermogrammes correspondent à un ensemble de composés volatiliables à des températures inférieures à 250 et 300°C respectivement pour le groupe FC-E, GC-E d'une part et le groupe OC-E, FCM-E d'autre part.

D'un échantillon à l'autre on peut observer certaines différences dans la répartition des masses qui demeurent comprises, en moyenne entre 200 et 500 et sont centrées autour de 300-350 (structures de 6 à 7 cycles).

- Les **deuxièmes maxima** des thermogrammes correspondent aux composés nécessitant pour leur volatilisation des températures comprises entre 250-300°C et 450°C. Deux faits très significatifs sont à relever: d'une part l'étalement des masses sur toute l'échelle, avec apparition de produits légers (voir par exemple les figures 61c et 62b), sans structures prépondérantes, d'autre part l'apparition systématique des pics 94, 108, 122, 136 correspondant aux phénols et à ses dérivés méthylés. Ces composés détectés dans le spectre de masse total, n'apparaissent en aucun cas dans les spectres correspondant aux premiers maxima. La présence de produits légers et de composés phénoliques peut être interprétée comme l'indice d'une pyrolyse telle qu'elle intervient dans la formation de goudrons basse température (riches en phénols).

- Dans tous les cas, on relève la présence importante de **paraffines**. Ainsi pour le GC-E (scans 8-21), on observe les masses depuis le terme en C<sub>11</sub> ( $m/z = 156$ ) jusqu'au terme en C<sub>35</sub> ( $m/z = 492$ ), les termes en C<sub>21</sub> ( $m/z = 296$ ), C<sub>22</sub> ( $m/z = 310$ ) et C<sub>23</sub> ( $m/z = 324$ ) étant prépondérants. Ceux-ci se déplacent vers les paraffines plus lourdes pour les autres scans (exemple : maximum pour C<sub>27</sub>). Le fragment  $m/z = 57$  confirme la présence des structures paraffiniques.

#### 2.4.2. Cas des extraits NMP des macéraux du GC

Les spectres de masse des extraits NMP des macéraux du GC (V-GC-E, E-GC-E et F-GC-E) et leurs thermogrammes sont reportés respectivement figures 65 et 66.

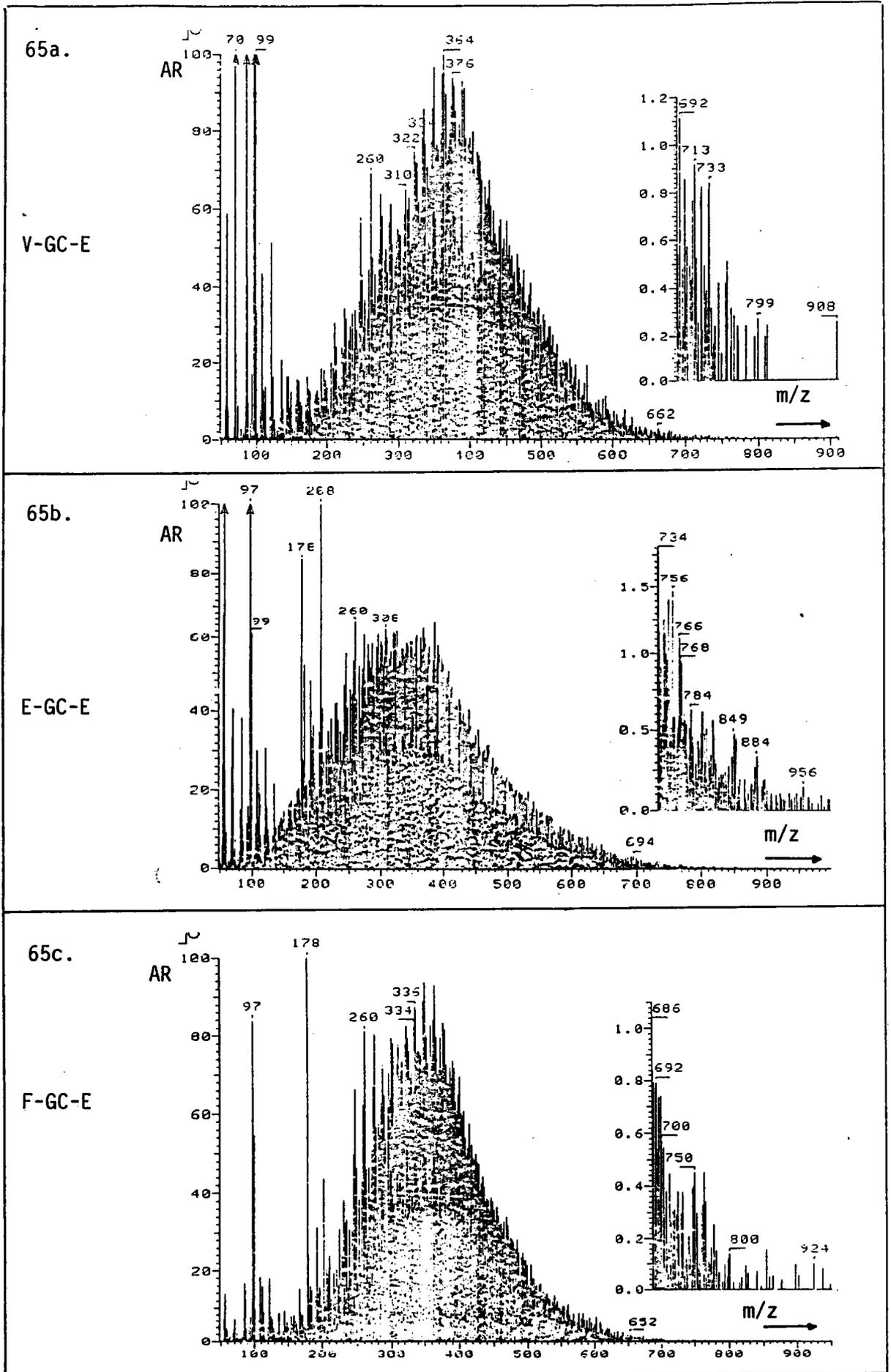


Figure 65. Analyse par Py-FIMS. Spectres de masse des extraits NMP des macéraux du

GC : AR = f(m/z)

65a. V-GC-E; 65b. E-GC-E; 65c. F-GC-E

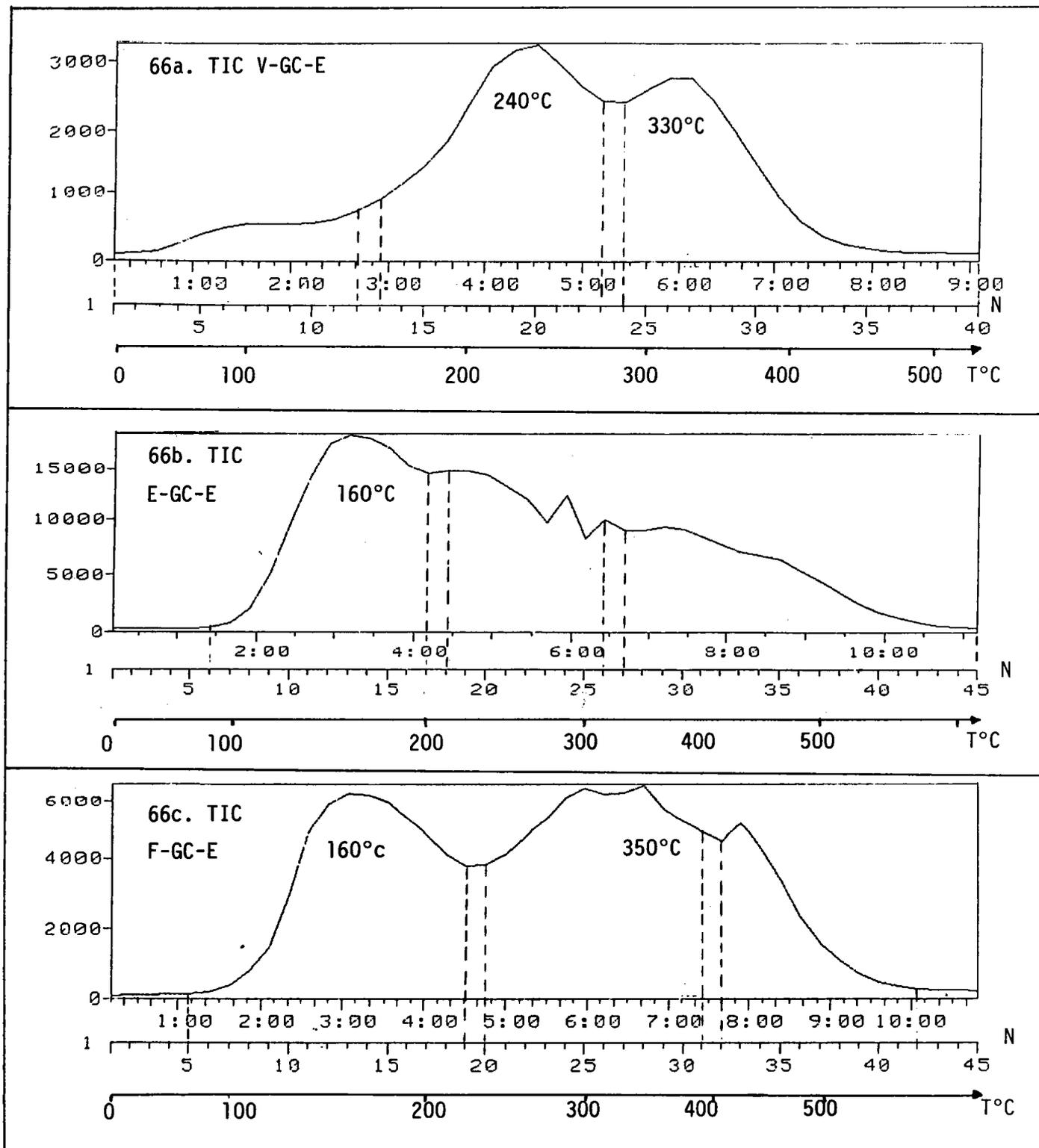


Figure 66. Analyse par Py-FIMS. Thermogrammes des extraits NMP des macéraux du GC (TIC en fonction du nombre de scans N et de la température T°C)

66a. V-GC-E; 66b. E-GC-E; 66c. F-GC-E

On constate que les distributions en masse (100-700) sont similaires pour les extraits des trois macéraux, les masses entre 700 et 900 n'apparaissent qu'à des concentrations non significatives (encadrés figure 65). Dans le cas de la **vitrite** (figure 65a) et de l'**exinite** (figure 65b) on peut remarquer davantage de structures avec des rapports m/z compris entre 100 et 200 que dans le cas de la **fusinite** (figure 65c). Contrairement au cas du charbon **GC-E**, il est remarquable de constater la prédominance de structures individuelles, pics à 178 (**exinite et fusinite**) et à 208 (**exinite**), correspondant le premier au phénanthrène (ou anthracène), le second à une structure hydroaromatique C<sub>16</sub>H<sub>16</sub> (exemple : Diméthyl-dihydrophénanthrène ou Phényl-tétrahydronaphtalène).

Les thermogrammes ( cf figure 66) diffèrent nettement d'un macéral à l'autre mais également de celui de l'extrait NMP du charbon parental **GC-E**. Les valeurs des maxima que l'on peut comparer à celles déjà reportées pour le **GC-E** sont les suivantes :

<b>V-GC-E</b>	M1 : 240°C	M2 : 330°C
<b>E-GC-E</b>	M1 : 160°C	M2 : pas de maximum*
<b>F-GC-E</b>	M1 : 160°C	M2 : 350°C
<b>GC-E</b>	M1 : 220°C	M2 : 350°C

\* Dans le cas de l'**exinite**, on n'observe pas de maximum M2 défini, seule une décroissance irrégulière est obtenue.

Les spectres ont été fractionnés en zones comme suit :

<b>V-GC-E</b>	zone 1 : 1-12	zone 1' : 13-23	zone 2 : 24-40
<b>E-GC-E</b>	zone 1 : 6-17	zone 1' : 18-26	zone 2 : 27-45
<b>F-GC-E</b>	zone 1 : 5-19	zone 1' : 20-31	zone 2 : 32-42

Les spectres fractionnés sont reportés figures 67, 68 et 69.

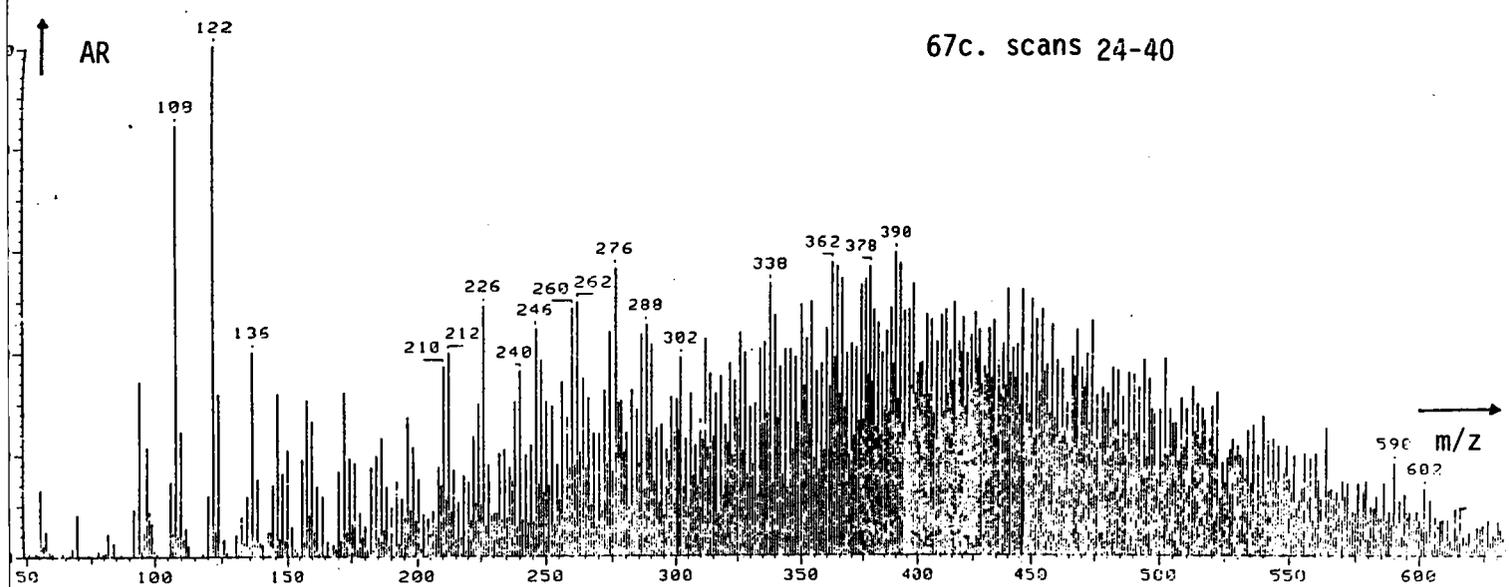
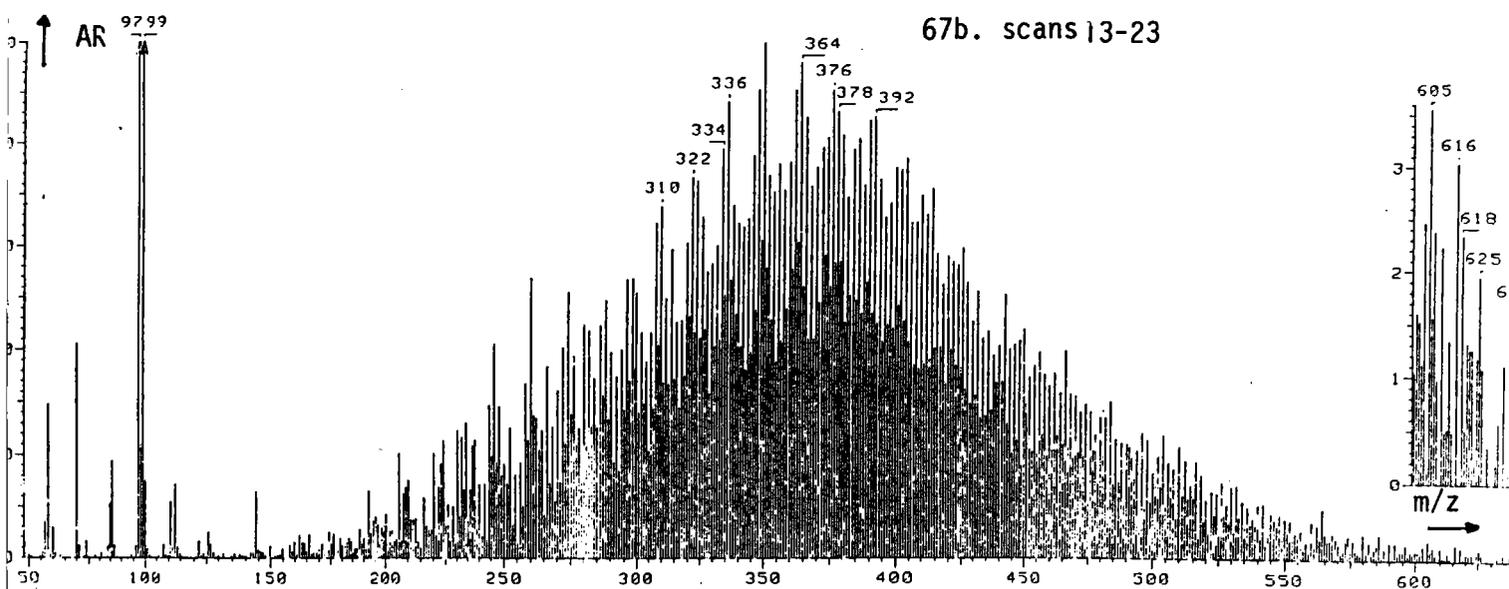
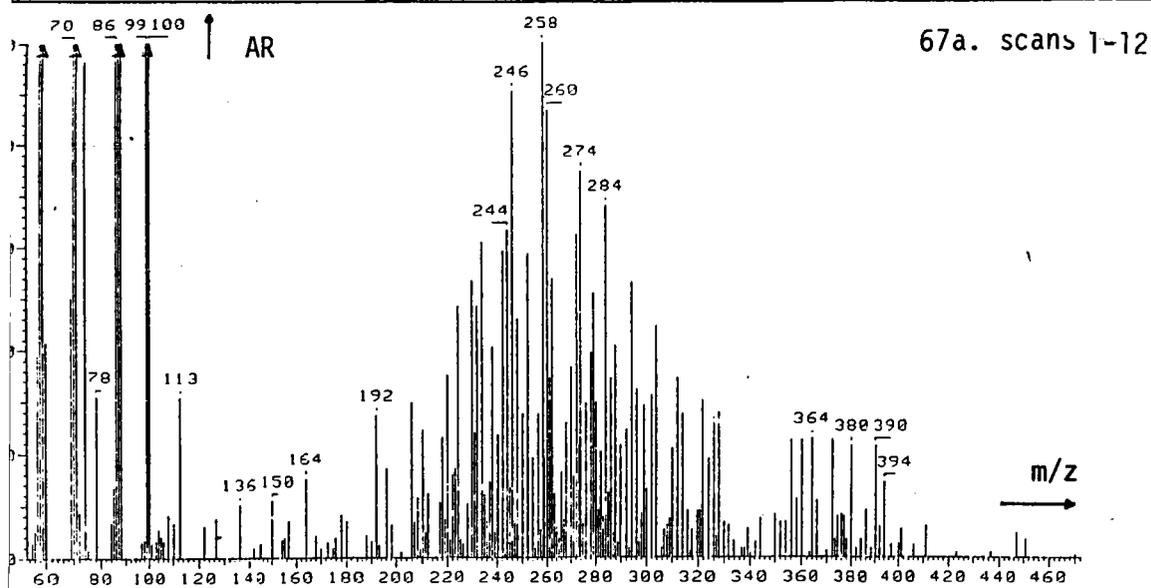


Figure 67. Analyse par Py-FIMS. Spectres de masse fractionnés de l'extrait NMP de la vitrinite du GC : V-GC-E : AR = f(m/z)  
67a. zone 1; 67b. zone 1'; 67c. zone 2

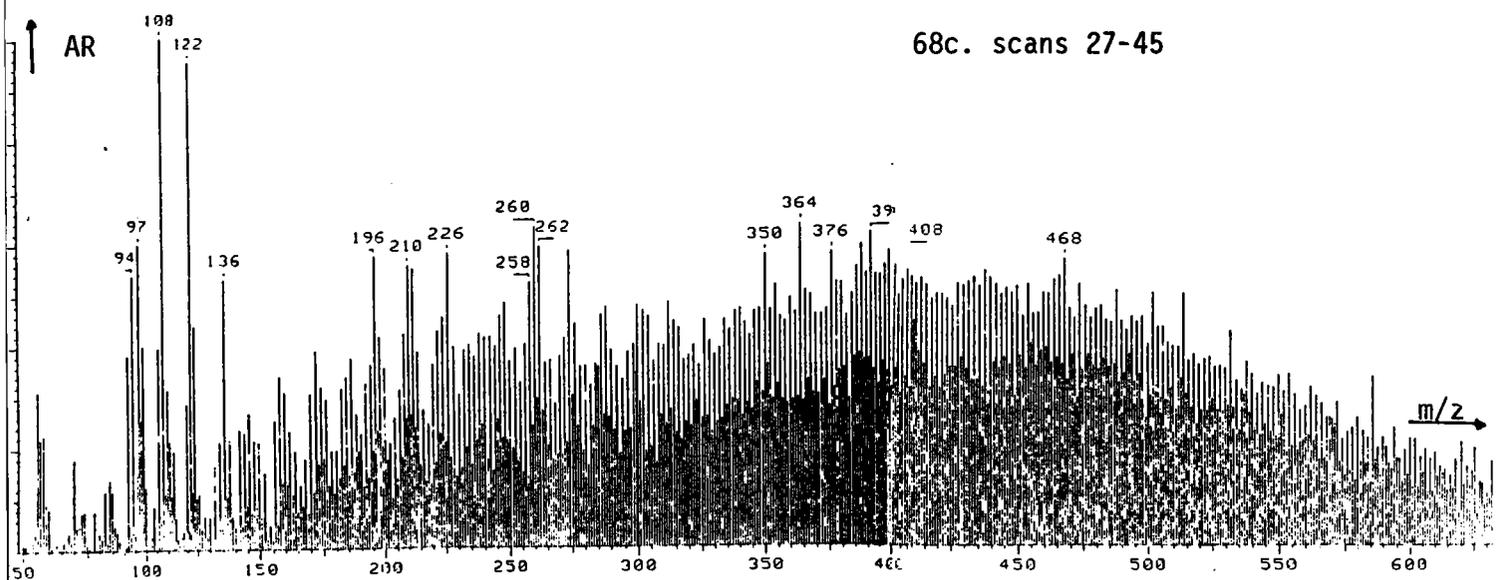
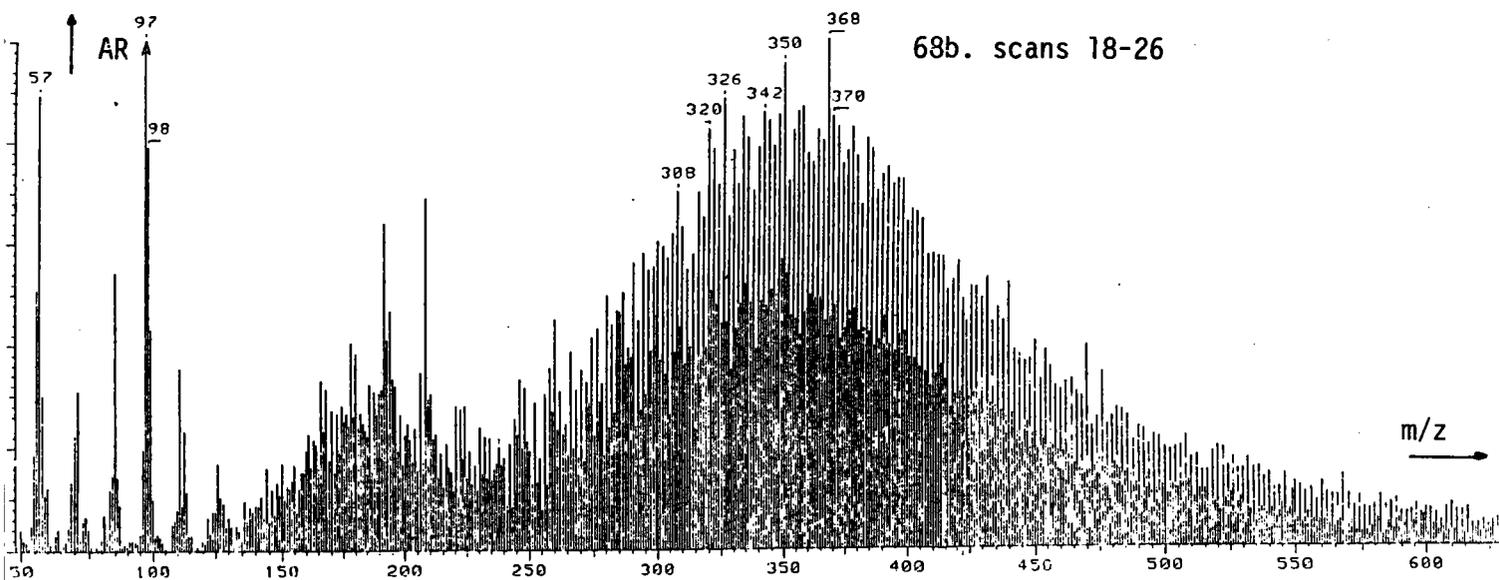
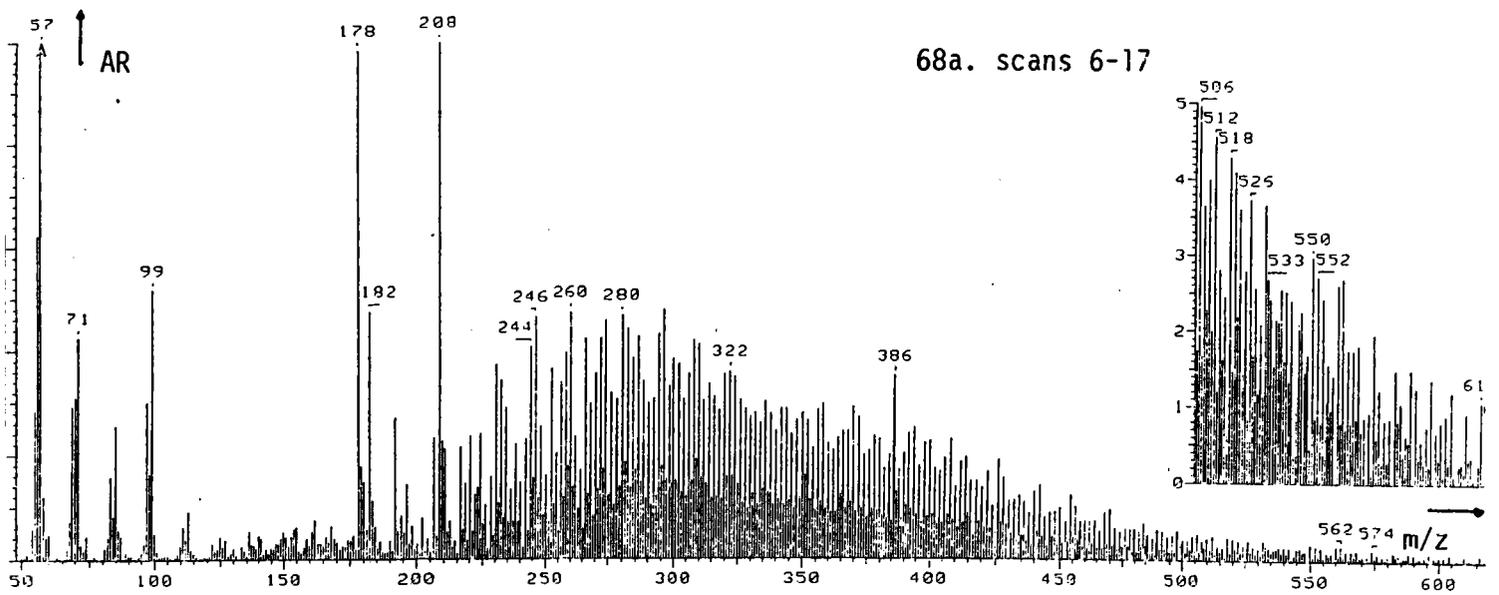


Figure 68. Analyse par Py-FIMS. Spectres de masse fractionnés de l'extrait NMP de l'exinite  
du GC : E-GC-E : Ar = f(m/z)  
68a. zone 1; 68b. zone 1'; 68c. zone 2

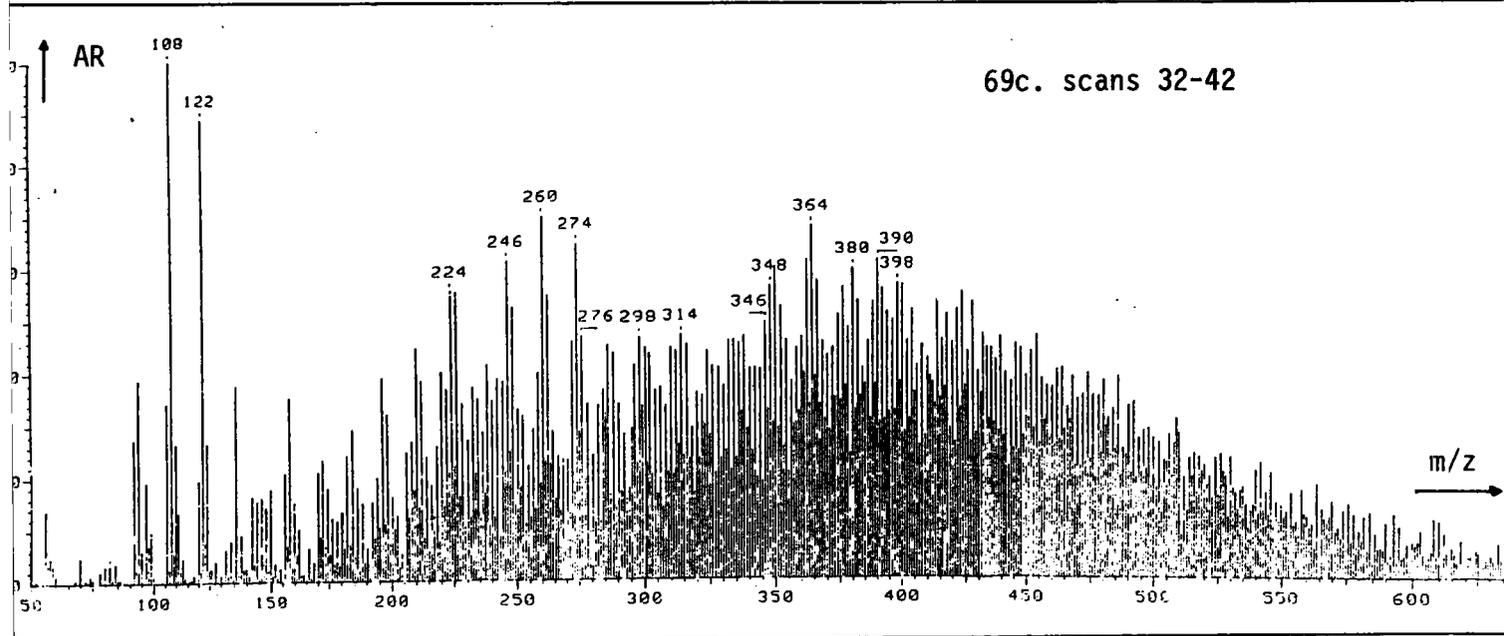
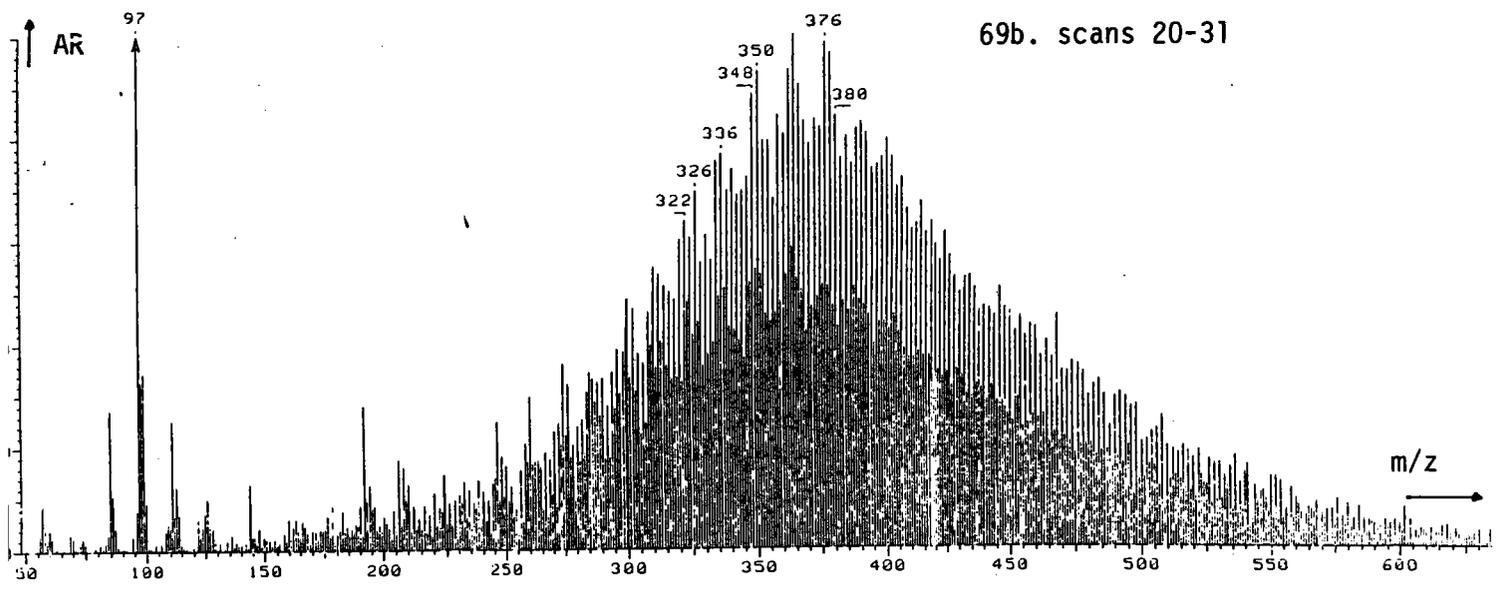
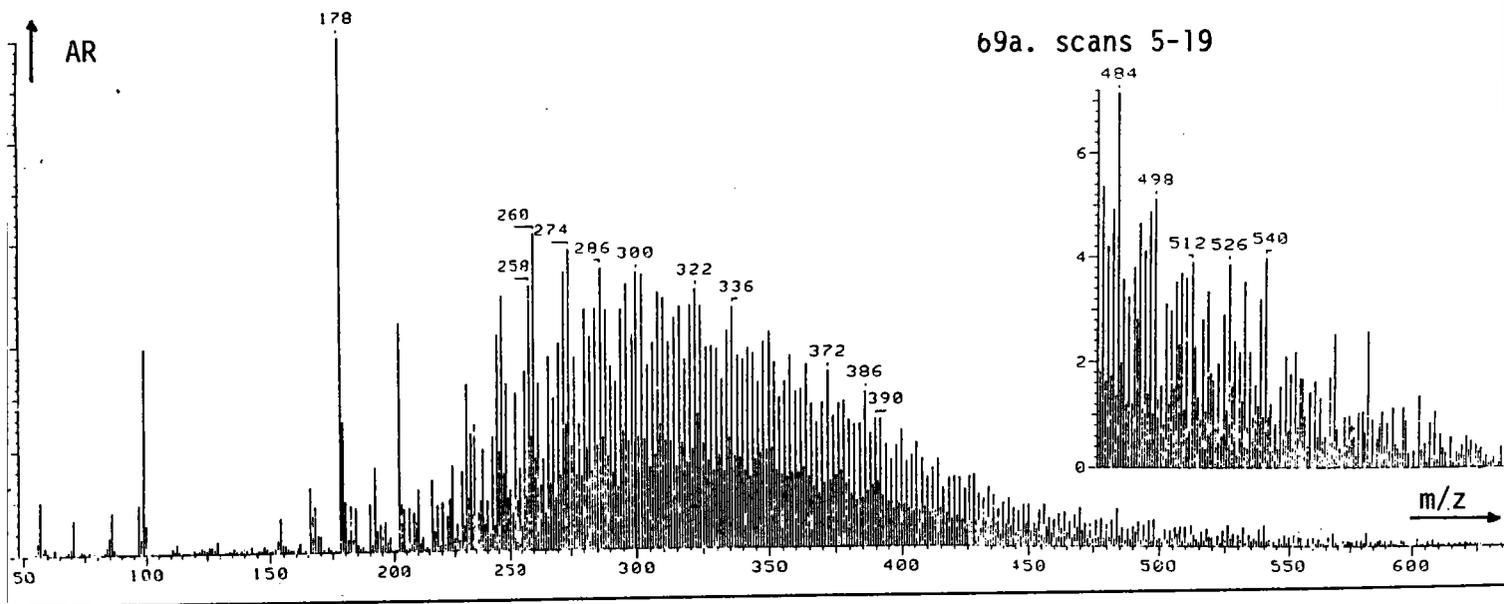


Figure 69. Analyse par Py-FIMS. Spectres de masse fractionnés de l'extrait NMP de la fusinite du GC : F-GC-E : AR = f(m/z)  
69a. zone 1; 69b. zone 1'; 69c. zone 2

L'examen des spectres de masse fractionnés, en relation avec les thermogrammes correspondants conduit aux mêmes observations générales présentées à propos des extraits des charbons, modulées toutefois selon la nature du macéral.

- En ce qui concerne les **premiers maxima M1**, il est intéressant de constater les différences de température de volatilisation variant selon la progression :

Exinite ~ Fusinite (160°C) < Charbon (220°C) < Vitrinite (240°C)  
(scans 6-17) (scans 5-19) (scans 1-12 + 13-23)

Le découpage choisi pour la **vitrinite** est particulièrement significatif pour le suivi de la dévolatilisation (figures 67a et 67b).

-C'est au niveau des **seconds maxima** que les **macéraux** se différencient le plus nettement dans leurs thermogrammes qui reflètent en outre l'allure particulière de celui du charbon initial (figure 60c).

La fin de la dévolatilisation n'est atteinte que pour des températures d'environ 550°C pour E-GC-E et F-GC-E contre 450°C pour V-GC-E et l'extrait du **charbon GC**. De même que dans le cas des charbons on constate l'apparition de phénols et de produits légers à partir de 350-400°C avec un étalement des masses sur toute l'échelle.

L'importance du fragment  $m/z = 57$  issu des structures paraffiniques ( figures 68a, 68b) confirme, si besoin était, la forte alkylation caractéristique de l'**exinite**. Par contre ce fragment également présent dans la **vitrinite** est pratiquement inexistant dans le cas de la **fusinite**.

## 2.5. Conclusion

L'application de la **Py-FIMS** aux extraits NMP des charbons et de leurs macéraux a permis de caractériser les échantillons :

### a. Par leurs spectres de masse globaux

On obtient ainsi, outre le profil caractéristique de chaque échantillon, la distribution des masses moléculaires des extraits. Celle-ci couvre un large éventail où toutes les masses paires et impaires sont représentées, de 50 à 550 dans le cas des charbons, de 100 à 700 dans le cas

des macéraux. La représentation des masses respectivement supérieures à 550 et 700 mais inférieure à 900 n'est pas significative, ces structures devenant difficilement volatilisables dans les conditions utilisées.

La technique **Py-FIMS** s'est donc révélée précieuse pour l'évaluation des masses des composés présents dans la phase extractible. **En particulier la majorité des composés ont des masses comprises entre 260 ( structures à 5 cycles) et 400 ( structures à 8 cycles).**

#### **b. Par leurs thermogrammes**

**Dans tous les cas, les profils des thermogrammes présentent deux maxima, le second pouvant être plus ou moins différencié.** Cette observation est particulièrement importante si on se réfère à la publication citée (p.135) de **Schulten** et coll. (118). Ces auteurs, observant deux maxima dans les thermogrammes des charbons étudiés, ont attribué le premier à la phase extractible **M**, aisément volatilisable à une température d'environ 350°C, ce qui permet d'exclure toute réaction de pyrolyse. Le second maximum correspondrait en majeure partie à la phase macromoléculaire **MM** volatilisée de 425 à 750°C. Dans la zone intermédiaire 350-425°C, on aurait contamination de la phase **MM** par suite de la volatilisation de composés de la phase **M** très fortement piégés dans le réseau **MM** et nécessitant de ce fait un apport thermique supplémentaire. L'extrait obtenu par traitement avec la diméthylformamide a donné un spectre de masse correspondant à celui obtenu à partir des premiers maxima et correspondrait donc à la phase **M**.

Le fait d'obtenir dans tous nos extraits NMP (issus des charbons et des macéraux) **deux maxima** conduit à moduler cette interprétation, le deuxième maximum n'étant pas nécessairement attribuable à la phase **MM**. Nous avons montré que le premier maximum correspond aux constituants de la phase extractible volatilisés à des températures excluant toute pyrolyse. Par contre, pour les températures supérieures, nous avons montré l'intervention de réactions de pyrolyse conduisant aux constituants du deuxième maximum. Il est clair, compte-tenu de l'éventail des masses cité plus haut, que la phase extraite présente une grande hétérogénéité de structures, les constituants les plus lourds subissant les réactions de pyrolyse. Nous attribuons donc le deuxième maximum, non à la phase **MM** mais à des constituants de la phase **M** plus fortement piégés, dont la volatilisation s'accompagne de pyrolyse.

**c. Par le découpage en zones de spectres de masse**

Ceci a permis de suivre l'évolution des structures au cours de la dévolatilisation et surtout de mettre en évidence les réactions de pyrolyse conduisant aux produits légers et aux phénols.

Enfin, par comparaison de l'extrait NMP du GC avec les extraits des macéraux respectifs, la même répartition est obtenue, néanmoins peu de structures paraffiniques sont observées pour celui-ci comparé à sa vitrinite et son exinite. Il ressort donc qu'au sein du charbon, ces composés linéaires sont piégés et difficilement extractibles par la NMP qui présente plus d'affinité pour les composés aromatiques.

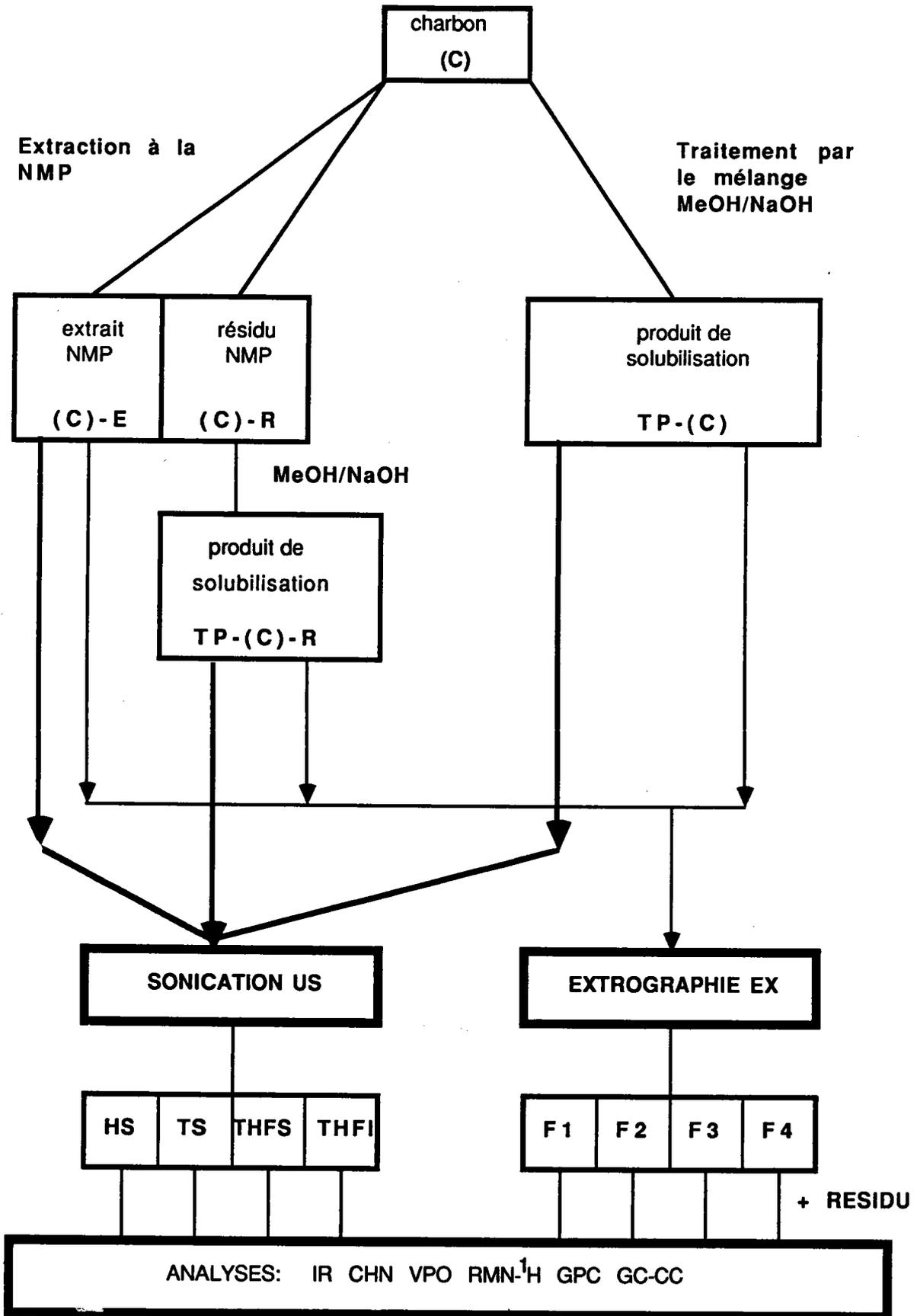
Pour parfaire cette étude, il aurait été intéressant de réaliser l'analyse quantitative par Py-FIMS.

**C. ANALYSE DES PRODUITS DE SOLVOLYSE PAR FRACTIONNEMENT PRIMAIRE :  
SONICATION (US) ET EXTROGRAPHIE (EX)**

**INTRODUCTION**

L'objectif de cette partie est la mise au point de protocoles analytiques adaptés à l'analyse des produits lourds issus de la **solvolyse des charbons**. Ce but peut être atteint par le biais d'un fractionnement primaire réalisé par **sonication (US)** et **extrographie (EX)**. Une caractérisation structurale plus approfondie peut être obtenue grâce à l'apport complémentaire de **méthodes chromatographiques** (Chromatographie Gazeuse sur Colonne Capillaire **GC-CC**, Chromatographie liquide par Perméation de Gel **GPC**), **spectroscopiques** (Résonance Magnétique Nucléaire du proton **RMN-1H**, Infrarouge **IR**) et d'autres analyses telles que l'osmométrie (détermination de masses molaires **VPO**) ou l'analyse élémentaire (**CHN**).

L'organigramme 1 reprend ces différents points



H : hexane; T : toluène; THF: tétrahydrofuranne; S : soluble; I : insoluble

F1 : pentane/ toluène 85:15; F2 : chloroforme; F3 : chloroforme/ éthanol 97:3

F4: tétrahydrofuranne

Nous décrivons ici l'application des méthodes de fractionnement primaire aux extraits NMP (C)-E) et aux produits de solubilisation des charbons et des résidus NMP par le mélange MeOH/ NaOH ( TP-(C) et TP-(C)-R). cette étude n'a pas été envisagée sur les extraits NMP des macéraux du fait des faibles quantités obtenues par extraction de ceux-ci.

## 1. PRESENTATION DES TECHNIQUES DE SONICATION ET EXTROGRAPHIE

Nous avons appliqué:

- la méthode d'extraction aux solvants sélectifs par ultrasons ou **sonication** : **US**;
- la chromatographie par élution séquentielle par **extrographie** en mode HPLC : **EX**.

### 1.1. Extraction aux solvants sélectifs : SONICATION US

Cette méthode classique est basée sur des caractéristiques de solubilité sélective dans un jeu de solvants donné. Les protocoles décrits dans la littérature diffèrent essentiellement par le choix des solvants, leur ordre d'utilisation et les conditions opératoires (125-128).

Dans le cadre de notre étude, nous avons appliqué le protocole mis au point (126) et couramment utilisé (127) au laboratoire (annexe 11). Ce procédé permet d'obtenir les fractions reportées tableau 31.

<b>fraction</b>	<b>dénomination</b>	<b>composés obtenus</b>
Hexane soluble	<b>HS</b>	<b>huiles</b>
Toluène soluble	<b>TS</b>	<b>asphaltènes</b> résines $\gamma$
THF soluble	<b>THFS</b>	<b>carbènes</b> résines $\beta$
THF insoluble	<b>THFI</b>	<b>carboïdes</b> résines $\alpha$

**TS = HI-TS ; THFS = TI-THFS**

**Tableau 31. Résultats de l'extraction par sonication US**

### 1.2. Extrographie EX

L'extrographie a l'avantage de combiner en une seule opération l'extraction aux solvants sélectifs et l'élution séquentielle par une gamme éluotrope de solvants, telle qu'elle est pratiquée en chromatographie d'adsorption classique.

Cette technique, introduite pour la première fois par Halasz (129) pour le fractionnement des produits lourds pétroliers a été appliquée sur des brais de pyrolyse du charbon (127, 128, 130, 131), sur des extraits charbonniers (131, 132) et récemment sur des hydroliquéliats (133, 134).

L'application à nos échantillons a été réalisée en tenant compte des données bibliographiques concernant la nature et la quantité de phase stationnaire conduisant à une meilleure efficacité (131, 132) et le choix de la gamme éluotrope (128, 133) (annexe 12).

Cette séparation permet d'obtenir les quatre fractions du tableau 32.

solvant	dénomination	composés obtenus
pentane/ toluène 85:15	F1	saturés, oléfines, HPA
CHCl <sub>3</sub>	F2	HPA condensés, polaires ( H-HPA, N-HPA) HPA, H-HPA hétérocycles polyfonctionnels * dérivés polyfonctionnels ( oxygénés et azotés) *
CHCl <sub>3</sub> / EtOH 97:3	F3	
THF	F4	

HPA : Hydrocarbure PolyAromatique ; H-HPA : Hydrocarbure PolyAromatique Hydrogéné ; N-HPA : Hydrocarbure PolyAromatique Azoté  
\* structures hypothétiques

Tableau 32. Répartition des familles chimiques en extrographie EX

## 2. APPLICATION AUX ECHANTILLONS

Les tableaux 33, 34 et 35 et les histogrammes de distribution de masse (figure 70) résument les bilans pondéraux de l'extrographie et de la sonication des échantillons étudiés.

	US				EX				
	HS	TS	THFS	% soluble	F1	F2	F3	F4	% soluble
FCM-E	0,2	1,2	44,4	45,8	3,5	5,5	14,3	30,4	53,7
FC-E	1,4	3,8	36,9	42,1	2,0	2,5	11,2	31,7	47,4
GC-E	2,3	5,8	27,3	35,4	3,5	6,3	18,3	17,5	45,6
OC-E	4,7	4,8	18,9	28,4	6,3	6,5	12,4	12,2	37,4

Tableau 33. Analyse des extraits NMP: (C)-E (% en poids par rapport aux extraits NMP)

	US				EX				
	HS	TS	THFS	% soluble	F1	F2	F3	F4	% soluble
TP-FCM	7,1	27,3	24,7	59,1	3,0	12,9	30,4	7,0	53,3
TP-FC	16,0	16,4	12,3	44,7	7,5	14,6	20,6	3,3	46,0
TP-GC	8,3	14,2	19,9	42,4	4,9	10,8	20,5	5,8	42,0
TP-OC	4,4	5,8	25,1	35,3	3,3	9,4	19,6	6,5	38,8

Tableau 34. Analyse des produits de solubilisation des charbons: TP-(C)  
(% en poids par rapport aux produits de solubilisation des charbons)

	US				EX				
	HS	TS	THFS	% soluble	F1	F2	F3	F4	% soluble
TP-FCM-R	3,7	33,6	16,6	53,9	4,0	16,6	29,5	5,3	55,4
TP-FC-R	14,1	28,0	21,4	63,5	5,5	14,5	32,8	5,3	58,1
TP-GC-R	3,0	24,9	20,9	48,8	3,7	13,5	28,0	5,0	50,2
TP-OC-R	1,3	8,0	15,4	24,7	1,9	7,0	15,2	5,8	29,9

Tableau 35. Analyse des produits de solubilisation des résidus: TP-(C)-R  
(% en poids par rapport aux produits de solubilisation des résidus NMP)

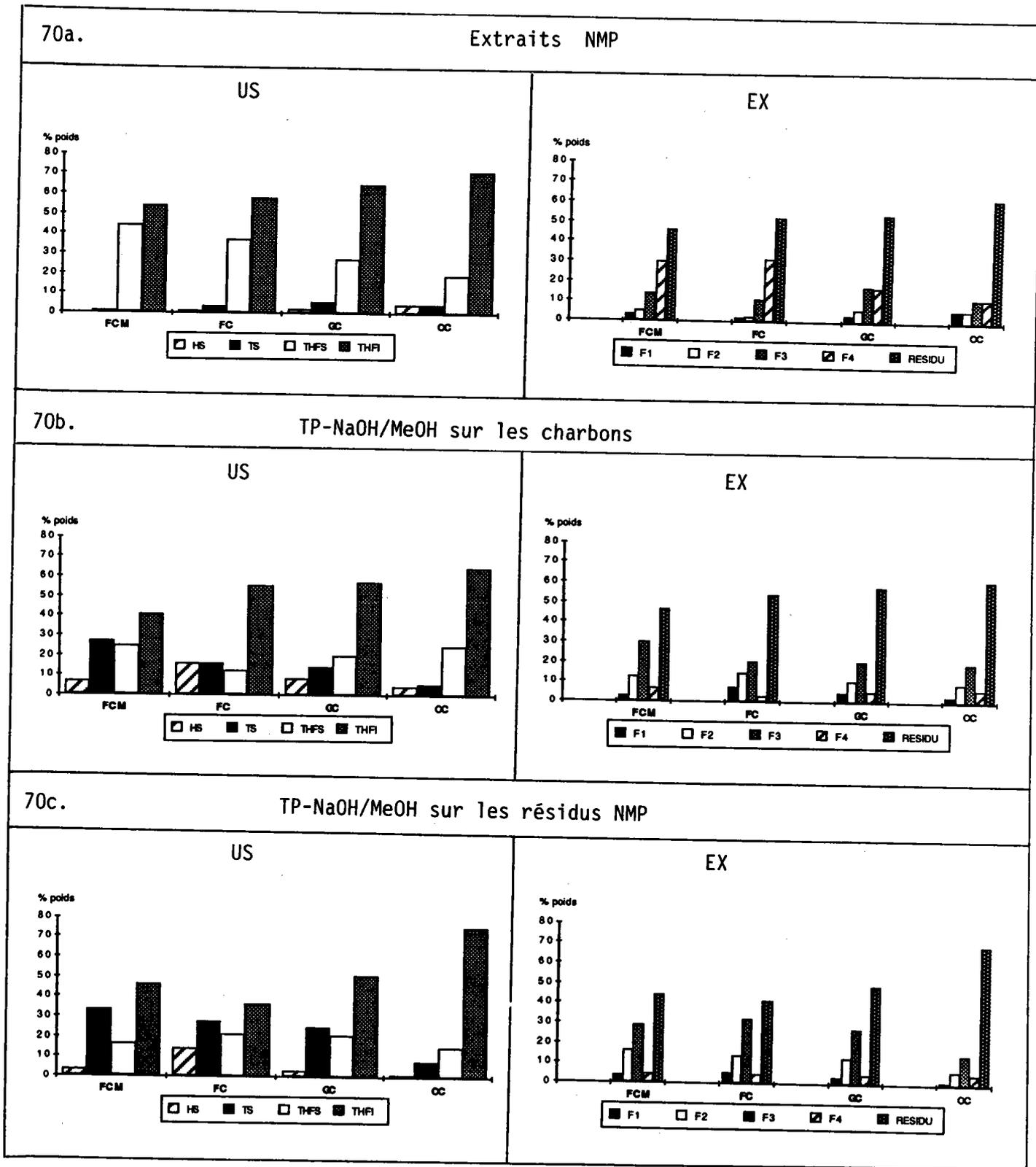


Figure 70 . Histogrammes de rendements des fractions US et EX.

70 a. (C)-E; 70 b. TP-(C); 70 c. TP-(C)-R

Les fractionnements **US** et **EX** conduisent aux observations suivantes :

1- Dans le cas des extraits **NMP** (fig.70a), on obtient essentiellement des composés lourds. Par **sonication**, le pourcentage des fractions **HS+TS** représente seulement quelques % (1.4: FCM; 5.2: FC; 8.1:GC; 9.5: OC) tandis que les fractions **THFI** représentent 54.2, 57.9, 64.6 et 71.6 % respectivement pour le FCM, le FC, le GC et l'OC. Des résultats similaires sont obtenus par **extrographie**, le pourcentage de fractions **F1** et **F2** (représentant les composés saturés (**F1**) et les hydrocarbures polycycliques aromatiques **HPA** principalement mono, di et triaromatiques (**F1,F2**)) est faible (9: FCM; 4.5: FC; 9.8: GC; 12.8: OC). On note également que la proportion de fractions **F3** et **F4** (aromatiques polyfonctionnels, hétérocycliques) est plus importante pour les charbons de bas rang, présentant des teneurs en oxygène plus élevées, et que le pourcentage de conversion (% soluble), que ce soit en **US** ou **EX**, diminue si le rang augmente, ce qui tend à montrer que l'extrait **NMP** dans le cas de l'OC contient des structures fragmentaires du charbon plus lourdes et plus polyfonctionnelles.

2- La **réactivité chimique du mélange MeOH/NaOH** a pour effet d'augmenter le pourcentage de **HS+TS** en **US** et **F1+F2+F3** en **Ex** (fig.70b). Les charbons de bas rang (**FCM, FC** et **GC**), qui présentent un pourcentage d'oxygène plus élevé (cf tableau 9, p.46) que l'OC, conduisent à un pourcentage de conversion plus important. La même observation peut être faite à propos des résidus **NMP** (figure 70 c) dont la réactivité suit leur % d'oxygène (cf tableau 16, p.54). Ceci est en accord avec le **mécanisme de l'action du mélange MeOH/NaOH** qui **clive préférentiellement les liaisons éthers**.

3- La **comparaison des deux procédés de fractionnement US et EX** montre que la séparation par extrographie donne de meilleurs pourcentages de conversion en général exceptés dans le cas de **TP-FCM** et **TP-FC** (figure 71).

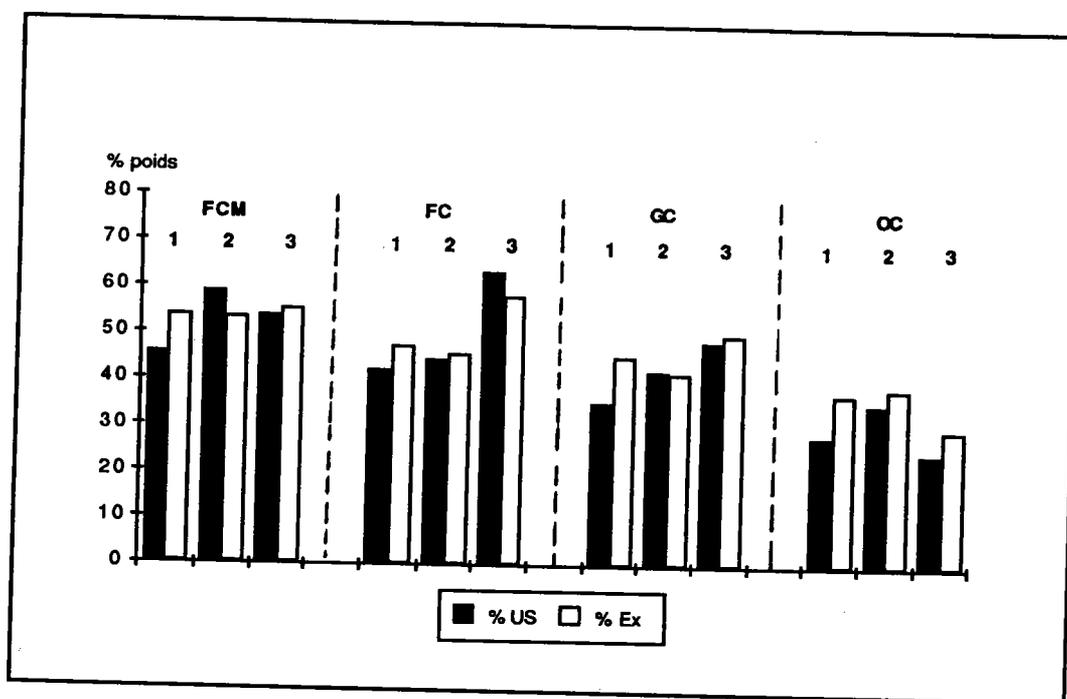


Figure 71. Comparaison entre les 2 procédures US et EX.

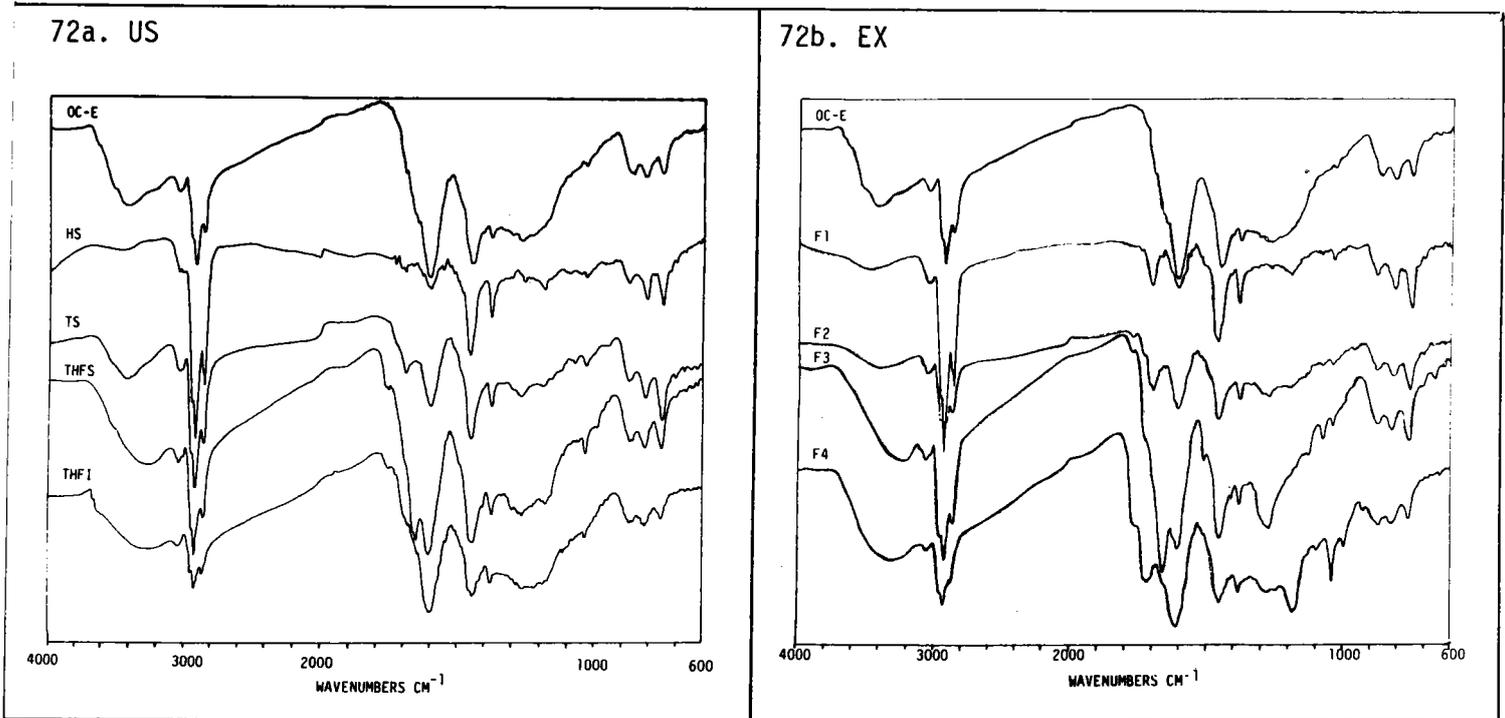
1.(C)-E; 2. TP-(C); 3. TP-(C)-R

### 3. ANALYSE DES FRACTIONS US ET EX

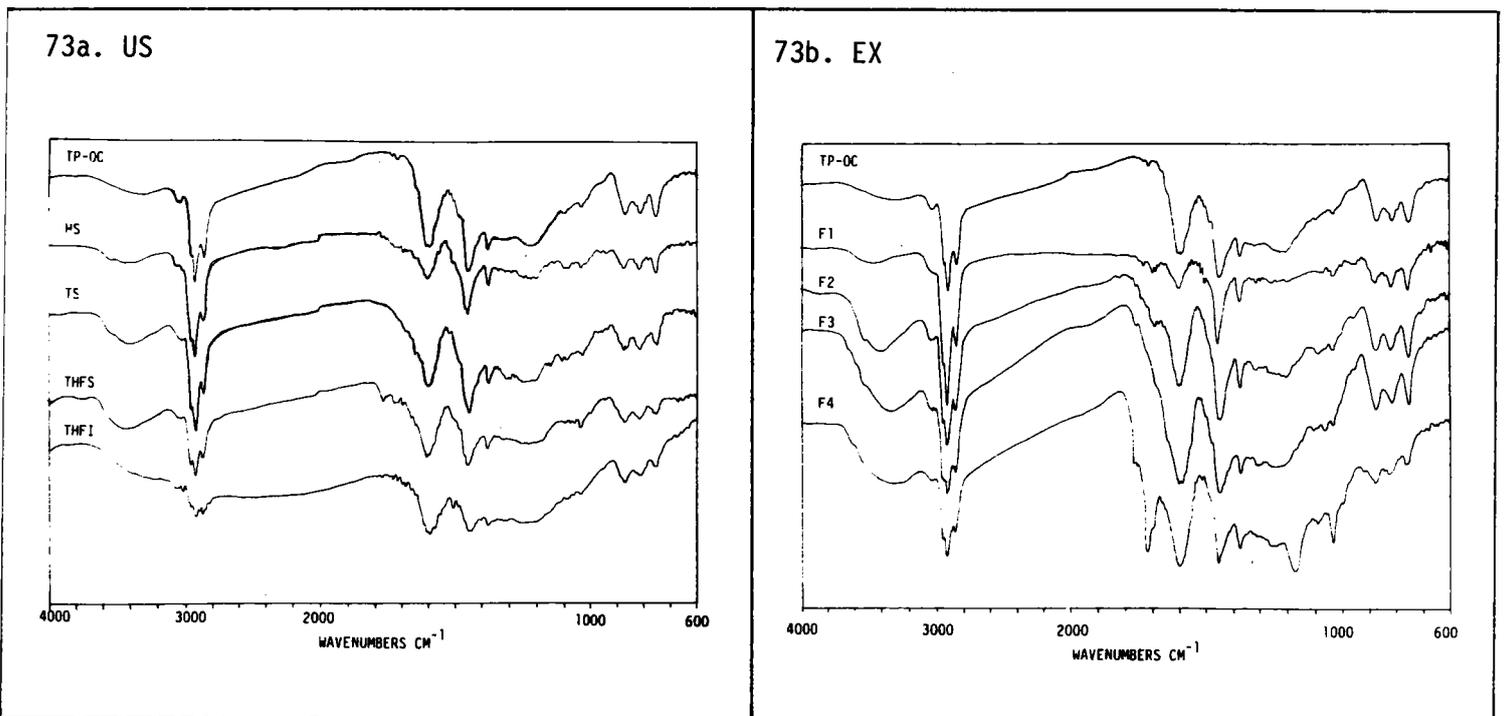
#### 3.1. Apport de la spectroscopie infrarouge IR

Afin de réaliser l'analyse complémentaire des fractions obtenues par US et EX, les spectres IR ont été réalisés dans KBr (annexe 3).

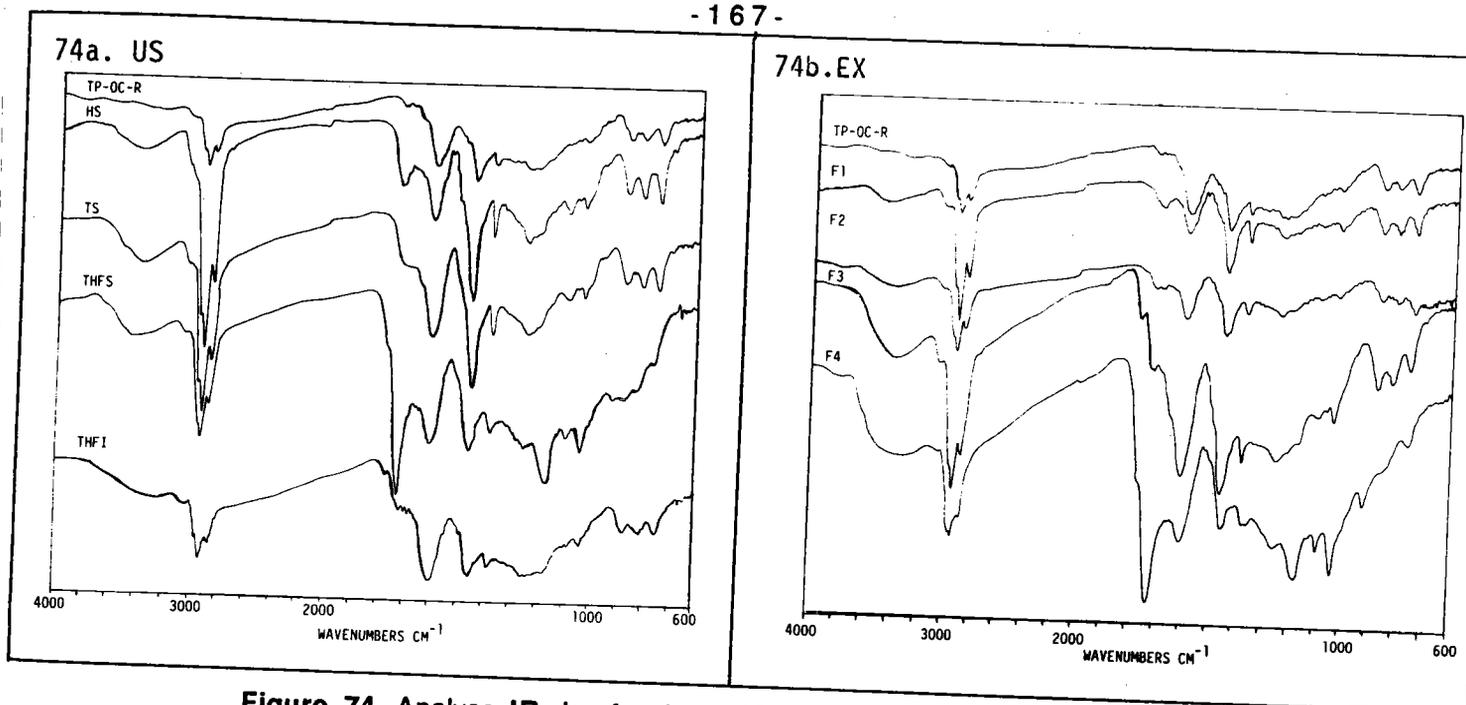
Nous avons sélectionné les spectres relatifs à l'OC (figures 72, 73 et 74), les autres charbons présentant des spectres similaires.



**Figure 72.** Analyse IR des fractions US et EX de l'extrait NMP: OC-E  
72a. US; 72b. EX



**Figure 73.** Analyse IR des fractions US et EX de l'échantillon TP-OC  
73a. US; 73b. EX



**Figure 74. Analyse IR des fractions US et EX de l'échantillon TP-OC-R**  
74a. US ; 74b. EX

La spectroscopie IR met en évidence la sélectivité de la méthode EX par comparaison au fractionnement par sonication US.

On observe que la fraction F1 est fortement paraffinique ( $\nu$  CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> à 2800-2900 cm<sup>-1</sup>). pour les autres fractions, une augmentation très nette de la polarité ( $\nu$  OH libres et liés entre 3400-3600 cm<sup>-1</sup>) est observée lorsque l'on passe de la fraction F2 à la fraction F4.

De même, la comparaison entre les divers traitements permet de confirmer les résultats obtenus sur les spectres IR des produits avant fractionnement primaire (cf pages 53, 58, 59 et 63).

### 3.2. Apport de la Résonance Magnétique Nucléaire RMN-1H (annexe 13)

La RMN du proton permet l'étude de la distribution des différents types d'hydrogène présents dans les échantillons. Néanmoins du fait de la faible solubilité des produits dans les solvants organiques usuels utilisés en RMN-1H (CDCl<sub>3</sub>, DMSO), seules les fractions HS et TS de sonication et F1 et F2 d'extrographie ont été analysées.

Le découpage des spectres a été réalisé suivant la méthode de Brown et Ladner (135). Les domaines sélectionnés sont portés tableau 36.

domaine (ppm)	symbole	attribution
9.2 - 6.2 4.5 - 1.85	Har H $\alpha$	Protons aromatiques Protons saturés sur un carbone en $\alpha$ d'un cycle aromatique
1.85- 1.0	Hali H $\beta$	Protons sur un carbone en $\beta$ d'un cycle aromatique + protons naphténiques
1..0 - 0.5	H $\gamma$	Protons sur un carbone en $\gamma$ ou plus d'un cycle aromatique

Tableau 36. Déplacements chimiques des divers types de protons

Il en résulte la détermination des rapports suivants:

- $\alpha$  =  $H_{\alpha}/H_{ali}$
- $\beta$  =  $H_{\beta}/H_{ali}$
- $\gamma$  =  $H_{\gamma}/H_{ali}$
- $fa$  =  $H_{ar}/H_{total}$  facteur d'aromaticité

Nous avons reporté figure 75, les spectres RMN-<sup>1</sup>H des fractions US et EX (HS, TS, F1 et F2) des dérivés de l'OC, l'allure des spectres des dérivés des charbons FCM, FC et GC étant similaire.

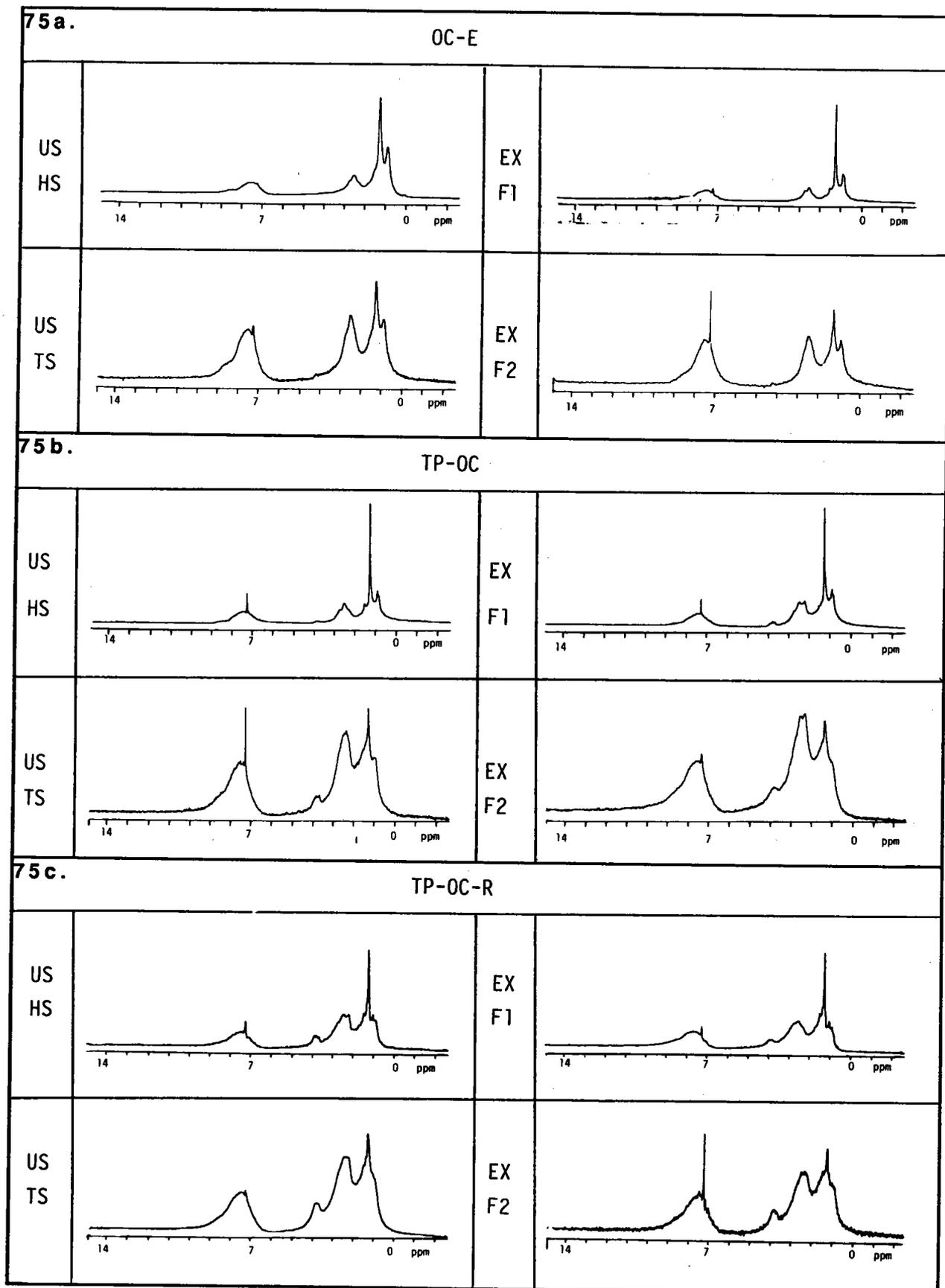


Figure 75. Analyse RMN-<sup>1</sup>H de l' OC.

75 a. OC-E; 75 b. TP-OC; 75 c. TP-OC-R

Les variations des rapports Hx/Hali ( $x = \alpha, \beta, \gamma$ ) et des facteurs d'aromaticité observées pour les dérivés des différents charbons sont reportées figure 76.

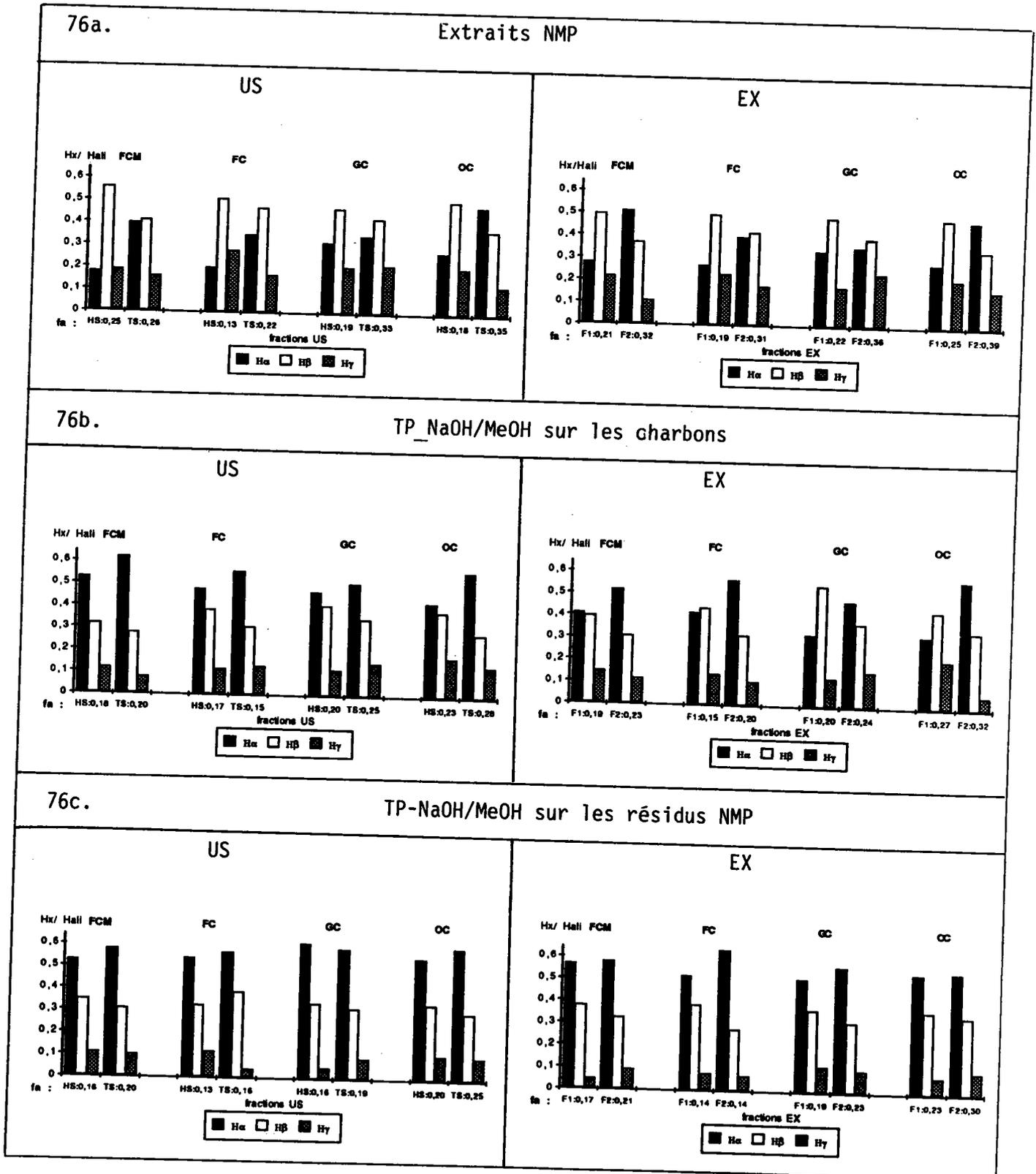


Figure 76. Variations des rapports Hx/ Hali ( $x = \alpha, \beta, \gamma$ ) et des facteurs d'aromaticité fa  
76 a. (C)-E; 76 b. TP-(C); 76 c. TP-(C)-R.

Ces résultats montrent:

1. **Cas des extraits NMP** (fig. 76 a): Pour les charbons FCM, FC et OC, les variations de  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $f_a$  de HS et TS et F1 et F2 sont en accord avec le caractère paraffinique des fractions HS et F1. Des résultats similaires sont observés pour le GC, excepté pour les rapports  $\gamma$  qui sont inversés.
2. **Cas des produits de solubilisation** (figures 76 b et 76 c): Des valeurs importantes de  $H\alpha/H\beta$  sont observées dans le cas des charbons et des résidus NMP, ce qui traduit le fait que des réactions d'alkylation ont lieu lors du traitement par le mélange MeOH/NaOH. Dans le cas des fractions F1, cette alkylation diminue avec le rang dans le cas des charbons et est constante pour les résidus. On constate également par comparaison des résidus avec les charbons que les rapports  $\gamma$  diminuent lors du traitement des résidus NMP.

### 3.3. Apport de la chromatographie gazeuse GC-CC (annexe 14)

L'emploi de la chromatographie gazeuse est limité par la faible volatilité des composés, ce qui explique son application exclusive aux fractions dites légères (HS, F1).

L'objectif de cette étude est de différencier les composés obtenus dans les fractions HS et F1 suivant le traitement subi par les produits.

Les chromatogrammes sont reportés uniquement pour les fractions huiles HS pour les dérivés de l'OC uniquement, ceux-ci étant similaires pour les autres charbons (figure 77).

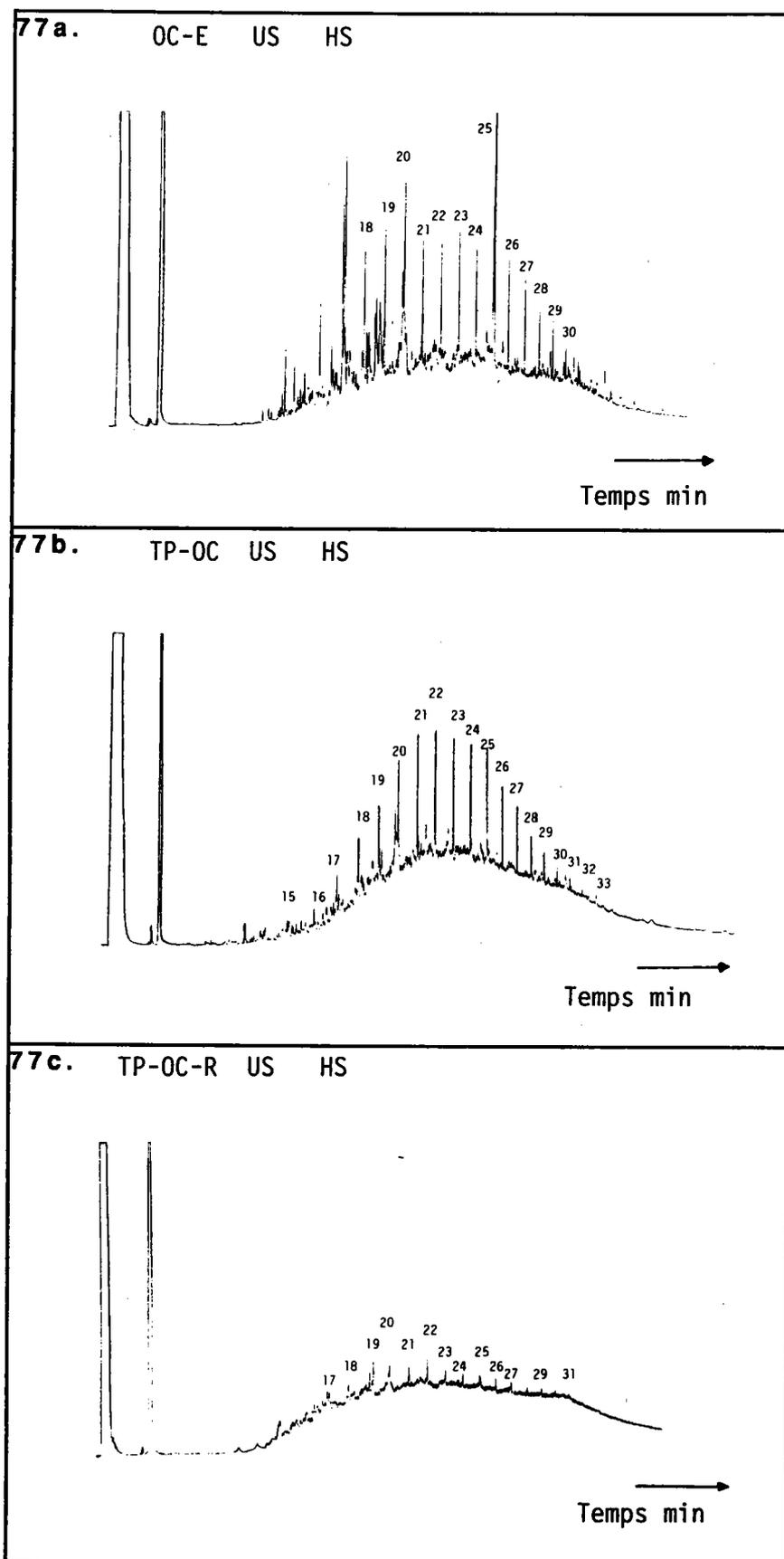


Figure 77. Chromatogrammes des fractions huiles HS  
77 a. OC-E; 77 b. TP-OC; 77 c. TP-OC-R

On peut souligner la grande similitude des profils chromatographiques dans le cas de l'extrait NMP et du charbon après traitement par le mélange MeOH/NaOH: on observe une distribution paraffinique (C<sub>15</sub>-C<sub>33</sub>), les hydrocarbures aromatiques étant masqués par cette distribution. La faible détection de ces composés dans le cas du résidu après traitement laisse supposer que ces paraffines sont complètement extraites lors du traitement à la NMP.

### 3.4. Apport de la chromatographie liquide par perméation de gel GPC (annexe 15)

L'étude des fractions lourdes issues des traitements du charbon est limitée d'une part par la solubilité des échantillons et d'autre part, par leur faible volatilité. La chromatographie par perméation de gel a l'avantage d'éviter ces deux problèmes, auxquels il convient d'ajouter, pour les résidus très lourds, la rétention irréversible sur les phases chromatographiques. Basée sur le critère du volume hydrodynamique (figure 78), la GPC est une technique de choix pour une caractérisation rapide des produits lourds (126, 128, 136-141), et permet une analyse complète des fractions obtenues par sonication ou extrographie.

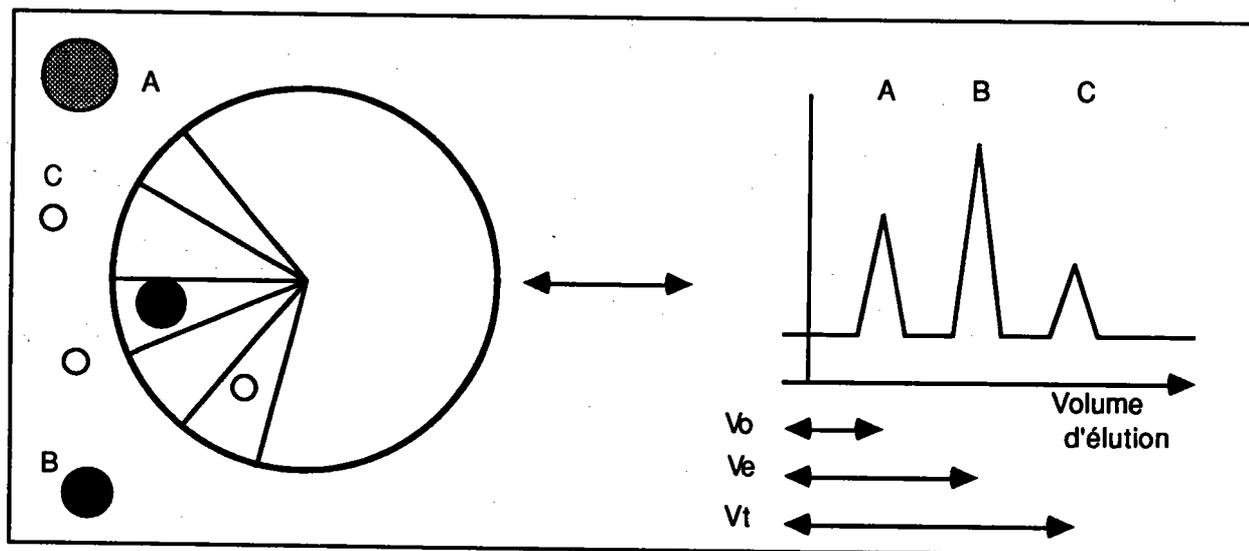


Figure 78. Schéma de principe de la GPC

Cette technique largement développée au sein de notre laboratoire (126) permet une identification des principales classes de structures chimiques en fonction de leur indice de rétention K défini comme suit:

$$K = \frac{V_e - V_0}{V_t - V_0} \quad \text{où} \quad \begin{array}{l} V_0: \text{volume d'exclusion} \\ V_e: \text{volume d'élution du composé X} \\ V_t: \text{volume d'élution de } \alpha\text{-naphtol} \end{array}$$

L'étalonnage du chromatogramme sur 70 composés modèles a permis de définir quatre types de structures:

<b>K: 0-0,60</b>	<b>asphaltènes</b>
<b>K: 0,60-0,75</b>	<b>aromatiques alcoylés</b>
<b>K: 0,75-0,82</b>	<b>aromatiques non alcoylés</b>
<b>K: 0,82-1</b>	<b>aromatiques condensés</b>

L'application dans notre cas nous a permis d'analyser la totalité des fractions obtenues par EX. A ce titre, nous avons choisi comme solvant d'élution le tétrahydrofurane capable de dissoudre entièrement les fractions EX.

Néanmoins, les solvants hétéroatomiques comportant des doublets libres (THF), peuvent donner lieu à des liaisons hydrogène avec les composés phénoliques ou aminés, ce qui provoque une élution anormale de ces composés dans le domaine des masses (détection du complexe produit/ THF)(140, 141).

Une conséquence directe du choix du THF est l'impossibilité d'utiliser l' $\alpha$ -naphtol comme standard. De ce fait, les chromatogrammes ont été exploités en fonction de la constante:

$$K = \frac{V_e - V_o}{V_o}$$

La figure 79 compare les chromatogrammes des fractions EX obtenus pour les dérivés de l'OC (OC-E, TP-OC, TP-OC-R). Ceux des autres charbons présentent un profil analogue.

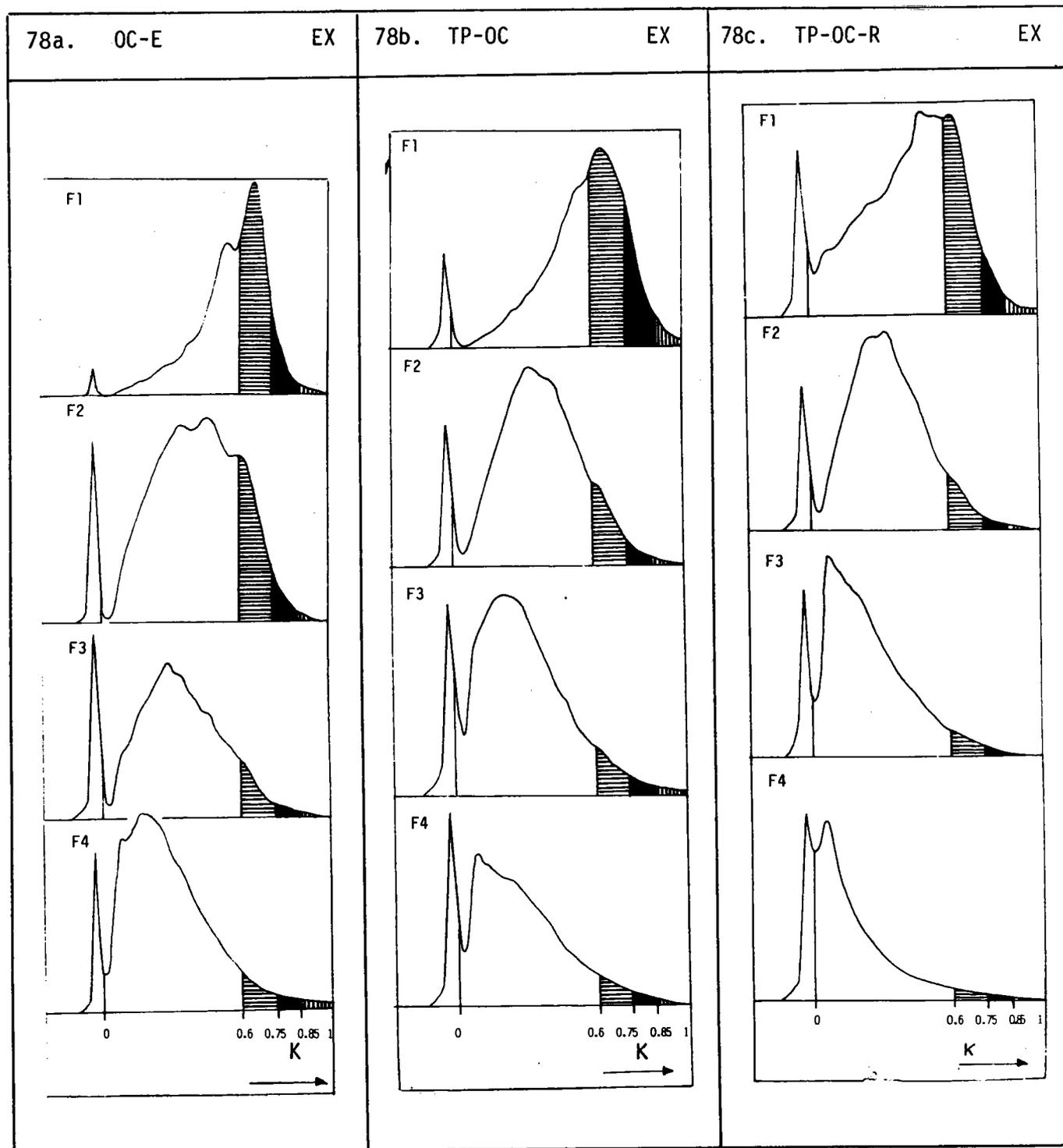


Figure 79. Analyse GPC des frations EX des dérivés de l'OC

79 a. OC-E; 79 b. TP-OC; 79 c. TP-OC-R

D'une façon générale, on observe une évolution des structures lorsque l'on passe des fractions F1 aux fractions F4. Les fractions F1 sont caractérisées essentiellement par des structures "asphalténiques" ( K: 0-0,6) et aromatiques alcoylées ( K:0,6-0,75). Par contre, les fractions F2, F3 et F4 présentent en quantité importante des structures asphalténiques, la teneur en composés aromatiques alcoylées décroissant rapidement de F2 à F4.

On notera également le déplacement progressif (dans tous les cas) des maxima correspondant aux structures lourdes ("asphaltènes") vers les fortes masses ( $K \rightarrow 0$ ) quand on passe des fractions F1 à F4.

Dans le cas des **extraits NMP**, les structures aromatiques subsistent en moindre quantité dans les fractions F2 par rapport aux F1. La comparaison avec les **produits de solubilisation des charbons et des résidus NMP par MeOH/NaOH** montre la prépondérance des structures asphalténiques dans ces composés par rapport aux **extraits NMP**.

L'on peut noter également que pour la fraction F3 dans le cas des charbons après traitement par le mélange MeOH/NaOH, deux types de structures asphalténiques sont rencontrés (figure 79 b: pics 1 et 2). Un type (pic 1) se retrouve dans les résidus NMP après solubilisation et l'autre (pic 2) dans les extraits NMP. Dans le cas des fractions F4, seuls les résidus après traitement présente un type de structures asphalténiques (pic 1).

On en conclut donc que les structures asphalténiques présentent deux types de répartition en poids:

- l'un, rencontré dans les extraits NMP et qui préexistait dans les charbons;
- l'autre, présent dans les charbons d'origine et retrouvé de façon prépondérante dans les résidus après traitement par le mélange MeOH/NaOH.

### **3.5. Analyses élémentaires et masses molaires moyennes**

Nous donnons à titre indicatif les résultats de l'analyse élémentaire **CHN** (annexe 1) et de la **VPO** (annexe 16) des fractions de sonication et d'extrographie des dérivés de l'OC (tableau 37). Il n'est pas prudent dans le cas de mélanges aussi complexes d'attribuer une trop grande signification à ces dernières valeurs compte-tenu des problèmes suivants:

- diversité de composés de masses différentes
- présence de traces de solvants résiduelles après séchage.

	C	H	N	H/C	Mn (VPO)
<b>OC-E</b>					
HS	85,94	9,31	0,58	1,3	
TS	90,29	6,89	0,83	0,92	
THFS	85,3	6	1,92	0,84	800±25
THFI	82,43	4,8	2,01	0,7	
F1	91,98	8,58	0,79	1,12	
F2	87,77	6	1,09	0,82	
F3	82,04	5,89	2,2	0,86	
F4	78,72	5,46	1,64	0,83	
<b>TP-OC</b>					
HS	84,81	8,41	0,58	1,19	
TS	85,99	6,85	1,28	0,96	
THFS	84,96	6,2	1,43	0,88	820±20
THFI	87,45	4,31	1,39	0,59	
F1	87,17	8	0,36	1,1	
F2	85,37	6,31	1,01	0,89	
F3	85,19	6,1	1,69	0,86	
F4	80,76	5,63	1,45	0,84	
<b>TP-OC-R</b>					
HS	86,09	8,34	1,05	1,16	
TS	85,07	6,93	1,25	0,98	
THFS	78,65	5,83	1,32	0,89	1310±30
THFI	81,31	4,09	1,62	0,63	
F1	86,81	8	0,48	1,11	
F2	84,72	6,33	1,53	0,9	
F3	84,99	6,87	1,72	0,97	
F4	71,72	5,35	1,06	0,89	

Tableau 37. Caractéristiques analytiques des fractions US et EX des dérivés de l'OC

#### 4. CONCLUSION

L'application des méthodes de fractionnement primaire (**US** et **EX**) et de l'analyse structurale des fractions **US** et **EX** par des méthodes **spectroscopiques** et **chromatographiques** ainsi que les analyses **CHN** et **VPO** conduisent aux conclusions suivantes:

##### A. EXTRAITS NMP: (C)-E

Les extraits NMP sont constitués essentiellement de produits lourds (% THFI en US compris entre 54 et 72), cette teneur augmentant avec le rang du charbon (% conversion diminue).

Ces composés sont constitués:

- de structures paraffiniques mises en évidence par **GC-CC**;
- de structures aromatiques et asphalténiques mises en évidence par **GPC**.

Exceptés les bilans obtenus par **US** et **EX**, l'analyse structurale ne permet pas de différencier ces composés suivant le rang du charbon (les fractions insolubles prépondérantes (**THF-I** en **US** et **résidu** en **EX**) ne pouvant être identifiées par les techniques chromatographiques et spectroscopiques).

##### B. PRODUITS DE SOLUBILISATION DES CHARBONS (TP-(C)) ET DES RESIDUS NMP (TP-(C)-R)

La réactivité chimique du mélange MeOH/NaOH permet d'augmenter le pourcentage de conversion. Dans le cas des résidus NMP, des % de conversion plus importants en **EX** sont obtenus pour les charbons de bas rang FCM, FC et GC.

L'analyse structurale a montré que:

1. Des réactions d'alkylation mises en évidence par **RMN-1H** ont lieu;
2. Les composés présentent essentiellement des structures asphalténiques mises en évidence par **GPC**;
3. Les résidus NMP contiennent des composés de masses moyennes en nombre plus élevées (**VPO** des fractions THFS, cf tableau 37 et analyse par **GPC**: pic 1).

## Références bibliographiques

1. P.R. GRIFFITHS, *Chemical Infrared Fourier Transform Spectroscopy*, Wiley Interscience, New-York (1975)
2. P.R. SOLOMON, D.G. HAMBLÉN et R.M. CARANGELO, In *Coal and Coal Products: Analytical Characterization Techniques*, E.I. FULLER Jr. Ed., ACS Symposium Series 205, American Chemical Society; Washington, DC (1982)
3. P.B. TOOKE et A. GRINT, *Fuel*, **62**, 1003 (1983)
4. P.R. SOLOMON et R.M. CARANGELO, *Fuel*, **61**, 663 (1982)
5. M. STARSINIC, Y. Otake, P.L. WALKER Jr. et P.C. PAINTER, *Fuel*, **63**, 1002 (1984)
6. J.A.R. VAN VEEN et K. KING, *Fuel Process. Techn.* **16**, 3 (1987)
7. N.E. COOKE, O.M. FULLER et R.P. GAIKWAD, *Fuel*, **65**, 1254 (1986)
8. T. ZERLIA, *Fuel*, **64**, 1310 (1985)
9. S.-H. WANG et P.R. GRIFFITHS, *Fuel*, **64**, 229 (1985)
10. J.K. BROWN, *J. Chem. Soc.*, 755 (1955)
11. P.M. FREDERICKS et N.T. HOXON, *Fuel*, **65**, 1531 (1986)
12. P.C. PAINTER, R.W. SNYDER, D.E. PEARSON et J. KWONG, *Fuel*, **59**, 282 (1980)
13. R. MICHEL, P. LANDAIS, L. GERARD, J. KISTER, J.M. DEREPEPE et Z. BENKHEDDA, *Proceedings Coal Structure and Reactivity- Chemical, Physical and Petrographic Aspects*, Cambridge (UK), 5-7 septembre 1990, 64
14. J. KISTER et H. DOU, *Fuel Process. Techn.*, **12**, 19 (1986)
15. C.-Y. CHOI, S.-H. WANG et L.M. STOCK, *Energy & Fuels*, **2**, 37 (1988)
16. J. KISTER, M. GIULIANO, E. TOTINO et J.F. MULLER, *C. R. Acad. Sc. Paris*, t. **302**, Série II, 8 (1986)
17. E. TOTINO, Thèse Université de Metz (1986)
18. B. RIESSER, M. STARSINIC, E. SQUIRES, A. DAVIS et P.C. PAINTER, *Fuel*, **63**, 536 (1984)
19. G.R. DYRKACZ, C.A.A. BLOOMQUIST et P.R. SOLOMON, *Fuel*, **63**, 536 (1984)
20. D.W. KUEHN, R.W. SNYDER, A. DAVIS et P.C. PAINTER, *Fuel*, **61**, 682 (1982)
21. M. SOBKOWIAK, E. RIESSER, P. GIVEN et P. PAINTER, *Fuel*, **63**, 1245 (1984)
22. A. ROCHE, P. LANDAIS, Z. BENKHEDDA et A. BURNEAU, *Proceedings Coal Structure and Reactivity- Chemical, Physical and Petrographic Aspects*, Cambridge (UK), 5-7 septembre 1990, 22
23. P.C. PAINTER, M. STARSINIC, E. SQUIRES et A.A. DAVIS, *Fuel*, **62**, 742 (1983)
24. C.R. KINNEY et E.I. DOUCETTE, *Nature*, **182**, 785 (1958)
25. H.A. VAN VUCHT, B.J. RIETVELD et D.W. VAN KREVELEN, *Fuel*, **35**, 50 (1955)
26. H.N.M. DORMANS, F.J. HUNTJENS et D.W. VAN KREVELEN, *Fuel*, **36**, 321 (1957)
27. R. BENT et J.K. BROWN, *Fuel*, **50**, 47 (1961)

28. J. ALLAN, Natural and Artificial Diagenesis of Coal Macerals, Ph. D. Thesis, University of Newcastle Tyne (1975)
29. M.J. COPE, in Advances in Organic Chemistry Geochemistry, A.G. Douglas et V.R. Maxwell Ed., 663 (1979)
30. R. PROTONIC, K. RENRELT, Bull. Soc. Roy. Sci., **38**, 259 (1969)
31. A.P. LEGRAND, L'Actualité Chimique, mars, 27 (1985)
32. A.P. LEGRAND, Journal de Chimie Physique, **84** (10), 1203 (1987)
33. E.R. ANDREW, Nature, **182**, 1659 (1958)
34. E.R. ANDREW, Nature, **183**, 1802 (1959)
35. E.R. ANDREW, Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc., **8**, 1 (1971)
36. J. SCHAEFER et E.E. STEJSKAL, J. Am. Chem. Soc., **98**, 1031 (1975)
37. A. PINES, M.G. GIBBY et J.S. WAUGH, J. Chem. Phys., **59**, 569 (1973)
38. S.R. HARTMANN et E.L. HAHN, Phys. Rev., **128**, 2042 (1962)
39. F.P. MIKNIS, Solid State <sup>13</sup>C NMR in Coal research: Selected Techniques and Application, New Trends in Coal Science, Ed. Y. Yürüm, Kluwer Academic Publishers, 117 (1988)
40. R.M. DAVIDSON, Nuclear Magnetic Resonance Studies of Coal, IEA Coal Research, London, Report No. ICTIS/TR 32 (1986)
41. A. ALLA et E. LIPPMAN, Chem. Phys. Lett., **37**, 260 (1976)
42. S.J. OPELLA et M.H. FREY, J. Am. Chem. Soc., **101**, 5854 (1979)
43. S.J. OPELLA, M.H. FREY et T.A. CROSS, J. Am. Chem. Soc., **101**, 5856 (1979)
44. G.R. MACIEL, M.J. SULLIVAN, L. PETRAKIS et D.W. GRANDY, Fuel, **61**, 411 (1982)
45. K.W. ZILM, R.J. PUGMIRE, S.R. LARTER, J. ALLAN et D.M. GRANT, Fuel, **60**, 717 (1981)
46. R.J. PUGMIRE, K.W. ZILM, J. KARAS, L.B. ALEMANY, W.R. WOOLFENDEN, D.M. GRANT et P.H. GIVEN, Anal. Chem., **56**, 933 (1984)
47. J. KARAS, R.J. PUGMIRE, W.R. WOOLFENDEN, D.M. GRANT et S. BLAIR, Int. J. Coal Geol., **5**, 315 (1985)
48. R.J. PUGMIRE, K.W. ZILM, W.R. WOOLFENDEN, D.M. GRANT, G.R. DYRKACZ, C.A.A. BLOOMQUIST et E.P. HORWITZ, Org. Geochem., **4**, 79 (1982)
49. H. RETCOFSKY et D.I. VAN DER HART, Fuel, **57**, 421 (1978)
50. D.E. AXELSON, Solid State Nuclear Magnetic Resonance of Fossil Fuels; An Experimental Approach, Multiscience: Montreal, Canada (1985)
51. R.E. BOTTO et R.E. WINANS, Fuel, **62**, 271 (1983)
52. Y. OHTSUKA, T. NOZAWA, A. TOMITA, Y. TAMAI et M. HATANO, Fuel, **63**, 1363 (1984)
53. O. ITO, S. AKIHO, T. NOZAWA, M. HATANO et M. IINO, Fuel, **68**, 335 (1989)
54. D.L. VANDERHART et H.L. RETCOFSKY, Fuel, **55**, 202 (1976)
55. K.W. ZILM, R.J. PUGMIRE, D.M. GRANT, R.E. WOOD et W.H. WISER, Fuel, **58**, 11 (1979)
56. G.E. MACIEL, V.J. BARTUSKA et F.P. MIKNIS, Fuel, **58**, 391 (1979)

57. J.M. DEREPEPE, GERMS VIII, La Grande Motte, France, Mars 1984
58. C.E. SNAPE, D.E. AXELSON, R.E. BOTTO, J.J. DELPUECH, P. TEKELY, B.C. GERSTEIN, M. PRUSKI, G.E. MACIEL et M.A. WILSON, *Fuel*, **68**, 547 (1989)
59. L.B. ALEMANY, D.M. GRANT, T.D. ALGER et R.J. PUGMIRE, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6697 (1983)
60. P.D. MURPHY, T.J. CASSADY et B.C. GERSTEIN, *Fuel*, **61**, 1233 (1982)
61. L.B. ALEMANY, D.M. GRANT, R.J. PUGMIRE et L.M. STOCK, *Fuel*, **63**, 513 (1983)
62. P. D. MURPHY, B.C. GERSTEIN, V.L. WEINBERG et T.F. YEN, *Anal. Chem.*, **54**, 522 (1982)
63. H.L. RETCOFSKY, *Chemistry of Coal Utilization, Secons Supplementary Volume*, Ed. M.A. ELLIOT, 241 (1981)
64. H.L. RETCOFSKY, M. HOUGH et R.B. CLARLSON, *ACS Fuel Div. Preprints*, Vol. **24**, No. 1 (1968)
65. D.L. WOOTEN, H.C. DORN, L.T. TAYLOR et W.H. COLEMAN, *Fuel*, **55**, 224 (1976)
66. H.L. RETCOFSKY, J.M. STARK et R.A. FRIEDEL, *Anal. Chem.*, **40**, 1699 (1968)
67. D.W. GRANDY et L. PETRAKIS, *Fuel*, **58**, 239 (1979)
68. L. PETRAKIS et D.W. GRANDY, *Anal. Chem.*, **50**, 303 (1978)
69. H.L. RETCOFSKY, G.P. THOMPSON, M. HOUGH et R.A. FRIEDEL, *ACS Fuel Div. Preprints*, Vol. **22**, No. 5, 90 (1977)
70. L. PETRAKIS et D.W. GRANDY, *Fuel*, **59**, 227 (1980)
71. L. PETRAKIS et D.W. GRANDY, *ACS Fuel Div. Preprints*, Vol. **23**, No. 4, 147 (1978)
72. N. BERKOWITZ, P.A. CAVELL et R.M. ELOFSON, *Fuel*, **40**, 279 (1961)
73. R.A. FRIEDEL, J.A. QUEISER et H.L. RETCOFSKY, *J. Phys. Chem.*, **74**, 908 (1970)
74. H.L. RETCOFSKY, G.P. YHTOMPSON, R. RAYMOND et R.A. FRIEDEL, *Fuel*, **54**, 126 (1975)
75. H.L. RETCOFSKT, A.G. SHARKEY, Jr. et R.A. FRIEDEL, *Fuel*, **46**, 109 (1967)
76. C. YOKOKAWA, *Fuel*, **48**, 29 (1969)
77. C. YOKOKAWA, *Fuel*, **47**, 273 (1968)
78. U. LENZ, *Fuel*, **56**, 460 (1977)
79. M. SHIBAOKA et J.R. STEVEN, *Fuel*, **56**, 458 (1977)
80. I.B. GOLDBERG, H.R. CROWE, J.J. RATTO, R.P. RAYMUND et L.A. HEREDY, *Fuel*, **59**, 133 (1980)
81. R.J. BALTISHBERGER, R.A. KABA, K.J. KLABUNDE, K. SAITO, W. SUKALSKI, V.I. STENBERG et N.F. WOOLSEY, *Fuel*, **57**, 529 (1978)
82. S.W. DACK, M.D. HOBDAV, T.D. SMITH et J.R. PILBROW, *Fuel*, **64**, 219 (1985)
83. C.L. KWAN et T.F. YEN, *Anal. Chem.*, **51**, 1225 (1979)
84. H.L. RETCOFSKY, *Coal Science Technology Vol. 1*, Eds M.L. GORBATY, J.W. LARSEN, I. WENDER, Academic Press, New-York, 43 (1982)

85. H.L. RETCOFSKY, G.P. THOMPSON, M. HOUGH et R.A. FRIEDEL, in *Organic Chemistry of Coal*, ACS Symp. Ser., **71**, 142 (1978)
86. G.R. DYRKACZ et E.P. HOROWITZ, *Fuel*, **61**, 3 (1982)
87. D.E.G. AUSTEN, D.J.E. INGRAM, P.H. GIVEN, C.R. BINDER et L.W. HILL, *Coal Science*, Ed. P.H. GRUBER, ACS Adv. Chem. Series, **55**, 244 (1966)
88. B.G. SILBERNAGEL, L.A. GEBHARD, G.R. DYRKACZ et C.A.A. BLOOMQUIST, *Am. Chem. Soc.*, **121** (1984)
89. B.G. SILBERNAGEL, L.A. GEBHARD, G.R. DYRKACZ et C.A.A. BLOOMQUIST, *Fuel*, **65**, 558 (1986)
90. A.M. ALQUIE, Thèse 3e cycle, Paris (1970)
91. A.M. ALQUIE, A.P. LEGRAND, J. UEBERSFELD, R. CHAUVIN et P. CHICHE, *Carbon*, **10**, 401 (1972)
92. P.R. SOLOMON, C.L. SPIN et P.G. KOSKY, *Fuel*, **61**, 1080 (1982)
93. B. PILAWA, A.B. WIECKOWSKI et B. TRZEBICKA, *Erdöl und Kohle, Erdgas*, **43**, 189 (1990)
94. S. DUBER et A.B. WIECKOWSKI, a : *Fuel*, **63**, 1641 (1984), b : *Fuel*, **61**, 433 (1982)
95. M.S. SEEHRA, B. GHOSH, J.W. ZONDLO et E.A. MINTZ, *Fuel Process. Techn.*, **18**, 279 (1988)
96. M. IINO, T. TAKANOHASHI, S. OBARA, H. TSUETA et Y. SANOKAWA, *Fuel*, **68**, 1588 (1989)
97. B. PILAWA, A. B. WIECKOWSKI et S. DUBER, *Brennstoff und Kohle*, sous presse
98. B. NICKEL PEPIN-DONAT, A. JEUNET, H. CHARCOSSET et M. JAMOND, *Fuel*, **69**, 856 (1990)
99. R.H. FISH et J.J. KOMLENIC, *Anal. Chem.*, **56**, 510 (1984)
100. R.H. FISH, J.J. KOMLENIC et B.K. WINES, *Anal. Chem.*, **56**, 2452 (1984)
101. F. MORIYA, K. MAKINO, N. SUZIKI, S. ROKUSHIKA et H. HATANO, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 830 (1982)
102. R.G. SCHAEFER, *J. High. Res. Chromatogr. & Chromatogr. Commun.*, **8**, 267 (1985)
103. W. PÜTTMANN, C.B. ECKARDT et R.G. SCHAEFER, *Chromatographia*, **25**(4), 279 (1988)
104. P. BLANC, Thèse Université de Strasbourg (1989)
105. R.G. SCHAEFER, W. PÜTTMANN, *J. Chromatogr.*, **395**, 203 (1987)
106. W. PÜTTMANN, K. STEFFENS et W. KALKRUTH, *International Conference on Coal Science*, Ed. J.A. MOULIJN et al., Amsterdam, 411 (1987)
107. W. PÜTTMANN et R.G. SCHAEFER, *International Conference on Coal Science, Proceedings vol I*, Tokyo, Japan, 75 (1989)
108. M. RADKE, R.G. SCHAEFER, D. LEYTHAEUSER et M. TEICHMÜLLER, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 1787 (1980)
109. B. DURAND, G. NICAISE, J. ROUCACH, M. VANDENBROUCKE et H.H. HAGEMANN, in *Advances in Organic Geochemistry*, Eds R. CAMPOS et J. GONI, Madrid, 101 (1975)

110. J. ALLAN et S.R. LARTER, in *Advances in Organic Geochemistry*, Ed. J. WILEY, Chichester, 534 (1983)
111. H.-R. SCHULTEN et J.M. HALKET, *Org. Mass Spectrom.*, **21**, 613 (1986)
112. H.-R. SCHULTEN, N. SIMMLEIT et R. MÜLLER, *Anal. Chem.*, **59**, 2903 (1987)
113. A. VAN DER KAADEN, J.J. BOON, J.W. DE LEEUW, F. DE LANGE, P.J. WIJNAND-SCHUYL, H.-R. SCHULTEN et U. BAHR, *Anal. Chem.*, **56**, 2160 (1984)
114. H.-R. SCHULTEN, *Fuel*, **61**, 670 (1982)
115. N.E. VANDERBORGH, J.M. WILLIAMS Jr et H.-R. SCHULTEN, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **8**, 271 (1985)
116. H.-R. SCHULTEN et A. MARZEC, *Fuel*, **65**, 855 (1986)
117. H.-R. SCHULTEN, N. SIMMLEIT et R. MÜLLER, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **323**, 450 (1986)
118. W. XIANGMING, A. MARZEC et H.-R. SCHULTEN, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **333**, 793 (1989)
119. H.-R. SCHULTEN, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **6**, 251 (1984)
120. A. MARZEC et H.-R. SCHULTEN, *Fuel*, **66**, 844 (1987)
121. H.-R. SCHULTEN et A. MARZEC, *Fuel Process. Techn.*, **15**, 307 (1987)
122. A. MARZEC et H.-R. SCHULTEN, *Fuel*, **67**, 584 (1988)
123. H.-R. SCHULTEN, N. SIMMLEIT et A. MARZEC, *Fuel*, **67**, 619 (1988)
124. H.-R. SCHULTEN, A. MARZEC, P. DYLA, N. SIMMLEIT et R. MÜLLER, *Energy & Fuels*, **3**, 481 (1989)
125. I.G.C DRYDEN, *Fuel*, **30**, 145 (1951)
126. D. DUMAY, Thèse Université de METZ (1985)
127. M. ALULA, D. DUMAY et D. CAGNIANT, *Int. Conf. on Coal Science*, Maastricht, Ed. par J.A. MOULIJN et al. Elsevier Sc. Publ. Amsterdam, 707 (1987)
128. M. ALULA, Thèse Université de METZ (1988)
129. I. HALASZ, *Erdöl und Kohle*, **31**, 480 (1978); **32**, 571 (1979)
130. G.P. BLUMER, H.W. KLEFFNER, W. LUCKE et M. ZANDER, *Fuel*, **59**, 600 (1980)
131. S.R. MOINELO, R. MENENDEZ et J. BERMEJO, *Fuel*, **67**, 682 (1988)
132. S.R. MOINELO, R. MENENDEZ, J. BERMEJO et A. GARCIA, *Proc. Int. Conf. on Coal Science*, Pittsburg, 759 (1985)
133. M. DIACK, Thèse Université de METZ (1990)
134. M. ALULA, M. DIACK, R. GRUBER, G. KIRSCH, J.C. WILHELM et D. CAGNIANT, *Fuel*, **68**, 1330 (1989)
135. J.K BROWN et W.R. LADNER, *Fuel*, **39**, 87 (1960)
136. J.G. BERGMAN, L.J. DUFFY et R.B. STEVENSON, *Anal. Chem.*, **43**, 131 (1971)
137. W.A. DARK et W.H. McFADDEN, *J. Chromatogr. Sci.*, **16**, 299 (1978)

138. T. EDSTROM et B.A. PETRO, *J. Polym. Sci.*, 21, 171 (1978)
139. A. GENARD, Thèse de doctorat Université de Droit, d'Economie et des Sciences-Aix Marseille (1987)
140. C.A. PHILIP et R.G. ANTHONY, *Fuel*, 61, 357 (1982)
141. N. EVANS, T.M. HALEY, M.J. MULLIGAN et K.M. THOMAS, *Fuel*, 65, 694 (1986)

V. ETUDE DE L'INFLUENCE DES  
PHASES "MACROMOLECULAIRE  
ET MOLECULAIRE" SUR LA  
TEXTURE DES COKES.

ANALYSE PAR MICROSCOPIE  
ELECTRONIQUE  
A TRANSMISSION

## INTRODUCTION

Cette partie est consacrée à l'étude des phases "extractible (extrait) et non extractible (résidu)" obtenues par extraction à la NMP sur le comportement des charbons vis à vis de la cokéfaction. Notre objectif est de mettre en évidence le rôle de la composante moléculaire dans la formation de la phase plastique. De ce fait, nous avons effectué une analyse microtexturale des cokes résultant de la pyrolyse à 1000°C des charbons et des produits d'extraction par microscopie électronique à transmission (MET) (1, 2, 3). Cette technique permet d'imager directement les structures polyaromatiques d'une taille supérieure à 5 Å (unités structurales de base USB) et la microtexture du matériau (visualisation des orientations mutuelles dans l'espace des structures polyaromatiques planes).

### 1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE : APPORT DE LA MET DANS L'ANALYSE DES CHARBONS ET DES COKES

Les techniques de microscopie électronique permettent d'imager directement les structures des charbons et celles des cokes issus de leur pyrolyse à 1000°C.

Couplée à l'analyse élémentaire (C, H, O, rapport atomique O/H), l'analyse microtexturale permet :

- de différencier et de classer les charbons ;
- d'expliquer et de prévoir leur aptitude à la cokéfaction ;
- de mettre en évidence différentes phases carbonées individualisées (résines  $\alpha$  et  $\beta$ ), de suivre leur évolution au cours de la houillification, de préciser leurs interactions au cours de la pyrolyse et donc leur rôle au cours de la cokéfaction.

#### 1.1 Analyse des charbons

Nous rappelons ( cf p. 6 et 7) que les charbons dérivent de la maturation dans les sédiments de matières organiques, principalement d'origine lignocellulosique, auxquelles s'ajoutent des quantités plus ou moins importantes de spores, de pollens, d'algues ou de champignons (4, 5, 6) (cf p. 6,7). Cette maturation ou houillification se traduit par l'élimination d'abord d'eau et de gaz carbonique, puis de goudrons (hydrocarbures plus ou moins légers) et enfin de gaz (4). Au cours de ce processus, le charbon s'enrichit en carbone. Un certain nombre de critères basés sur l'analyse pétrographique ont permis de classer les charbons en fonction du degré de houillification (cf p. 1). Néanmoins, ces données et celles obtenues à partir des analyses chimiques et immédiates ne permettent pas toujours de prévoir ni de quantifier les propriétés physico-chimiques du charbon brut. A ce titre, la MET s'est révélée une technique de choix

pour suivre la houillification, celle-ci étant considérée comme une carbonisation nécessitant des temps longs (plusieurs millions à plusieurs centaines de millions d'années) mais des températures peu élevées (100, 200°C).

Selon Rouzaud (3), deux modèles de houillification ont pu être ainsi développés :

**-Modèle structural** (cf. figure 80 a) : l'évolution thermique naturelle d'un charbon se traduit par une aromatisation du matériau et par l'apparition de petits empilements de feuillets aromatiques de moins de 10 Å (7) similaires à ceux mis en évidence dans toutes les matières carbonées (8-11). Ceux-ci, contenant moins de douze cycles aromatiques empilés par deux ou trois, sont appelés **unités structurales de base (USB)**. Sur les bords des feuillets, sont greffées des fonctions oxygénées et hydrogénées progressivement éliminées au cours de la houillification (cf. figure 80 b : cas d'un matériau évolué).

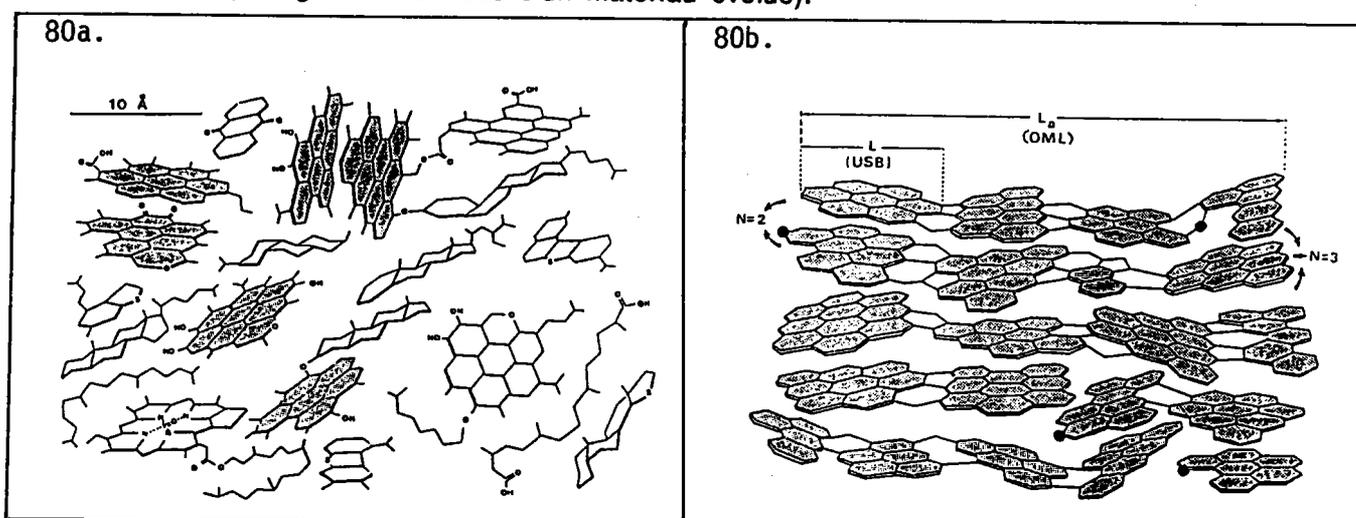


Figure 80. Modèles structuraux de matière carbonée

80 a . matière carbonée peu évoluée (8) ; 80 b. matière carbonée très évoluée (1)

**-Modèle microtextural** : deux stades de houillification peuvent être décrits :

dans un premier stade, les charbons libèrent d'abord leurs fonctions oxygénées sous forme d'eau et de gaz carbonique, puis leurs fonctions hydrogénées sous forme d'hydrocarbures liquides ou gazeux. Il s'ensuit un enrichissement en unités structurales de base USB. Les charbons de ce stade sont généralement constitués de particules solides à l'intérieur desquelles les unités structurales de base sont en désordre mutuel total.

A la fin de ce stade (7, 12, 13), marqué chimiquement par la fin du départ des hydrocarbures, apparaissent des orientations moléculaires locales d'une centaine d'Å, les charbons étant devenus des solides microporeux dont chaque paroi de pore est constituée d'une zone d'orientation moléculaire homogène, comme le montre la figure 81.

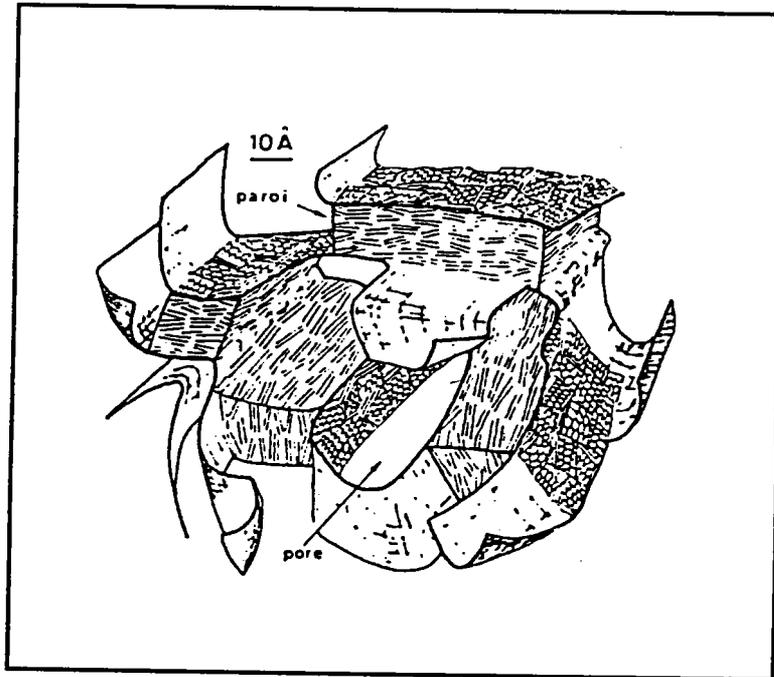


Figure 81. Modèle de la microtexture d'une matière carbonée après l'apparition d'une orientation moléculaire locale (14).

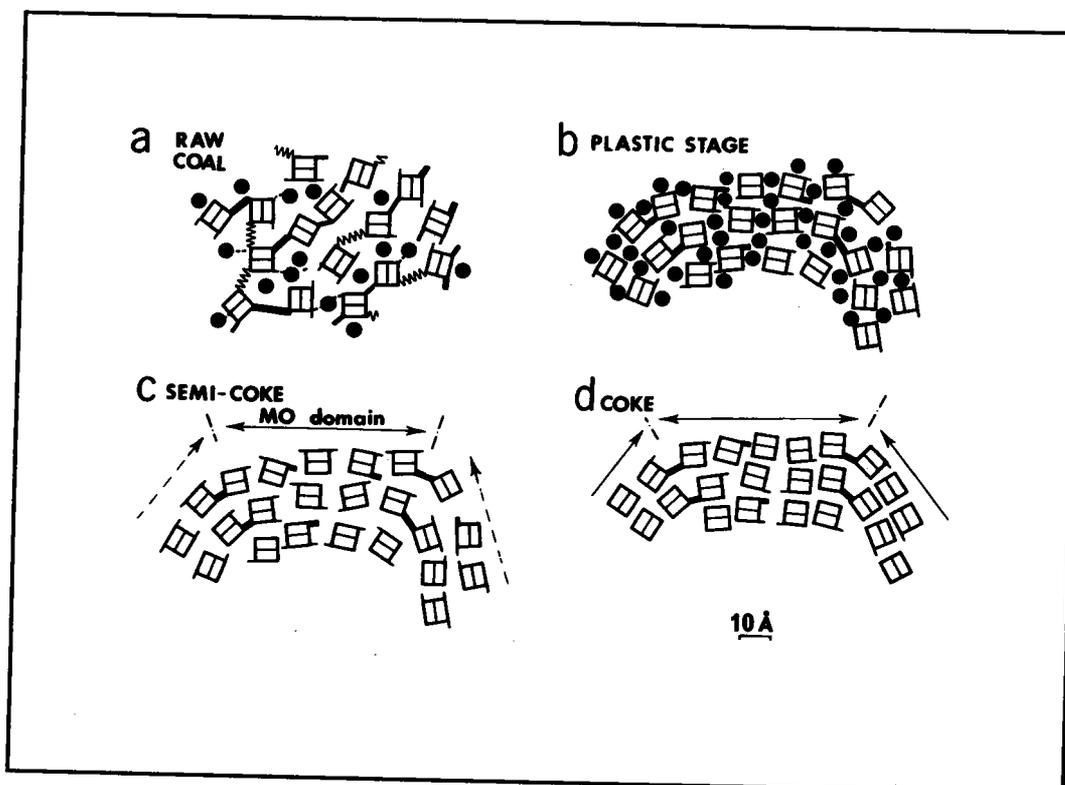
Dans un deuxième stade, les charbons ne libèrent plus que des hydrocarbures gazeux. Sous des contraintes mécaniques énormes, les pores s'aplatissent et une orientation moléculaire statistique à grande distance apparaît (une majorité d'unités structurales devient parallèle au lit)."

## 1.2 Analyse des cokes (charbons pyrolysés à 1000°C)

Au cours du traitement thermique, les matières carbonées passent par une **phase plastique** plus ou moins prononcée avant de se resolidifier sous forme semi coke vers 500°C. Elles forment ensuite, au dessus de 1000°C, un coke dont les propriétés physico-chimiques dépendent du charbon de départ (15, 16).

C'est grâce à la MET, qui permet de visualiser directement les USB, qu'un schéma d'évolution de la microtexture (figure 82) durant la pyrolyse d'un charbon a pu être développé (2).

Ce schéma fait appel au modèle de structure des charbons à deux composantes (cf p. 15 et 23).



**Figure 82.** Evolution de la microtexture du charbon durant la pyrolyse (2)  
 a. charbon brut ; b. phase plastique (env. 400-500°C) ; c. stade semi-coke (env. 500°C) ;  
 d. coke (env. 1000°C)  
 (≡) USB; (—) pont oxygéné; (∞) chaîne aliphatique; (—) hydrogène aromatique

Ainsi, selon Rouzaud (2), la **phase macromoléculaire** est constituée d'**USB** orientées au hasard et reliées entre elles par des ponts oxygénés (—) ou par des chaînes aliphatiques (∞). Les groupements oxygénés ou les hydrogènes aromatiques contenus dans le plan moyen des **USB** n'affectent pas leur aptitude à une possible réorientation en parallèle. A l'intérieur du réseau macromoléculaire, une **composante moléculaire** s'y trouve, plus ou moins fortement liée.

A partir d'environ 400°C, le réseau macromoléculaire est rompu et les **USB** sont libérées dans un milieu suspensif (théorie du métaplaste). Ce milieu est constitué de la partie thermostable de la **composante moléculaire** initiale et d'une nouvelle formée à partir des fragments des groupements hydrogénés. Il est également responsable du développement, entre 400 et 500°C, à l'échelle macroscopique d'un état plastique plus ou moins prononcé et, à l'échelle microscopique de la réorientation en parallèle des **USB** pour former des **domaines d'orientation moléculaire (DOM)**.

L'extension spatiale des **DOM** (formation de la microtexture) dépend de deux effets antagonistes, **l'effet de solvolysé de la phase moléculaire qui lui est favorable et l'effet de pontage des atomes réticulants comme l'oxygène qui la limite.**

Par la suite, la composante moléculaire disparaît (soit par évaporation, soit en contribuant par condensation à développer la phase macromoléculaire), la microtexture est figée et le stade semi coke est atteint. Aucune modification microtexturale n'est observée jusqu'au stade coke (1000°C), du moins en ce qui concerne le diamètre des domaines d'orientation moléculaire.

Dans le cas des charbons, l'hétérogénéité chimique et microtexturale de leurs différents composants est trop grande pour qu'on obtienne après traitement thermique une seule taille d'orientation moléculaire. La microtexture des cokes est classiquement décrite à l'aide d'un histogramme de taille des **DOM** comprenant 10 classes. D'une classe à la suivante, la taille des **DOM** croît suivant une loi pratiquement logarithmique : la classe 1 correspond aux **DOM** < 5 nm, la classe 10 aux **DOM** > 1 µm (lamelles).

Les charbons possédant des rapports atomiques O/H élevés, comme **les charbons de bas rang (début de stade 1 de houillification cf. p 186) ou les charbons ayant subi une oxydation**, restent pulvérulents au cours du traitement thermique et n'acquièrent que des orientations moléculaires de petite taille (**classes 1 et 2**). Les charbons de rang moyen (**milieu et fin de stade 1**) présentent des rapports O/H décroissants avec le rang. Ceci se traduit, après la pyrolyse, par des cokes présentant des lamelles (classe 10).

L'analyse microtexturale quantitative permet donc de caractériser et de prévoir les propriétés physico-chimiques et la qualité des cokes issus de charbons même très proches optiquement ou chimiquement, puisque **de faibles variations du rapport O/H se traduisent par de fortes variations microtexturales (7).**

## **2. REALISATION DES EXPERIENCES DE MET**

Les expériences de pyrolyse à partir de nos échantillons (extraits et résidus) et les analyses par **MET** ont été réalisées au Centre de Recherche sur les Solides à Organisation Cristalline Imparfaites (**CRSOCI**) au CNRS à Orléans par **M. Darif (LCO)** en collaboration avec **J.N. Rouzaud** et **F. Fortin (CRSOCI)**.

Les cokes ont été obtenus après pyrolyse des échantillons jusqu'à 1000°C ( vitesse de chauffe 4°C/min) sous balayage d'azote.

Nous avons vu que la technique de MET (fond noir 002), décrite par J.N. Rouzard (2), permet de visualiser les tailles des DOM allant de 5 nm à quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  et d'établir des histogrammes de classes (cf p.189) et d'en déduire la classe moyenne de l'histogramme ( $\overline{OM}$ ).

Ces expériences ont également été réalisées sur les charbons .

### 3. APPLICATION AUX CHARBONS ET AUX PRODUITS D'EXTRACTION

Les figures 83 à 86 montrent les histogrammes obtenus sur les cokes des charbons et des produits d'extraction. Les tailles d'orientation moléculaire moyenne sont reportées figure 87.

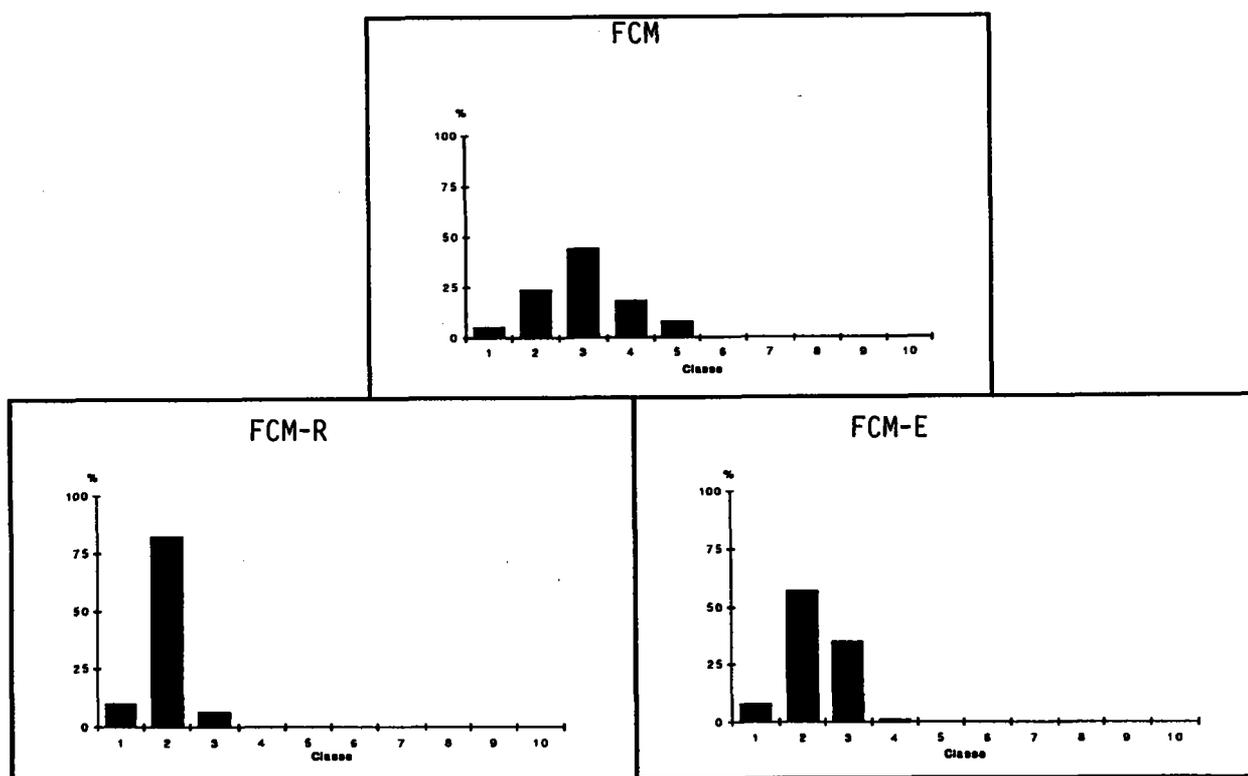


Figure 83. Analyse par MET. Histogrammes de tailles des DOM des cokes issus de la pyrolyse du FCM et de ses produits d'extraction : FCM-E et FCM-R

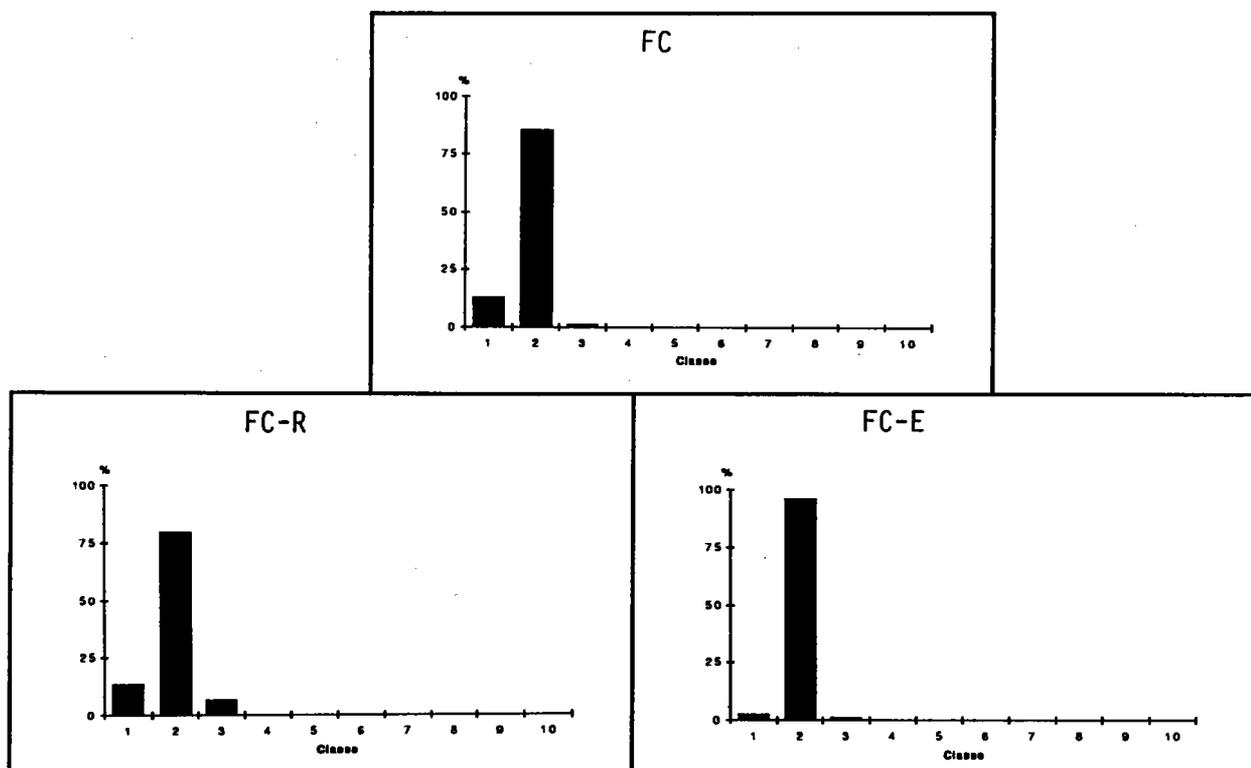


Figure 84. Analyse par MET. Histogrammes de tailles des DOM des coques issus de la pyrolyse du FC et de ses produits d'extraction : FC-E et FC-R

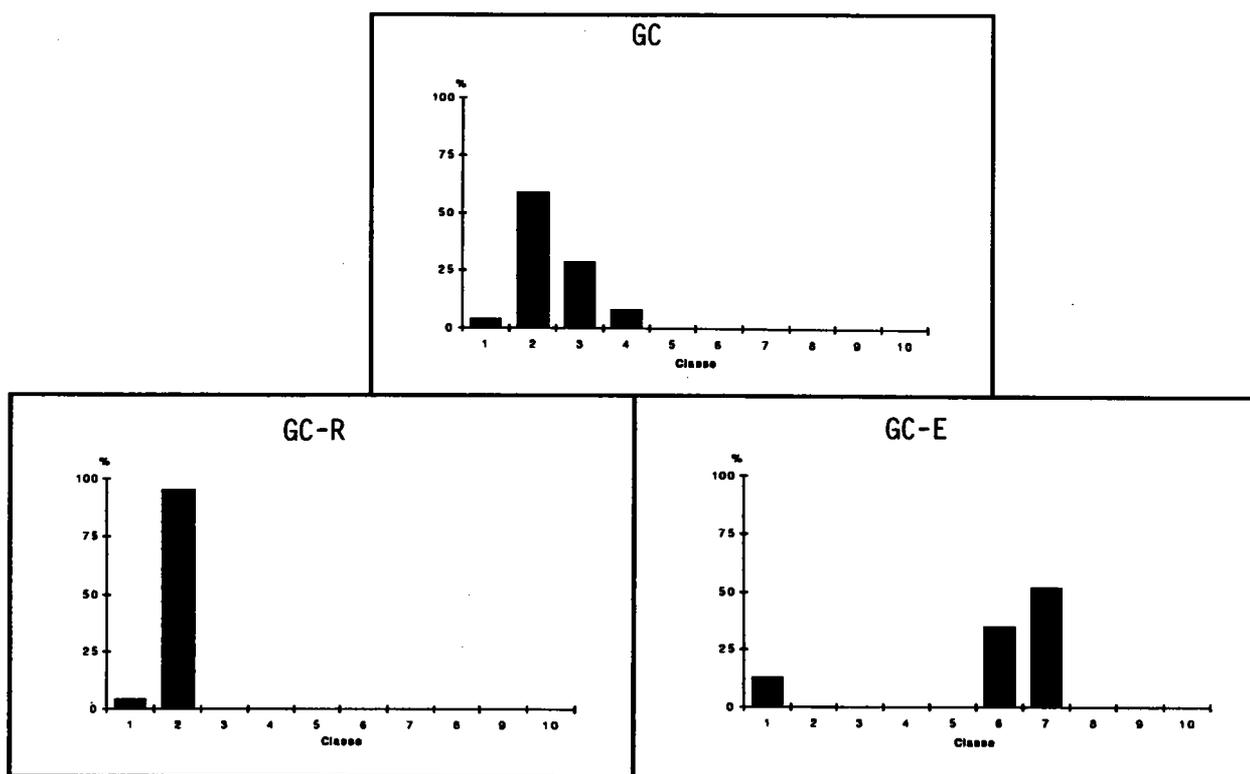


Figure 85. Analyse par MET. Histogrammes de tailles des DOM des coques issus de la pyrolyse du GC et de ses produits d'extraction : GC-E et GC-R

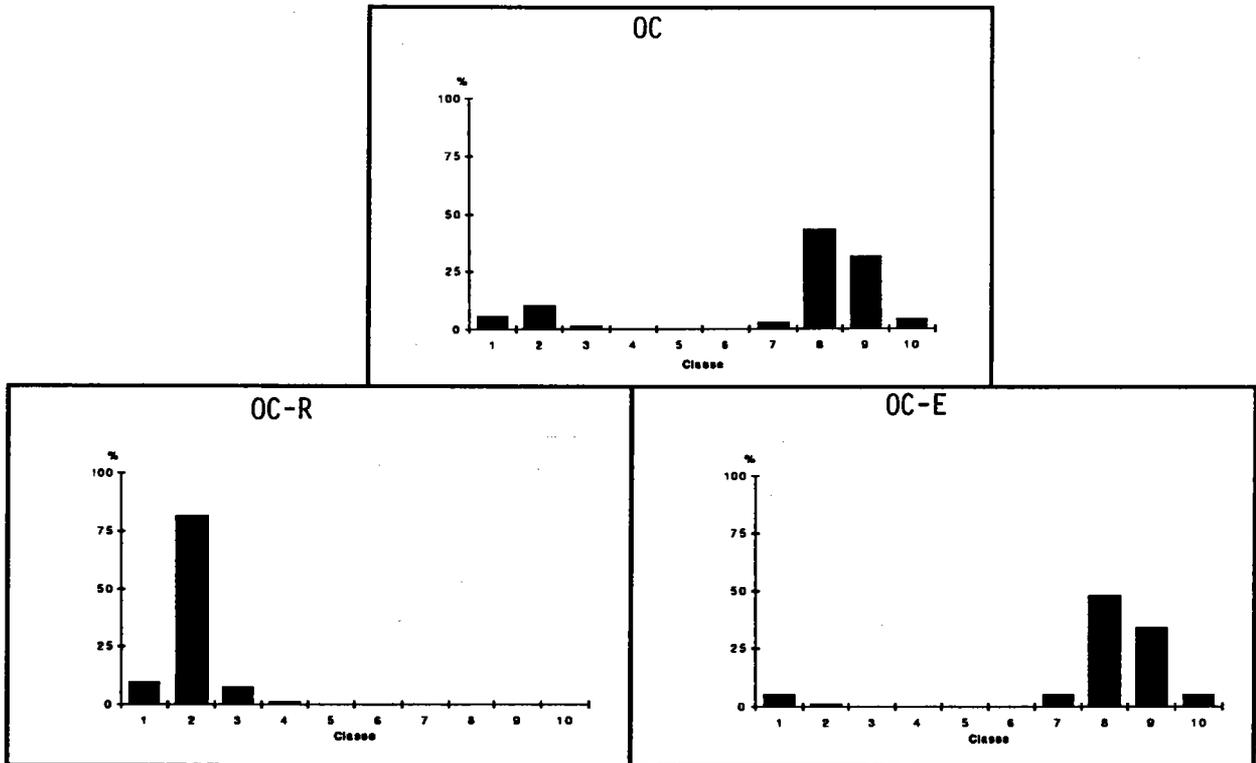


Figure 86. Analyse par MET. Histogrammes de tailles des DOM des coques issus de la pyrolyse de l'OC et de ses produits d'extraction : OC-E et OC-R

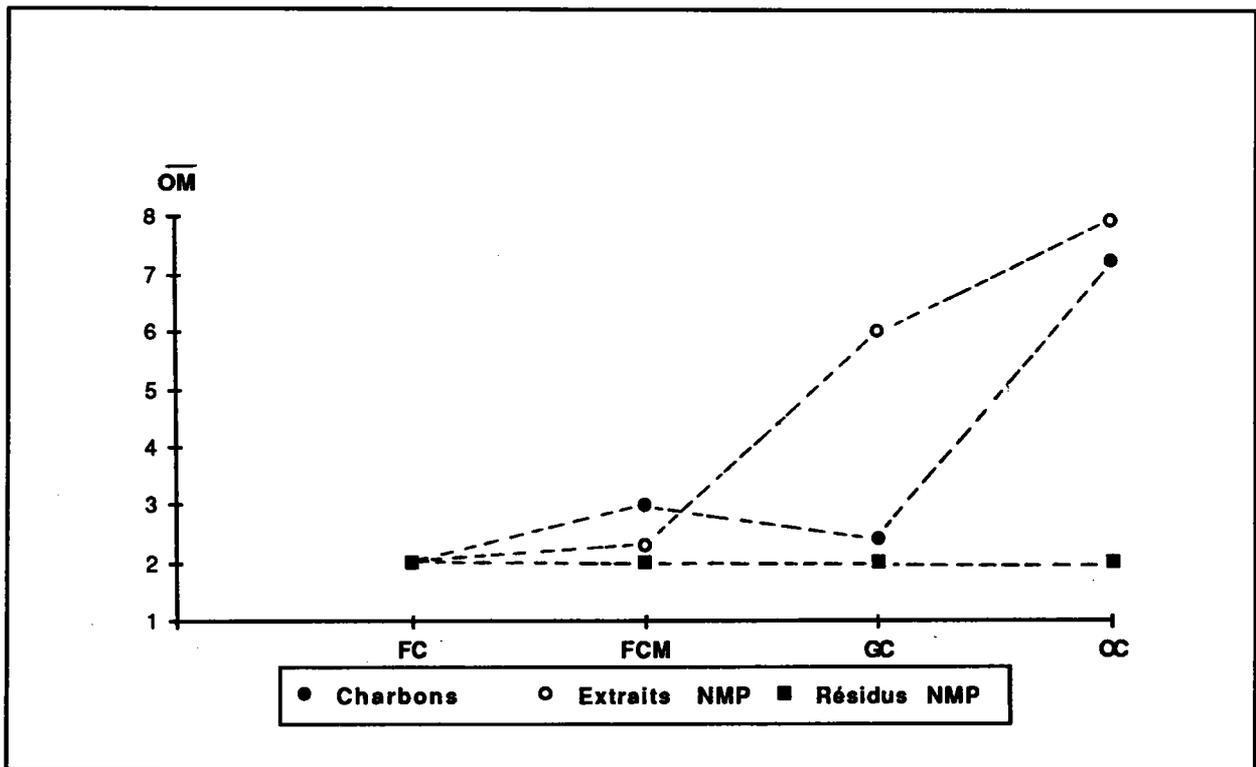


Figure 87. Analyse par MET. Classes moyennes des charbons et des produits d'extraction

Une analyse comparative de ces histogrammes ( figures 83 à 86) montre que la classe moyenne de l'histogramme augmente avec le rang du charbon ( $FC < FCM < GC < OC$ ). Dans le cas des résidus d'extraction à la NMP, les cokes sont constitués de très petits DOM (classes 1 et 3), ce qui démontre le rôle de la phase extraite dans la réorientation des USB .

Ce rôle a été précisé par la pyrolyse des extraits NMP. On observe que plus le rang du charbon de départ est élevé, plus grande est la taille des DOM des cokes des extraits (cf figure 87).

L'examen des analyses élémentaires (cf p. 54) montre que les résidus NMP présentent des valeurs de O/H élevées. L'obtention des classes de 1 à 3 est en accord avec le pouvoir réticulant de l'oxygène.

#### 4. CONCLUSION

Ces résultats permettent d'avancer un certain nombre de conclusions :

1. Seul l'OC présente de bonnes aptitudes à la carbonisation, ce qui est en accord avec son rang. A l'opposé, le FC ( quasi-identité des histogrammes entre charbon, résidu et extrait avec une prédominance de la classe 2) n'a aucune aptitude à la cokéfaction.
2. Les extraits NMP jouent un rôle prépondérant dans la formation de la phase plastique (mésophase). Les résultats obtenus dans le cas de l'OC montrent que l'extrait NMP serait responsable des réorientations et du développement des DOM au sein de la matrice et qu'il serait également le précurseur de la phase plastique conduisant à des DOM de grandes tailles.
3. Les résidus NMP s'avèrent totalement inactifs dans leur ensemble et s'apparenteraient plutôt à des charbons de bas rang.
4. Signalons que l'on ne peut pas identifier totalement la phase plastique avec la phase extractible à la NMP, une fraction de la phase extraite étant éliminée avant le stade plastique.

Ces résultats seront approfondis dans le travail de thèse de M. Darif (LCO), en collaboration avec J.N. Rouzard et F. Fortin (CRSOCl).

## Références bibliographiques

1. J.N. ROUZAUD, Thèse Université d'Orléans (1984)
2. J.N. ROUZAUD, Fuel Process. Techn., **24**, 55 (1990)
3. J.N. ROUZAUD, Entropie, **113-114**, 34 (1983)
4. D.W. VAN KREVELEN, Coal Elsevier, Amsterdam, 514 (1961)
5. B. ALPERN, B. DURAND, J. ESPITALIE et B. TISSOT, Adv. Org. Geochem., Pergamon Press, Oxford, **1** (1972)
6. M. TEICHMÜLLER et R. TEICHMÜLLER, In "Diagenesis in sedimentes and sedimentary rocks", chapter 5, G. LARSEN et G.V. CHILINGAR Eds., Elsevier, Amsterdam, 207 (1979)
7. J.N. ROUZAUD et A. OBERLIN, Proceed. Intern. Conf. on Coal Science, Düsseldorf, Valag Glükauf, Gmbh, Essen, Germany, 663 (1981)
8. A. OBERLIN, J.L. BOULMIER et M. VILLEY, In "Kerogen", B.DURAN Editor, technip. Paris, 191 (1981)
9. A. OBERLIN, J.L. BOULMIER et B. DURAND, Geochim. Cosmochim. Acta, **38**, 647 (1974)
10. A. OBERLIN, J. Microsc. Spectrosc. Electron., **7**, 327 (1981)
11. J.L. BOULMIER, A. OBERLIN, J.N. ROUZAUD et M. VILLEY, In "Scanning Electron Microscopy", SEM Inc., AMF O'HARE, Chicago, 1523 (1982)
12. J.N. ROUZAUD et A. OBERLIN, C.R. Acad. Sci. Paris, **296**, Serie II, 757 (1983)
13. J.N. ROUZAUD et A. OBERLIN, 16<sup>th</sup> Carbon Conf., San Diego, 451 (1983)
14. A. OBERLIN, M. VILLEY et A. COMBAZ, Carbon, **18**, 347 (1980)
15. F. BENSALD, Thèse d'Etat, Université d'Orléans (1983)
16. A. GARZA-GOMEZ, Thèse Docteur-Ingénieur, Université d'Orléans (1956)

# CONCLUSION GENERALE

Il convient, au terme de cette étude, de faire la synthèse des résultats acquis, à l'aide de techniques différentes dans leur principe, et qui ont chacune apporté leur contribution à l'objectif proposé.

Nous rappelons brièvement que ce dernier est consacré à la caractérisation des produits d'extraction ( extraits et résidus), obtenus par solvolysé d'échantillons de charbons et de leurs macéraux.

Nous nous placerons, dans cette synthèse, sur le plan du modèle du charbon à deux composantes , l'une moléculaire **M** et l'autre macromoléculaire **MM**. D'une part, nous essayerons de dégager les arguments permettant d'assimiler la phase extractible à la phase moléculaire. D 'autre part, nous montrerons les difficultés présentées par les deux conceptions de structure du charbon, selon que l'on se place au niveau moléculaire (vide supra) ou au niveau macro ou microscopique : notion de macéraux.

Nous précisons que les conclusions présentées concernent une étude portant seulement sur **quatre échantillons** de charbon ce qui peut être discutable, certains auteurs mettant en oeuvre, avec certainement des moyens techniques supérieurs aux nôtres, plusieurs dizaines d'échantillons.

La **première étape** de notre étude concerne l'obtention de la phase extractible. Au terme d'une étude bibliographique, consacrée aux propriétés des solvants, notre choix s'est porté sur la N-méthyl 2-pyrrolidinone (**NMP**), dans le cas de la solvolysé physique, et sur le mélange MeOH/NaOH, dans le cas de la solvolysé chimique.

Ayant constaté, sur molécules modèles, l'absence de réactivité chimique secondaire de la NMP, la méthodologie mise au point a été appliquée aux charbons et à leurs macéraux.

En ce qui concerne **les rendements d'extraction à la NMP** (p. 51 et 55) on notera :

a. qu'à partir des charbons, les rendements varient selon leur rang ( 29 à 42%), mais sont conformes aux données de la littérature;

b. que la quantité d'échantillon de charbons mise en oeuvre (1 à 10 g) influe sur les rendements, qui peuvent être nettement diminués dans le cas des faibles quantités. L'hétérogénéité de l'échantillon peut être en partie la cause de ces différences;

c. que les rendements varient considérablement avec la nature du macéral selon la séquence  
**vitrinite > exinite > fusinite.**

Ceci est en accord avec les propriétés de la NMP qui extrait les structures aromatiques (ou hydroaromatiques) de taille moyenne préférentiellement aux structures aliphatiques, dont l'exinite est particulièrement riche. Par contre, la forte condensation des structures aromatiques, dans le cas des fusinites, rend compte de la chute des rendements.

On notera également :

**L'absence de relation d'additivité, les rendements obtenus pour les charbons étant toujours supérieurs à ceux calculés à partir des compositions pétrographiques et des rendements obtenus pour chaque macéral pris isolément.**

Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce manque d'additivité ( les pertes signalées lors de la préparation des macéraux ne pouvant justifier en totalité ces différences):

- une modification de structure de surface des macéraux, due au procédé d'extraction, entraînerait des modifications de gonflement par rapport au gonflement "in situ";

- une interaction entre les macéraux au sein du charbon, favorisant l'action du solvant, sans que la nature de cette interaction puisse être précisée;

-une autre explication suggérée par J.N. Rouzard, serait la sélectivité de la séparation des macéraux réalisée par "hand-picking" à partir des lithotypes. On obtiendrait des macéraux non représentatifs des différents groupes ( vitrinite, exinite et fusinite) de macéraux présents dans les charbons.

On peut aussi se poser la question du bien fondé de conserver la notion de macéral quand on fait une réaction de solvolysse, qui met en jeu la sélectivité du solvant sur des **structures moléculaires**, quel que soit le macéral d'origine.

Les charbons et résidus d'extraction à la NMP ont été soumis à l'action chimique du mélange MeOH/NaOH. La solubilisation se fait avec des rendements de 90-95 % aussi bien dans le cas des charbons que dans ceux des résidus (cf p. 56).

A ce stade de notre étude, mettant en jeu les réactions de solvolysse, on peut émettre l'hypothèse que la **phase extractible à la NMP (E-NMP)** correspond à la **composante moléculaire M** et que le **résidu d'extraction à la NMP (R-NMP)** correspond en majorité à la **phase macromoléculaire MM**. La présence de phase **M** encore liée à la phase macromoléculaire **MM** ne peut être exclue.

La **deuxième étape** concerne l'analyse structurale des charbons, de leurs macéraux et des produits de solvolysse par des méthodes globales : **IR/TF, RMN <sup>13</sup>C et RPE**. Ces trois techniques permettent l'étude des échantillons au niveau moléculaire, mais sans fractionnement complémentaire.

- Par **IR/TF**, nos résultats ont mis en évidence l'analogie des groupements fonctionnels présents dans les charbons et leurs vitrinites. Ils ont confirmé la structure alkylée des exinites et l'aromaticité élevée des fusinites. Les mêmes groupements fonctionnels sont présents dans les extraits et les résidus NMP.

- les résultats ci-dessus obtenus par **IR/TF** sur les charbons et les macéraux ont été confirmés par **RMN <sup>13</sup>C CP/MAS**. L'utilisation des techniques de déphasage dipolaire ( **RMN <sup>13</sup>C CP/MAS/DD**) ont permis la détermination de plusieurs paramètres structuraux.

**Une relation d'additivité entre le charbon et ses macéraux a été constatée pour le facteur d'aromaticité  $f_a$  ( Car/Ctotal) et le facteur  $f_a^{aN}$  (Car non protonés/Car).**

Ces résultats sont aisément interprétables si on considère que les paramètres  $f_a$  et  $f_a^{aN}$  prennent en compte le **nombre et la nature des atomes de carbone** présents dans les échantillons, quelles que soient leurs origines macérales. Aucune interaction ne peut perturber ces mesures et la relation d'additivité est parfaitement logique.

Par contre, le paramètre  $T_{aNP}$ , traduisant le couplage des carbones aromatiques non protonés avec les protons voisins, est sous la dépendance de la conformation des molécules. Il est évident que la séparation des macéraux a modifié les conformations et qu'il ne peut y avoir relation

d'additivité. La grande dispersité des valeurs de TaNP peut suggérer l'existence d'interactions entre les macéraux bien que celles-ci ne soient pas quantifiables.

**En ce qui concerne les produits d'extraction ( extraits et résidus NMP) les spectres de RMN  $^{13}\text{C}$ , de même que d' IR/TF, ne permettent pas de les différencier.**

C'est certainement par application de la **Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)**, que le maximum d'informations a pu être obtenu en relation avec la notion de phases "moléculaire **M** et macromoléculaire **MM**". Les résultats les plus importants concernent les déterminations effectuées sous vide sur les charbons, sur les macéraux de même que sur les extraits et les résidus NMP, ainsi que sur les interactions charbon-NMP.

**Dans tous les cas (charbons, macéraux et résidus NMP), les spectres présentent deux raies, l'une large l'autre étroite. Par contre, les extraits NMP ne présentent que la raie large.**

L'observation d'une seule raie large dans le cas des charbons et macéraux, lors des déterminations à l'air, montre l'influence de l'oxygène adsorbé qui entraîne l'élargissement de la raie étroite.

L'attribution de ces deux raies est largement controversée dans la littérature, la question étant de savoir si la raie large doit être mise en relation avec un macéral donné (vitrinite-exinite) ou avec la phase moléculaire **M**, la raie étroite correspondant pour sa part à la fusinite ou à la phase macromoléculaire **MM**.

Les macéraux présentant toujours **deux raies**, l'attribution de celles-ci à un macéral donné (cf. ci-dessus) est difficilement soutenable et ne peut s'expliquer par une pollution d'un macéral par un autre. Supposons par exemple que le concentré de fusinite du Gas Coal (cf tableau 27 p. 115) ( $\Delta H_{pp}$  0,37) soit en mélange avec sa vitrinite, on devrait obtenir pour la raie large la valeur de  $\Delta H_{pp}$  de la vitrinite, soit 0,62.

D'autre part, la notion de macéral rend compte d'une structure microscopique du charbon et de ses origines géochimiques, alors que la RPE est sous la dépendance d'une structure moléculaire, comportant un centre paramagnétique, et traduit des phénomènes à l'échelle moléculaire.

**Nous sommes ainsi amené à attribuer les raies large et étroite respectivement aux phases moléculaire et macromoléculaire. L'obtention d'une seule raie dans le cas des extraits NMP permet d'assimiler la phase extractible à la phase moléculaire.**

Les interactions solvant/ phases **M** et **MM**, intervenant au cours du procédé d'extraction, ont été schématisées (p. 121) sur la base de la création de centres paramagnétiques résultant de la formation de complexes de transfert de charge entre centres donneurs et accepteurs. Le schéma permet d'interpréter les différences de concentration en spins (facteur **N**) dans les extraits et les résidus, par comparaison avec les charbons.

Un autre argument permettant d'assimiler l'extrait NMP à la composante moléculaire **M** est apporté par l'étude des **extraits NMP** ( charbons et macéraux) par **Py-FIMS**.

Les thermogrammes enregistrés ( figures 60 et 66 p. 142 et 150), donnant l'intensité du courant ionique en fonction de la température, montrent que, dans tous les cas, **deux maxima** sont obtenus. Le premier (**M1**), nettement défini, correspond aux produits volatilisables **sans pyrolyse** ( T: 235-400°C). Les profils obtenus à des températures supérieures ( maximum **M2** ou décroissance irrégulière) correspondent à des produits nécessitant un apport thermique plus important pour leur dévolatilisation d'où un **risque de pyrolyse**.

Si, d'après les données de la littérature, concernant les charbons bruts, **M1** correspondrait à la dévolatilisation de la phase moléculaire **M**, la seconde partie du thermogramme correspondrait à la phase **MM**. Dans le **cas de nos extraits**, si le maximum **M1** peut être attribué sans hésitation à la composante moléculaire **M**, la question pouvait se poser d'attribuer le maximum **M2** à une partie de la composante **MM** entraînée au cours de l'extraction. Cette hypothèse n'a pas été retenue: des réactions de pyrolyse ont été nettement mises en évidence (production de produits légers et de phénols à partir de 350-400°C) auxquelles correspond la seconde partie des thermogrammes.

L'étude par **Py-FIMS** a permis de préciser les valeurs des masses **m/z** s'échelonnant entre 100 et 550 pour les constituants principaux, les valeurs extrêmes pouvant atteindre 900.

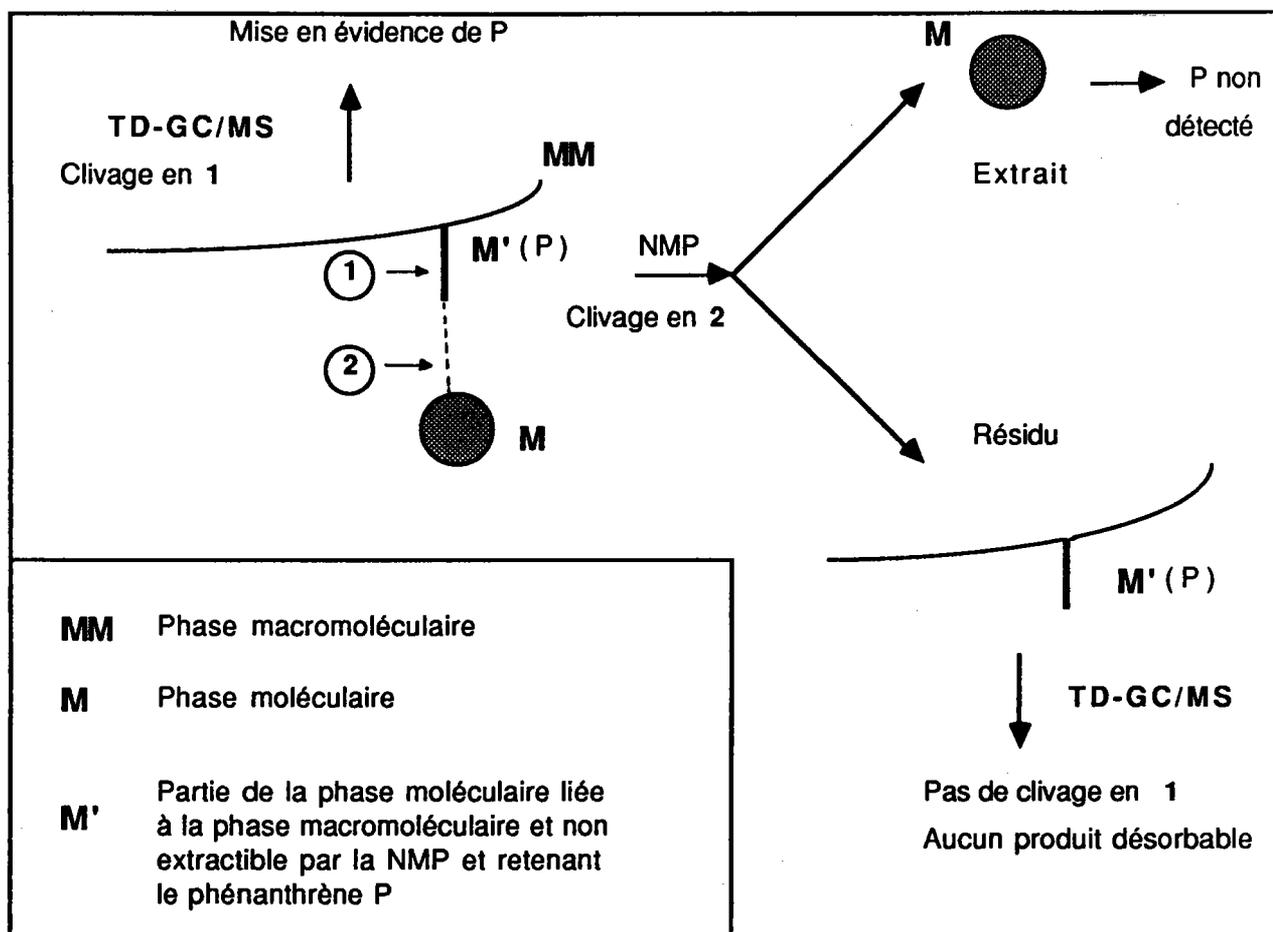
**En conclusion, qu'il s'agisse des extraits NMP des charbons ou ceux des macéraux, les produits dévolatilisés par Py-FIMS correspondent à la phase moléculaire M, des réactions de pyrolyse se produisant aux températures plus élevées.**

De façon complémentaire, la **thermodésorption couplée à la chromatographie gazeuse suivie de la spectrométrie de masse**, opérant à une température  $< 350^{\circ}\text{C}$ , température à laquelle il ne peut être question de pyrolyse, a apporté des informations quantitatives et qualitatives sur les produits désorbés à partir des charbons et des macéraux. La limite de cette méthode est la faiblesse des rendements en produits désorbés. Néanmoins des différences significatives entre les charbons et leurs macéraux ont été mises en évidence. Leur interprétation est rendue difficile par l'absence de données concernant "l'historique" des charbons étudiés.

Si la méthode n'a pu être appliquée aux extraits, la forte concentration en produits volatils entraînant une saturation de la colonne, il est significatif que pour les résidus, aucun produit n'a pu être détecté. Ceci permet de les assimiler à la composante macromoléculaire **MM** dont la dévolatilisation nécessite des températures  $> 350^{\circ}\text{C}$ .

En comparant la thermodésorption par **TD-GC/MS** et **Py-FIMS**, il nous paraît intéressant de signaler dans cette conclusion l'anomalie "apparente" présentée par les résultats concernant la mise en évidence de certains composés individuels tel le phénanthrène, dans les macéraux et leurs extraits NMP du Gas Coal **GC**. D'une part, si on se reporte au tableau 30 ( p. 131), on constate que par **TD-GC/MS**, à partir du **macéral total**, la quantité de phénanthrène désorbée décroît de V-GC (62) à E-GC (63) et F-GC ( 5). On rappelle en outre qu'aucun produit n'est désorbé par **TD-GC/MS** à partir des résidus NMP. D'autre part, si on se reporte aux résultats signalés p. 151, le phénanthrène ( $m/z = 178$ ) a été détecté par **Py-FIMS** de façon très caractéristique dans les **extraits NMP de l'exinite et de la fusinite**, mais est pratiquement totalement absent dans l'**extrait NMP de la vitrinite**. Ceci peut être interprété, comme étant dû à des interactions différentes selon les macéraux entre des constituants de la phase **M** et la matrice **MM**. On sait à ce propos que certains auteurs ont suggéré la possibilité qu'une partie de la phase **M**, non extractible restait liée à la phase **MM**.

Dans l'exemple présent on aurait, dans le cas de la **vitrinite**, rétention de phénanthrène dans cette partie de la phase **M**, non extractible par la NMP, et par suite ce composé ne serait pas décelé par **Py-FIMS** de l'extrait NMP. Les conditions de la thermodésorption permettent la rupture de ces interactions à partir du macéral global (avant extraction) avec mise en évidence du phénanthrène. Par contre, cette technique ne permet pas cette rupture à partir du résidu. Le schéma ci-après peut résumer cette discussion.



La troisième étape de notre travail concerne l'identification structurale, en termes de familles chimiques, des produits de la solvolysé physique par la NMP. Les méthodes d'investigation (sonication US et extrographie EX) n'étant applicables qu'aux extraits, les résidus (de même que les charbons) ont été étudiés par les mêmes méthodes, après traitement par le mélange MeOH/NaOH.

Les conclusions essentielles sont les suivantes :

- Les extraits NMP sont constitués essentiellement de produits lourds (cf Py-FIMS ; structures à 5-7 cycles, résultats confirmés par la chromatographie de perméation de gel). Les fractions HS, TS (sonication) et F1, F2 (extrographie) sont très minoritaires (cf histogrammes figure 70a p. 163). Il est vraisemblable que ces fractions "légères" sont facilement dévolatilisées et correspondent aux produits détectés par TD-GC/MS. L'étude de ces fractions légères par GC-CC n'a permis que l'identification des paraffines, ces dernières masquant totalement les structures aromatiques, d'où l'intérêt des méthodes thermiques (TD-GC/MS et Py-FIMS).

- La réactivité des charbons et des résidus NMP vis à vis du traitement par le mélange MeOH/NaOH est fonction de leur teneur en oxygène (cf p. 57, 164), ce qui est en accord avec les mécanismes discutés (p. 38). Un fait intéressant relevé est l'analogie entre les histogrammes d'extrographie obtenus à partir du traitement par MeOH/NaOH des charbons (fig. 70b) et celui des résidus NMP (fig. 70c) : la présence de la phase extractible dans le charbon n'entraînerait donc aucune modification dans la répartition des structures chimiques, ce qui laisse supposer une similarité de structures avec celles obtenues à partir des résidus. Ceci rejoindrait l'hypothèse de Van Krevelen reportée p. 17.

L'importance de la participation de la composante moléculaire, représentée par la phase extractible, aux réactions impliquées dans le processus de **cokéfaction** a été mise en évidence par **microscopie électronique par transmission MET**. L'étude a porté sur les cokes obtenus par pyrolyse à 1000°C des charbons et des produits d'extraction (extraits et résidus). Les histogrammes d'orientations moléculaires OM ( cf p. 190-192) ont montré :

- a. Que les **résidus NMP** ne contribuent pas à l'orientation des **DOM** de classe > 2.
- b. Que les **extraits NMP** contribuent de façon prépondérante aux **OM** de classes comprises entre 2 et 10.
- c. Cette contribution est modulée selon la nature du charbon et varie suivant la séquence

	<b>FC &lt; FCM &lt;&lt; GC &lt;&lt; OC</b>			
<b>OM</b>	<b>2</b>	<b>2.1</b>	<b>6,4</b>	<b>7,9</b>

On constate que deux extraits NMP (FC-E et OC-E) peuvent conduire à des résultats totalement différents en ce qui concerne la formation des **DOM** et par suite celle de la mésophase. Notons que le bon comportement de l'Orthocoking Coal **OC** est parfaitement en accord avec ses bonnes propriétés cokéfiantes alors, qu'à l'opposé le Flame Coal **FC** est impropre à la cokéfaction.

Pour interpréter ces résultats, nous nous sommes reportés à la différence de structures chimiques des extraits **FC-E** et **OC-E** telle qu'elle apparaît dans les histogrammes de sonication et d'extrographie présentés figure 70. Il est clair qu'on peut en priorité exclure la participation des fractions **HS** et **TS** (**US**) ou **F1** et **F2** (**EX**) compte-tenu de leurs faibles concentrations. On relèvera l'analogie significative avec la précédente séquence, de celles relatives respectivement aux fractions **THFI** (**US**) et aux **résidus d'extrographie** (demeurés sur la colonne):

THFI US      FCM < FC < GC < OC

RESIDUS EX    FCM < FC < GC < OC.

Il semble ainsi que les fractions **THFI** ( entre 50 et 70% de l'extrait **NMP** et dont les rendements sont généralement analogues à ceux des résidus **EX**) soient directement impliquées dans l'obtention d' **OM** de grandes classes.

Notre travail pourrait donc être poursuivi par l'étude du comportement des fractions **THFI** des extraits **NMP** ( ou résines  $\alpha$ ) au cours des processus de cokéfaction.

Le travail que nous venons de présenter ouvre la voie à plusieurs axes de recherche qu'il serait intéressant de poursuivre.

Nous relevons à titre d'exemple l'étude de la **modification des groupements fonctionnels** (ex: **COOH**, **OH**) des charbons, macéraux et produits d'extraction, que l'on peut apporter par réactions chimiques (oxydation, alkylation réductrice ou non), ceci permettant de suivre l'influence de ces modifications sur les rendements d'extraction, les résultats de **RMN <sup>13</sup>C CP/MAS/DD** et les résultats **RPE**. En outre, cette étude permettrait de préciser le mécanisme du traitement de ces produits carbonés par le mélange **MeOH/NaOH**.

Un autre sujet d'intérêt serait l'approfondissement des comparaisons- abordées ici que dans un seul cas- entre les résultats de **TD-GC/MS** et **Py-FIMS** dans l'optique de voir s'il y a là une possibilité de mettre en évidence la double nature de la phase moléculaire, simplement piégée par le réseau macromoléculaire tridimensionnel ou plus fermement retenue par ce dernier.

Cette étude a fait appel à un certain nombre de techniques "lourdes" non disponibles dans notre laboratoire. Nous tenons à souligner qu'elle n'a pu être réalisée que grâce à l'excellente et amicale collaboration d'équipes franco-polonaises dans le cadre du PICS, qui nous ont apporté une aide appréciable tant sur le plan des réalisations expérimentales que celui des discussions scientifiques.

A cette collaboration s'est ajoutée celle (hors PICS) d'équipes allemandes dans le domaine de la spectrométrie de masse ( Dr. PÜTTMANN, Prof. SCHULTEN et Prof. SEVERIN).

Que tous soient remerciés encore une fois ici.

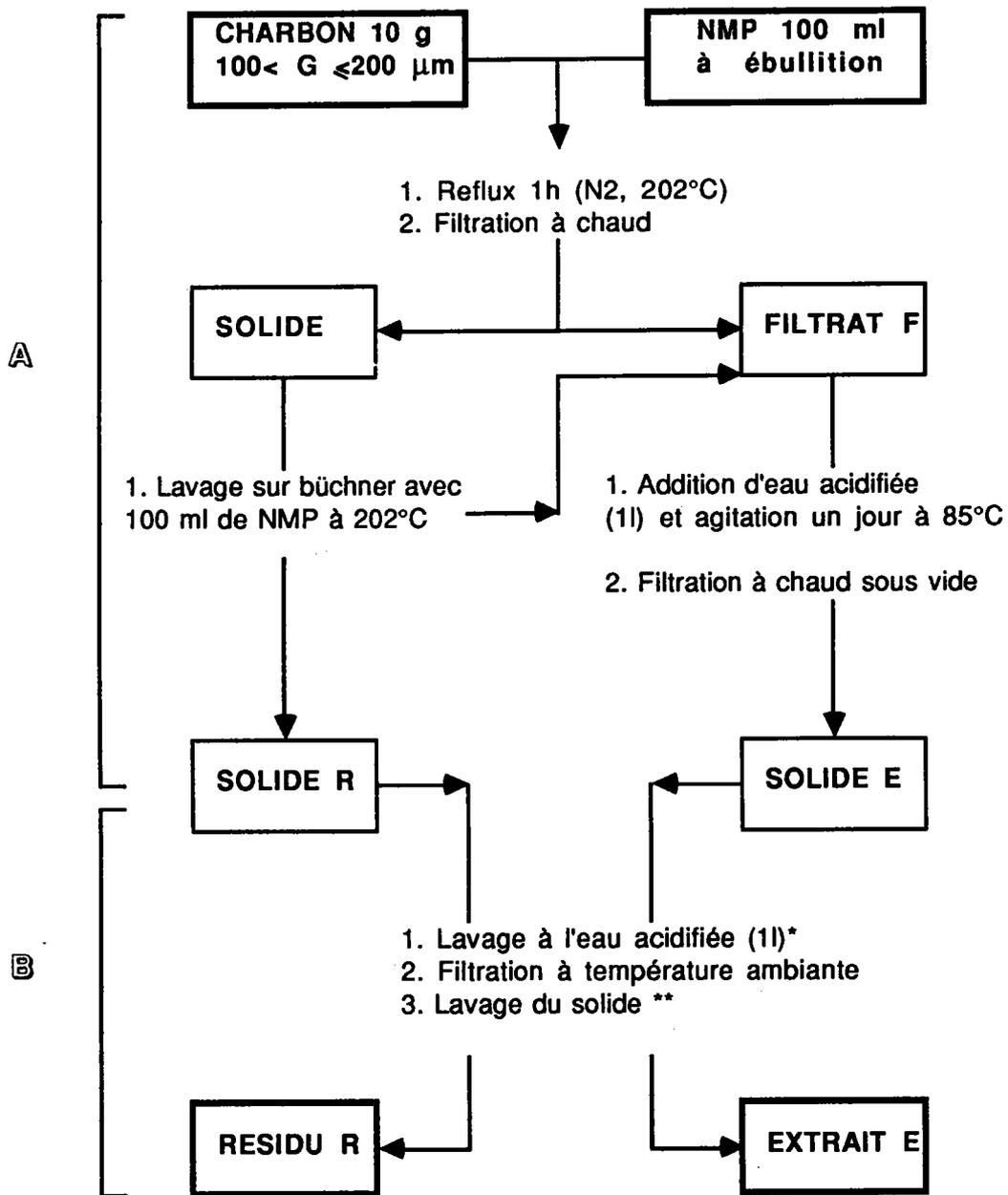
# ANNEXES

# EXTRACTION A LA NMP

La procédure se divise en deux étapes:

**A : TRAITEMENT A LA NMP**

**B : PURIFICATION DES PRODUITS D'EXTRACTION**



\* Les opérations 1 et 2 sont répétées deux fois dans le cas du solide R

\*\* Lavage à l'éther dans le cas du solide R et à l'eau pour le solide E

Pour la première étape, le protocole décrit par Renganathan (1) a été conservé, excepté pour la précipitation du solide E: le filtrat F est additionné d'eau acidifiée ( 2 ml HCl pour 1000 ml d'eau) puis agité un jour à 85°C. Le solide E est alors collecté par filtration puis récupéré par addition d'acétone afin d'entraîner les particules agglutinées sur les parois du büchner et sur les filtres en vue de sa purification.

Les produits obtenus après ces deux étapes : résidu et extrait sont alors séchés sous vide à 100°C durant 2 à 3 jours puis pesés.

L'efficacité de l'élimination de la NMP est testée par IR (bande 1675-1680 cm<sup>-1</sup>) et par détermination de la teneur en azote.

### Rendement d'extraction

Les rendements d'extraction sont calculés comme suit à partir des poids en résidus NMP (moins de pertes expérimentales pour l'obtention des résidus) et sur la base sec et sans cendres :

Rendement  
d'extraction (% en poids) =

$$\frac{m_{\text{charbon}} - m_{\text{résidu}}}{m_{\text{charbon}}} \times 100 \times \frac{1}{1 - (\text{cendres} + \text{H}_2\text{O} / 100)}$$

### Choix de la granulométrie

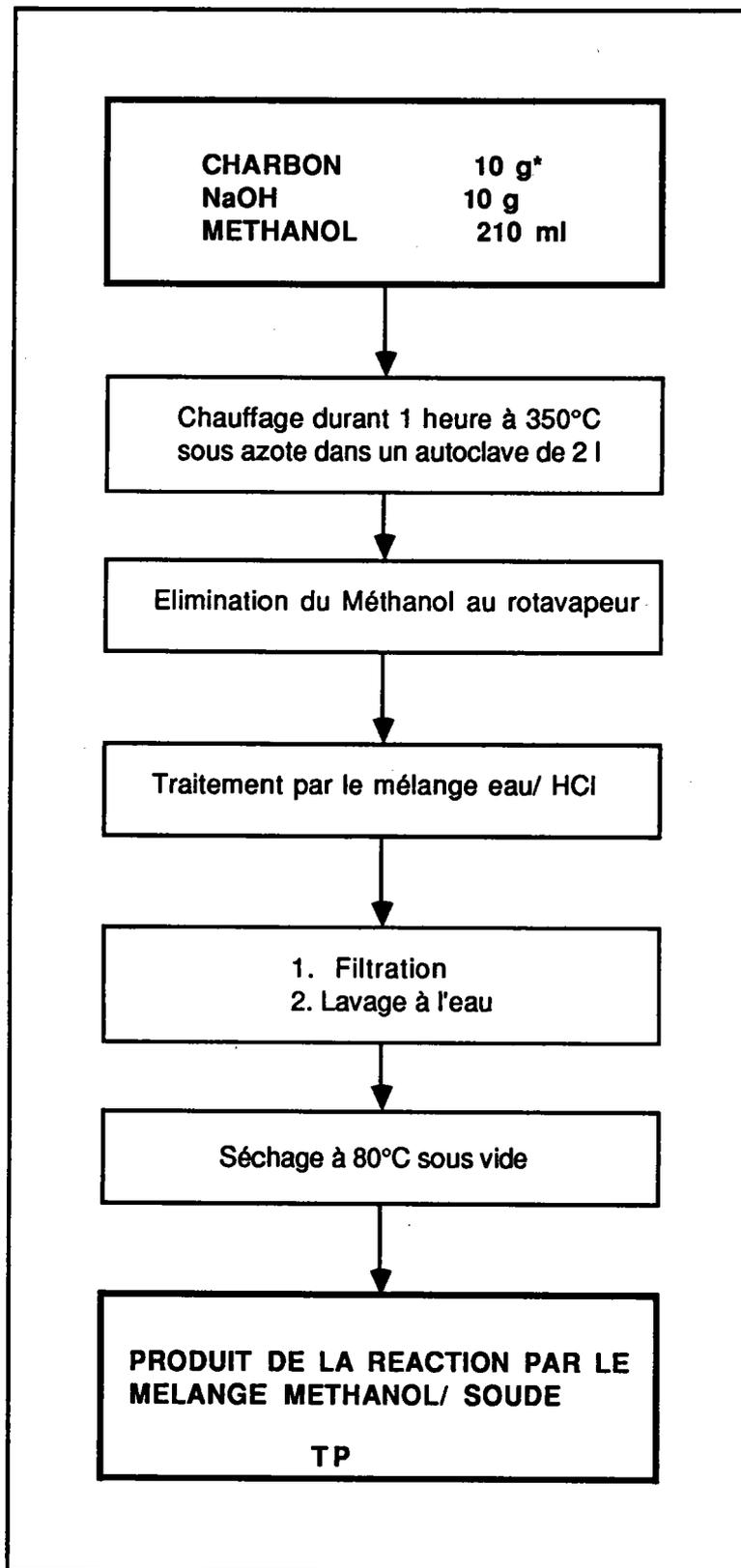
Dans l'étude des charbons, se pose le problème de la granulométrie. Selon celle-ci, il est probable que l'extraction se fasse avec plus ou moins de facilité.

Pour étudier ce paramètre, nous avons broyé selon 3 tranches granulométriques (a :  $G \leq 100 \mu\text{m}$ ; b :  $100 < G < 200 \mu\text{m}$ ; c :  $200 < G < 250 \mu\text{m}$ ), le charbon OC. Les rendements suivants ont été obtenus: a : 42 %; b : 43 %; c : 42 %.

Il ressort de ces essais que l'influence de la granulométrie est faible. Pour réaliser les extractions, nous avons sélectionné la granulométrie:

$$100 < G \leq 200 \mu\text{m}$$

(1). K. RENGANATHAN, J.W. ZONDLO, A.H. STILLER, G. PHILLIPS et E.A. MINTZ, International Conference on Coal Science, J.A. MOULJIN et al. , Elsevier Science Publishers B.V, Amsterdam, 367 (1987)



\* Le charbon avant réaction est séché sous vide à 80°C

**Annexe 1**

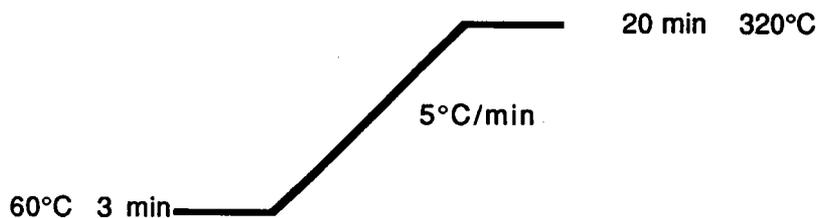
**ANALYSE CENTESIMALE**

Appareil : CARLO ERBA  
Gaz vecteur : Hélium  
Température du four : 1050°C  
Éléments analysés : C,H,N par détection chromatographique de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et N<sub>2</sub>

**Annexe 2**

**CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE  
SUR COLONNE CAPILLAIRE ( ON COLUMN)**

Appareil : CARLO ERBA GC-6000 Vega Series 2  
Gaz vecteur : Hélium  
Injecteur : "On column"  
Colonne : Chrompack CP SIL5 (25 mx 0.32 mm)  
          épaisseur de film 0.27 µm  
Détecteur : FID (T= 350°C)  
Volume injecté : 0.5 µl  
Acquisition et traitement des données : Intégrateur Shimadzu C-R4A CHROMATOPAC  
Programmation de température :



Appareil : Spectrophotomètre IR-PERKIN ELMER 881

Concentration : -solide : 1 à 2 % d'échantillon dans KBr

Les principales fréquences des groupements chimiques observées dans nos échantillons sont reportées ci-après..

Bande (cm-1)	Attribution
3300	Vibration de valence des OH
3030	Vibration de valence des CH aromatiques
2940	Vibration de valence des CH aliphatiques
2925	Vibration de valence des CH <sub>2</sub> et CH <sub>3</sub>
2860	Vibration de valence des CH aliphatiques
1700	Vibration de valence des C=O
1600	Vibration de valence des C=C aromatiques
1500	Vibration de valence des C=C aromatiques
1460-1450	Vibration de déformation des CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub>
1380	aliphatiques et cycliques ( $\delta$ )
1300-1000	Vibration de valence des C-O (phénols, alcools, éthers)
900-700	Vibration de déformation hors du plan des CH aromatiques ( $\gamma$ )

**Appareillage**

Spectrophotomètre NICOLET 60 SX  
muni d'un logiciel de traitements de données

**Préparation des pastilles**

Elles sont préparées à partir d'un mélange de x mg d'échantillon et y mg de KBr  
( x= 10 mg; y= 1000 mg pour les charbons et les produits d'extraction et  
x= 2-5 mg; y= 350-1000 mg pour les macéraux) afin d'obtenir des proportions  
relative de 1% d'échantillon dans le cas des charbons et 0,5% pour les macéraux.

Après homogénéisation durant 30 minutes, on prélève 200 mg afin d'obtenir  
des pastilles dans les conditions classiques (13 mm de diamètre ). Celles-ci  
sont alors séchées pendant 24 heures à 105°C.

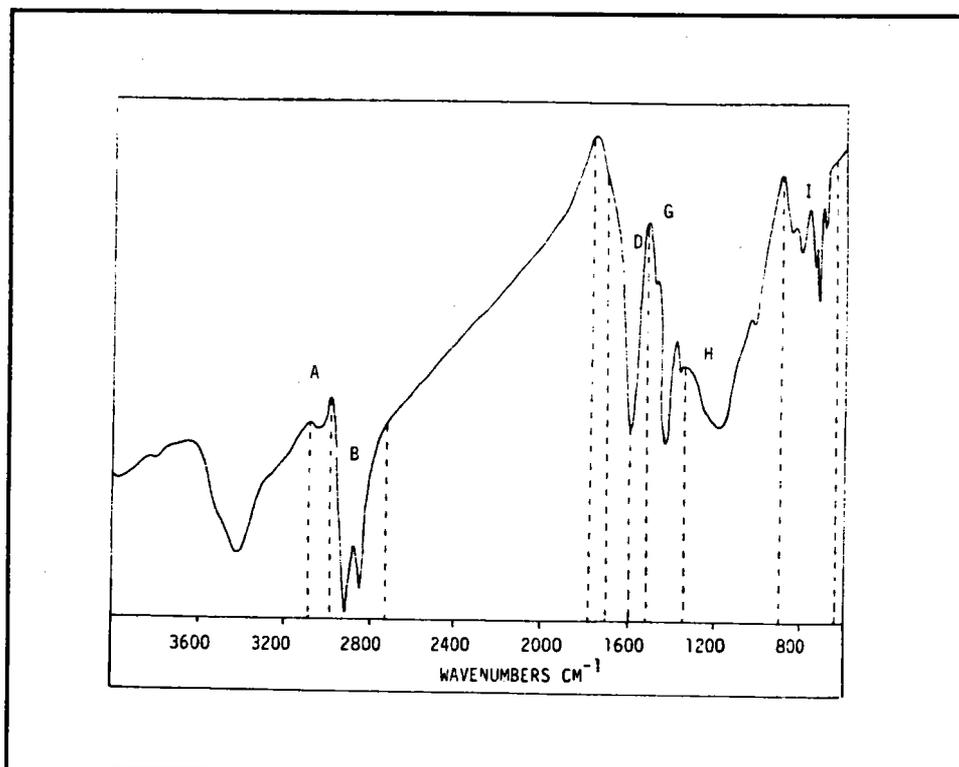
**Réalisation des spectres**

Ceux-ci, moyennes de 128 interférogrammes, sont obtenus avec une résolution  
de 2 cm<sup>-1</sup> après soustraction du spectre de KBr entre 4000 et 400 cm<sup>-1</sup>.  
Transformés en absorbance, ils sont normalisés à 1 g/cm<sup>2</sup>; le facteur de correction  
étant le suivant :

$$f = A / W_s \cdot W_p \cdot (W_{KBr} + W_s)$$

où A : aire de la pastille  
W<sub>s</sub> : poids d'échantillon en mg  
W<sub>KBr</sub> : poids de KBr en mg  
W<sub>p</sub> : poids de la pastille en mg

## Découpage des spectres



## Attribution des bandes IR/TF

Aire	Intervalle cm-1	Attribution
A	3098-2986	Vibration de valence $\nu$ des CH aromatiques
B	2986-2736	Vibration de valence $\nu$ des groupements alkylés CH <sub>2</sub> ,CH <sub>3</sub>
C	1700	Groupe carbonyl C=O
D	1515-1762	Vibration de valence $\nu$ des cycles aromatiques C=C
F	1762-917	Vibration de déformation $\gamma$ des groupements alkylés CH <sub>2</sub> ,CH <sub>3</sub>
G	1515-1330	Vibration de déformation $\gamma$ des groupements alkylés CH <sub>2</sub> ,CH <sub>3</sub>
H	H=F-(D+G)	Fonctions oxygénées C-O (éther, alcool, phénol)
I	917-630	Vibration de déformation hors du plan $\delta$ des CH aromatiques
J	A+B+F+I	Aire totale

**Appareillage**

Spectrophotomètre Bruker CPX 100  
fréquence nominale des 13C 25,14 MHz  
Champ magnétique statique 2,1 T  
Sonde double bearing  
Rotor en alumine

**Techniques utilisées**

**Polarisation croisée 13C-1H CP**

La technique de polarisation croisée permettant un transfert d'aimantation des protons sur les carbones est optimale lorsque la condition de Hartman -Hahn est vérifiée. Le réglage de celle-ci a été réalisé sur un échantillon de glycine.

**Rotation à l'angle magique MAS**

La rotation à l'angle magique n'est pas suffisante pour réduire à zéro l'interaction dipolaire 13C-1H. Pour y parvenir, le découplage des spins par spin lock des protons qui consiste à découpler les 13C des 1H en irradiant ces derniers à l'aide d'un fort champ magnétique radiofréquence à leur fréquence de résonance respective (60 kHz) a été utilisé.

fréquence de rotation de l'échantillon d'environ 4 kHz

**Déphasage dipolaire DD**

La séquence impulsionnelle de Alla et Lippmaa (1) est utilisée avec ajout d'une impulsion de 180° sur chaque noyau (1H et 13C) au milieu de la phase de déphasage afin de refocaliser les déplacements chimiques et éliminer les distorsions de phase des spectres.

**Expériences réalisées**

- CP/MAS

- CP/MAS/ déphasage dipolaire DD

Temps de contact  
2 ms

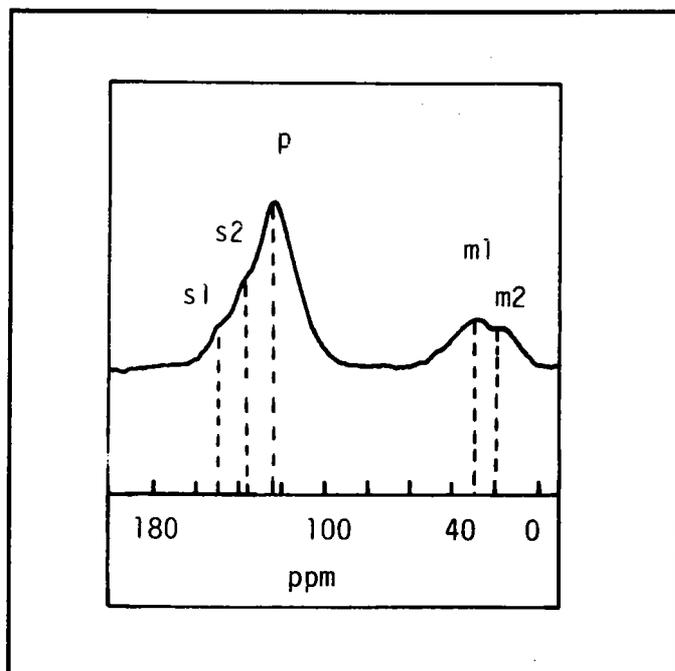
**Réalisation des spectres**

Un nombre d'accumulations de 1800 a été sélectionné avec un temps d'attente de 4s.

Les déplacements chimiques sont donnés par rapport au tétraméthylsilane (TMS) et toutes les mesures ont été réalisées à température ambiante.

(1). A. ALLA et E. LIPPMAA, Chem. Phys. Lett., 37 , 260 (1976)

## Spectre RMN 13C



## Attribution des bandes de RMN 13C

Partie aromatique	Partie aliphatique
<p><b>125 ppm</b>  <b>bande principale p</b>            carbones protonés +            carbones quaternaires</p>	<p><b>30 ppm</b>  <b>massif m1</b>              carbones CH<sub>2</sub> des longues            chaînes aliphatiques et CH<sub>2</sub>            dans une structure cyclique</p>
<p><b>135-140 ppm</b>  <b>épaulement s2</b>              carbones quaternaires des            structures aromatiques            polycondensées et (ou)            liés à des groupements            alkylés tel CH<sub>3</sub></p>	<p><b>20 ppm</b>  <b>massif m2</b>              CH<sub>3</sub> en bout de chaînes            CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> dans un            environnement encombré            CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> liés à des cycles            aromatiques</p>
<p><b>150-155 ppm</b>  <b>épaulement s1</b>              carbones liés aux            groupements polaires tel            OH (C-OH)</p>	
<p><b>170-180 ppm</b>              liaisons C=O des            groupements carbonyles et            carboxyliques</p>	

**Appareillage**

Spectromètre type SEX opérant en bande X,  
fabriqué par Radiopan  
muni d'un programme de déconvolution des raies

**Réalisation des spectres**

modulation bande X 100 kHz

La détection RPE est réalisée à une fréquence de 9,3 GHz

La détection des centres paramagnétiques à cette fréquence  
nécessite un champ magnétique de 3 200 G.

l'ultramarine est utilisée comme référence pour le calcul de la  
concentration en centres paramagnétiques et un cristal de rubis,  
placé en permanence dans la cavité de résonance, sert de seconde  
référence.

**Préparation des échantillons**

Les mesures à l'air ne présentent pas de préparation particulière,  
par contre les mesures sous vide sont réalisées après maintien de  
l'échantillon 5 h sous une pression de 0,001 Pa dans un tube à quartz  
( les tubes sont scellés sous vide).

**Thermodésorption TD**

T = 320°C durant 10 min

Les composés désorbés sont alors piégés dans la colonne chromatographique utilisée pour la GC en maintenant la température du four à -50°C (CO<sub>2</sub>)

**Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse GC/MS**

**1. GC**

Appareil : VARIAN 3700

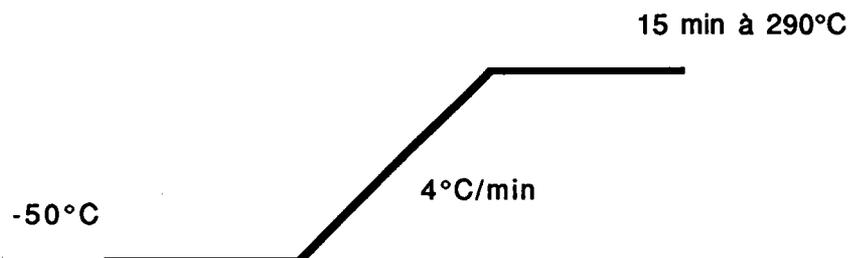
Gaz vecteur : Hélium

Colonne : capillaire SE 54 (fused silica)

25mm x 0,25 mm

épaisseur du film 0,25 µm

Programmation de température



**2. MS**

Appareil : FINNIGAN MAT 8200

Energie d'ionisation : 70 eV

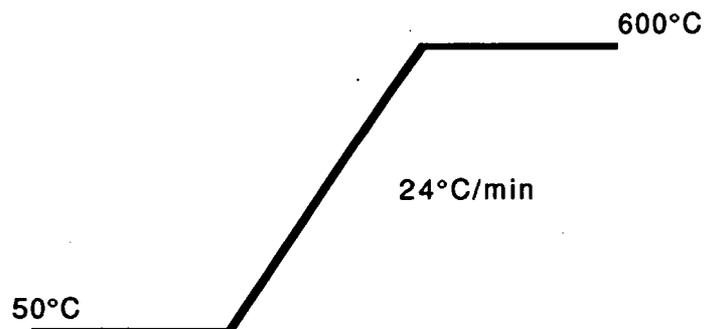
Courant d'émission : 1,0 mA

Température source : 240°C

Acquisition et traitement des données : système de données INCOS

Pyrolyse Py

Poids d'échantillon : 100 µg



FIMS

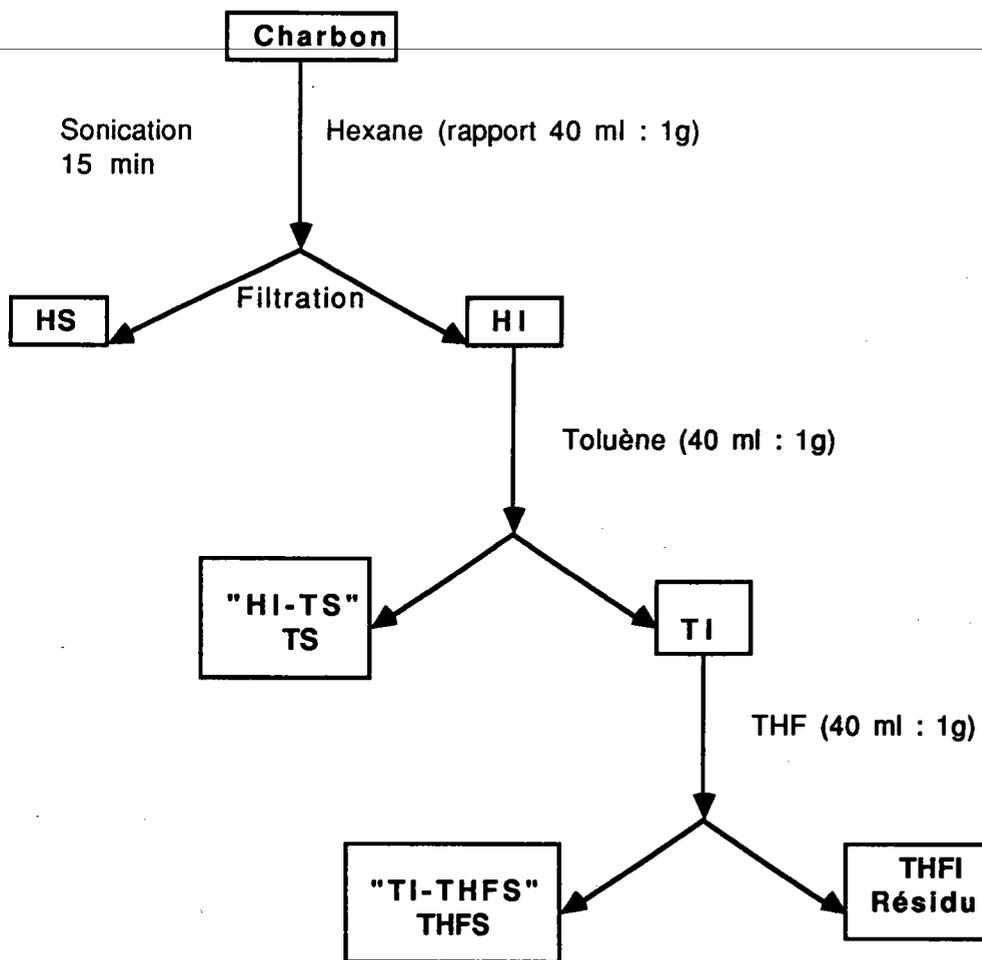
La pyrolyse est effectuée sous vide directement dans la source du spectromètre (T° 220°C, Pression env. 10<sup>-3</sup> Pa)

Appareil : FINNIGAN MAT 731

Source EI/FI/FD

Traitement des données : FINNIGAN Spectro-System SS 200

Les spectres de masse sont enregistrés pour des masses m/z comprises entre 50 et 1000. Les signaux obtenus pour chaque scan sont sommés pour obtenir le spectre globale de Py-FIMS. Le thermogramme traduit l'intensité des ions recueillis (TIC) en fonction du nombre de scans, ou de la température.



HS : hexane soluble

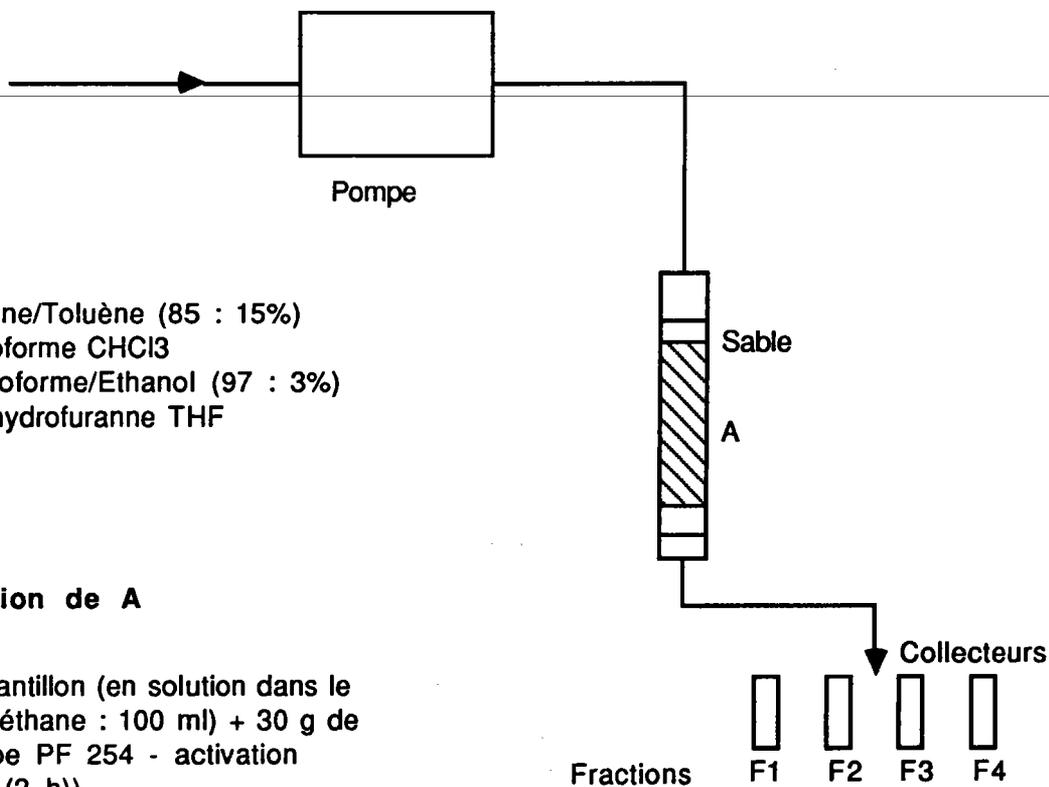
TS = HI-TS : toluène soluble

THFS = TI-THFS : tétrahydrofurane soluble

THFI = tétrahydrofurane insoluble

Le solvant est chassé au "rotavapor", la fraction est séchée (étuve/déssiccateur sous vide jusqu'à poids constant) et pesée.

Solvants  
1 - 2 - 3 - 4



- 1 : Pentane/Toluène (85 : 15%)
- 2 : Chloroforme  $\text{CHCl}_3$
- 3 : Chloroforme/Ethanol (97 : 3%)
- 4 : Tétrahydrofurane THF

**Préparation de A**

2 g d'échantillon (en solution dans le dichlorométhane : 100 ml) + 30 g de silice (type PF 254 - activation à 120°C (2 h))

**Conditions**

Colonne : L=65 cm ;  $\text{Ø}$ = 25 mm  
Pompe : Duramat type 76, Schultzart IP31. p = env. 1 bar  
Volume de solvant : 1, 2, 3, 4 1500-2000 ml.

Les fractions recueillies sont séchées (désiccateur sous vide 100°C) après élimination du solvant (rotavapor) et pesées.



CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE PAR  
PERMEATION DE GEL GPC

Appareil : LKB (pompes LKB 2150 suivies d'un contrôleur LKB 2152)

Pression : 50 bars

Colonnes : 3 colonnes u styragel ( $\emptyset$  int 41 mm-L=20 cm)  
en série (2 x 1000 Å x 500 Å)

Mode isocratique : (THF 1 ml/min - volume d'injection 40  $\mu$ l,  
concentration 5 mg/ml)

Détecteur : UV à 260 nm (détecteur spectral rapide (LKB 2140) qui  
permet de reconstituer automatiquement les spectres UV  
des composés séparés)

Référence : Polystyrène 110000

## LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
N°		
1.	Diagramme de Van Krevelen des kérogènes et des charbons.....	1
2.	Représentation schématique de la structure "biphasique" du charbon et de l'action de la solvolyse.....	3
3.	Evolution de la composition élémentaire des charbons pendant l'enfouissement.....	8
4.	Altération des débris végétaux observée pour les divers macéraux.....	9
5.	Examen des macéraux au microscope optique.....	11
6.	Evolution des macéraux basée sur les rapports H/C et O/C.....	12
7.	Modèle de Schinn.....	15
8.	Imbibition N (a) et rendements (b) en fonction de la teneur en carbone.....	18
9.	Variation du paramètre de solubilité $\delta$ du charbon en fonction du rang.....	20
10.	Rendements d'extraction en fonction du rang pour différents solvants.....	21
11.	Modèle d'extraction des charbons.....	23
12.	Effet de la composition du solvant mixte CS <sub>2</sub> -NMP sur les rendements d'extraction de trois charbons bitumineux.....	27
13.	Rendement d'extraction en fonction du % de carbone.....	29
14.	Effet du rapport NaOH/ charbon sur la solubilisation du Taiheiy coal.....	35
15.	Influence de la température sur la réaction du charbon Taiheiy coal avec le mélange éthanol/ NaOH (10:1 g).....	36
16.	Effet du rang du charbon sur la réaction des charbons avec le mélange EtOH/NaOH (10:1 g).....	37
17.	Séparation des macéraux.....	48
18.	Rendement d'extraction à la NMP en fonction du % de carbone.....	52
19.	Analyse IR des charbons et des produits d'extraction.....	53
20.	Spectres IR des charbons, des résidus NMP et des produits de solubilisation.....	58
21.	H/C fonction de O/C des charbons et des produits de solvolyse.....	60
22.	Variations des rapports atomiques H/C et O/C.....	62

23. Analyse IR/TF. Spectres des charbons et des macéraux.....	72
24. Analyse IR/TF. Rapports d'aires des charbons et macéraux.....	73
25. Facteurs d'aromaticité Har/Htotal déterminés par IR/TF des charbons et macéraux.....	74
26. Analyse IR/TF. Variations des aires relatives H/J.....	75
27. Analyse IR/TF. Spectres des charbons et des produits d'extraction.....	76
28. Analyse IR/TF. Rapports d'aires des charbons et des produits d'extraction.....	77
29. Analyse IR/TF. Rapport Har/Htotal des charbons et des produits d'extraction.....	78
30. Spectres de RMN <sup>13</sup> C des charbons et de leurs macéraux.....	83
31. RMN <sup>13</sup> C CP/MAS. Facteurs d'aromaticité des charbons et macéraux.....	85
32. Hauteurs relatives des pics obtenus en RMN <sup>13</sup> C CP/MAS des charbons et macéraux.....	85
33. Analyse RMN <sup>13</sup> C CP/MAS/DD. Variations des paramètres fa <sup>aN</sup> , fa <sup>H</sup> et Ha.....	87
34. Analyse RMN <sup>13</sup> C. a. fa en fonction de H/C, b. Ha en fonction de fa.....	89
35. Spectres RMN <sup>13</sup> C des charbons et des produits d'extraction.....	93
36. Analyse RMN <sup>13</sup> C. variations des paramètres fa, fa <sup>aN</sup> , fa <sup>H</sup> et Ha.....	95
37. Hauteurs relatives des pics obtenus en RMN <sup>13</sup> C CP/MAS des charbons et des produits d'extraction.....	96
38. Modèles déterminés à partir des paramètres RMN des structures prédominantes des macéraux.....	98
39. Représentation de la courbe dérivée première de la raie RPE.....	103
40. Analyse RPE. Variations des paramètres de KWAN et YEN des charbons et macéraux.....	107
41. Analyse RPE. Variations de g en fonction du % de carbone pour les charbons et les macéraux.....	108
42. Analyse RPE. Variations de la largeur de raie pour les charbons et macéraux.....	109
43. Analyse RPE. Variations de la concentration en centres paramagnétiques des charbons et macéraux.....	109
44. Analyse RPE. Paramètres de KWAN et YEN des charbons et des produits d'extraction.....	111
45. Analyse RPE. Variations de la largeur de raie Δ H <sub>pp</sub> pour les charbons et les produits d'extraction.....	112
46. Analyse RPE. Variations de la concentration en centres paramagnétiques pour les charbons et les produits d'extraction.....	113
47. Spectres RPE sous vide des charbons et des macéraux.....	114
48. Spectres RPE sous vide du GC, de ses produits d'extraction (GC-R, GC-E) et du charbon saturé en solvant (GC+NMP).....	116
49. Analyse TD-GC/MS. Chromatogrammes des charbons.....	125
50. Analyse TD-GC/MS. Chromatogrammes des macéraux du FC.....	128
51. Analyse TD-GC/MS. Chromatogrammes des macéraux du GC.....	129

52. Analyse TD-GC/MS. Chromatogrammes des macéraux de l'OC.....	130
53. Analyse par TD-GC/MS. Quantités en produits désorbés (%) des charbons et des macéraux.....	132
54. Analyse par TD-GC/MS. Détermination quantitative des composés paraffiniques et aromatiques des charbons et des macéraux.....	133
55. Analyse par Py-FIMS. Spectre de masse du charbon A.....	136
56. Analyse par Py-FIMS. Thermogramme du charbon A.....	137
57. Analyse par Py-FIMS. Spectres de masse fractionnés du charbon A.....	138
58. Analyse par Py-FIMS. Spectre de masse de l'extrait à la DMFA du charbon A.....	139
59. Analyse par Py-FIMS. Spectres de masse des extraits NMP.....	141
60. Analyse par Py-FIMS. Thermogrammes des extraits NMP.....	142
61. Analyse par Py-FIMS. Spectres de masse fractionnés du FCM-E.....	144
62. Analyse par Py-FIMS. Spectres de masse fractionnés du FC-E.....	145
63. Analyse par Py-FIMS. Spectres de masse fractionnés du GC-E.....	146
64. Analyse par Py-FIMS. Spectres de masse fractionnés de l'OC-E.....	147
65. Analyse par Py-FIMS. Spectres de masse des extraits NMP des macéraux du GC.....	149
66. Analyse par Py-FIMS. Thermogrammes des extraits NMP des macéraux du GC.....	150
67. Analyse par Py-FIMS. Spectres de masse fractionnés de l'extrait NMP de la vitrinite du GC.....	152
68. Analyse par Py-FIMS. Spectres de masse de fractionnés de l'extrait NMP de l'exinite du GC.....	153
69. Analyse par Py-FIMS. Spectres de masse fractionnés de l'extrait NMP de la fusinite du GC.....	154
70. Histogrammes de rendements des fractions US et EX.....	163
71. Comparaison entre les 2 procédures US et EX.....	165
72. Analyse IR des fractions US et EX de l'extrait NMP : OC-E.....	166
73. Analyse IR des fractions US et EX de l'échantillon TP-OC.....	166
74. Analyse IR des fractions US et EX de l'échantillon TP-OC-R.....	167
75. Analyse RMN- <sup>1</sup> H de l'OC.....	169
76. Variations des rapports H <sub>x</sub> /H <sub>ali</sub> (x = α, β, γ) et des facteurs d'aromaticité fa.....	170
77. Chromatogrammes des fractions huiles HS des dérivés de l'OC.....	172
78. Schéma de principe de la GPC.....	173
79. Analyse GPC des fractions EX des dérivés de l'OC.....	175
80. Modèles structuraux de matière carbonée.....	186
81. Modèle de la microtexture d'une matière carbonée après l'apparition d'une orientation moléculaire locale.....	187
82. Evolution de la microtexture du charbon durant la pyrolyse.....	188

<b>83. Analyse par MET. Histogrammes de tailles des DOM des cokes issus de la pyrolyse du FCM et de ses produits d'extraction : FCM-E et FCM-R.....</b>	<b>190</b>
<b>84. Analyse par MET. Histogrammes de tailles des DOM des cokes issus de la pyrolyse du FC et de ses produits d'extraction : FC-E et FC-R.....</b>	<b>191</b>
<b>85. Analyse par MET. Histogrammes de tailles des DOM des cokes issus de la pyrolyse du GC et de ses produits d'extraction : GC-E et GC-R.....</b>	<b>191</b>
<b>86. Analyse par MET. Histogrammes de tailles des DOM des cokes issus de la pyrolyse de l'OC et de ses produits d'extraction : OC-E et OC-R.....</b>	<b>192</b>
<b>87. Analyse par MET. Classes moyennes des charbons et des produits d'extraction.....</b>	<b>192</b>

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
N°		
1.	Classification des macéraux.....	10
2.	Variation de la composition centésimale des macéraux.....	12
3.	Classification des principaux microlithotypes.....	14
4.	Relation % extrait en fonction des paramètres de Gutman DN-AN.....	24
5.	Influence du solvant sur l'extraction du charbon Illinois n°6.....	25
6.	Paramètres critiques de quelques solvants, conditions d'extraction et rendements d'extraction de charbons bitumineux et lignites.....	31
7.	Rendements d'extraction pour différents solvants.....	32
8.	Influence du mode opératoire sur l'extraction à la NMP.....	33
9.	Caractéristiques des charbons. Analyses élémentaires.....	46
10.	Analyses pétrographiques des charbons.....	47
11.	Propriétés des charbons.....	47
12.	Mesures du gonflement des charbons.....	47
13.	Caractérisation des macéraux. Analyses élémentaires.....	49
14.	Analyses pétrographiques des macéraux.....	49
15.	Bilans d'extraction à la NMP.....	51
16.	Analyses centésimales des produits de l'extraction à la NMP.....	54
17.	Bilans des extractions .....	55
18.	% de produits de réaction globaux des charbons et des résidus NMP.....	56
19.	Analyses centésimales des produits de réaction des charbons TP-(C).....	57
20.	Analyses centésimales des produits de réaction des résidus NMP : TP-(C)-R.....	57
21.	Analyse IR/TF. Résultats d'intégration d'aires et facteurs d'aromaticité des charbons et macéraux.....	73
22.	Analyse IR/TF. Résultats d'intégration d'aires et facteurs d'aromaticité des charbons et des produits d'extraction.....	77
23.	Résultats de l'analyse RMN <sup>13</sup> C des charbons et de leurs macéraux.....	84
24.	Comparaison des valeurs fa et fa <sup>aN</sup> obtenues expérimentalement avec celles calculées d'après la composition macérale.....	88
25.	Résultats de l'analyse RMN <sup>13</sup> C des charbons et des produits d'extraction.....	94

<b>26. Résultats de l'analyse RPE à l'air des charbons, des macéraux et des produits d'extraction.....</b>	<b>105</b>
<b>27. Analyse RPE sous vide des charbons et des macéraux.....</b>	<b>115</b>
<b>28. Analyse RPE sous vide des charbons et des produits d'extraction et des charbons saturés en solvant.....</b>	<b>118</b>
<b>29. Analyse par TD-GC/MS des charbons.....</b>	<b>126</b>
<b>30. Analyse TD-GC/MS des macéraux.....</b>	<b>131</b>
<b>31. Résultats de l'extraction par sonication US.....</b>	<b>160</b>
<b>32. Répartition des familles chimiques en extrographie EX.....</b>	<b>161</b>
<b>33. Analyse des extraits NMP : (C)-E .....</b>	<b>162</b>
<b>34. Analyse des produits de solubilisation des charbons : TP-(C).....</b>	<b>162</b>
<b>35. Analyse des produits de solubilisation des résidus : TP-(C)-R.....</b>	<b>162</b>
<b>36. Déplacements chimiques des divers types de protons.....</b>	<b>168</b>
<b>37. Caractéristiques analytiques des fractions US et EX des dérivés de l'OC.....</b>	<b>177</b>

## Résumé

La solvolysé des charbons présente un intérêt fondamental sur le plan de la connaissance de leur **structure**, en vue de leurs utilisations ultérieures : carbonisation, liquéfaction et gazéification.

Notre objectif a été la mise au point de procédés de solvolysé et la caractérisation des produits de solvolysé, obtenus à partir d'échantillons de charbons et de leurs macéraux. L'extraction à la N-méthyl 2 pyrrolidinone (NMP) dans le cadre de la solvolysé physique et la solubilisation par le mélange méthanol/ soude (MeOH/NaOH) pour la solvolysé chimique ont été réalisées parallèlement afin d'étudier la **structure moléculaire** du charbon. Nous avons considéré, pour cette étude, le charbon sous son modèle actuel de structure biphasique avec une **composante moléculaire M** s'apparentant à la phase extractible (extrait NMP) et une **matrice macromoléculaire MM** (résidu d'extraction) qui ne peut être étudiée que par solvolysé chimique.

La comparaison des résultats de l'extraction et ceux de la caractérisation des charbons, des macéraux et des produits d'extraction, par des **méthodes globales (IR/TF, RMN <sup>13</sup>C, RPE)**, nous a conduit à adopter la notion de structure moléculaire plutôt que celle de macéraux pour expliquer le comportement des charbons vis à vis de la solvolysé.

Une caractérisation complémentaire par des **méthodes thermiques couplées à la spectrométrie de masse (TD-GC/MS, Py-FIMS)** des produits de solvolysé nous a amené à suggérer la possibilité qu'une partie de la phase **M**, est non extractible et reste liée à la phase macromoléculaire **MM**. De ce fait, le modèle de structure biphasique représente une simplification du problème.

Enfin, nous avons étudié l'influence des phases "**moléculaire M** et **macromoléculaire MM**" sur les propriétés optiques des cokes issus de la carbonisation des charbons et de leurs produits d'extraction. Nous avons mis en évidence par **Microscopie Electronique par Transmission MET** le rôle essentiel de la composition déterminée par des méthodes de fractionnement primaire (sonication **US** et extrographie **EX**) de la phase extractible à la NMP sur le comportement thermique des charbons.

## Abstract

The solvolysis of coals represent an important way to access to coal structure, in relation to his utilization in carbonization, liquefaction or gazeification.

The aim of our work was focussed on coal solvolysis and characterization of the solvolysis products obtained from coals and macerals. The N-Methyl 2 Pyrrolidinone (NMP) extraction, which is a physical process of solvolysis and the solubilization by the mixture methanol/ sodium hydroxide (MeOH/NaOH) were realized to study the molecular structure of coal. Coal was considered in the frame of this study, as a three-dimensional crosslinked network or "macromolecular phase" (MM), which trapped free molecules that are not covalently bonded to the network and constituted the "molecular phase" (M).

The comparison of the results of the extraction and the characterization of coals, macerals and extracted products by spectroscopic methods (FT/IR, Solid State <sup>13</sup>C NMR and EPR) allowed us to consider the notion of molecular structure rather than the maceral one to explain the behaviour of coals during solvolysis.

A complementary analysis by thermic methods coupled to mass spectrometry (TD-GC/MS, Py-FIMS) of solvolysis products permitted us to suggest that a part of the molecular phase is not extractable by solvents and stays linked to macromolecular phase. Therefore, the hypothesis of a "two-components" structure represents a simplified model.

At last, the influence of the two phases " molecular M and macromolecular MM" on optical properties of cokes obtained by carbonization of coals and extracted products was studied. We have proved by the study with Transmission Electronic Microscopy TEM the important role of the composition determined by fractionation ( sonication US and extrography EX) of the NMP extractible phase on the thermal behaviour of coals.

## Mots Clefs-Key Words. Solvolysé physique

et chimique- Charbon - Macéraux

- Spectroscopie IR/TF, RMN, RPE

- Méthodes thermiques couplées à la

spectrométrie de masse (TD-GC/MS et Py-FIMS)

- Méthodes chromatographiques(GC/CC, GPC)

- Sonication - Extrographie

- Microscopie Electronique par Transmission MET

- Carbonisation.