

Bibliothèque numérique

medic@

**Michel, Renée. - Sur le fractionnement
thermique des produits gazeux de la
pyrogénéation de quelques bois
coloniaux**

1933.

Cote : BIU Santé Pharmacie Prix Gobley 1933-1

Prix Gobley (1933 (1))

M. Cheau

Mémoire déposé

au prix Gobley

par M^{elle} R. Michel

Couronné

le 31 Mai 1933

(dm) 0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5

SUR LE FRACTIONNEMENT THERMIQUE
DES PRODUITS GAZEUX DE LA PYROGENATION
DE QUELQUES BOIS COLONIAUX
& DE LEURS PRINCIPAUX CONSTITUANTS

M^{lle} Rencé Michel

Pharmacien

Ex-Interne des Hôpitaux de Paris

SUR LE FRACTIONNEMENT THERMIQUE
DES PRODUITS GAZEUX DE LA PYROGENATION
DE QUELQUES BOIS COLONIAUX
& DE LEURS PRINCIPAUX CONSTITUANTS

INTRODUCTION

L'étude que nous avons entreprise fait suite à celle poursuivie, dans le laboratoire de Monsieur le Professeur LEBEAU, par P. MARMASSE, sur l'analyse chimique de quelques bois coloniaux⁽¹⁾. Au cours de ce précédent travail, il a été fait un examen critique des procédés de dosage des divers constituants de ces échantillons. Les déterminations effectuées dans nos recherches ont pour objet l'application, soit aux bois eux-mêmes, soit aux produits formant leur structure, de la technique de pyrogénéation fractionnée préconisée par Monsieur le Professeur LEBEAU.

Cette méthode est décrite déjà dans de nombreuses publications ayant trait à l'étude de la carbonisation des combustibles fossiles, des sucres et hydrates de carbone, ainsi que de quelques bois indigènes et coloniaux. Elle se

(1) P. MARMASSE.- Thèse Doctorat de l'Université de Paris (Pharmacie); 1931.-

trouve résumée, en particulier, dans la conférence faite à l'occasion de la Séance d'ouverture du VIIème Congrès de Chimie industrielle, en 1927⁽²⁾.

La technique de pyrogénéation fractionnée consiste à soumettre à une élévation de température suffisante, et à l'abri de l'air, une substance organique non volatile sans décomposition. Les produits qui prennent naissance, sous l'action de la chaleur, au cours de cette opération, comprennent:

- un résidu solide, riche en carbone, et constitué par une sorte de coke;
- des liquides insolubles dans l'eau ayant l'aspect d'un magma plus ou moins visqueux, désigné sous le nom de goudron;
- de l'eau qui se condense séparément et retient en solution certains principes;
- enfin, des gaz dont les principaux sont: l'hydrogène, l'oxyde de carbone, l'anhydride carbonique, le méthane des carbures saturés et non saturés, de l'hydrogène sulfuré, etc...

Si la carbonisation est effectuée dans le vide, il est aisé de recueillir ces gaz; c'est à leur extraction et à l'analyse des mélanges obtenus que nous nous sommes le plus spécialement intéressé.

(2) P. LEBEAU.- Chimie & Industrie, vol.I9, N°4^{bis}, p.73; Avril 1928. Voir également: Chimie & Industrie, t.I4, p. 10; 1925 - B.S.C., t.35, p.489; 1924 - B.S.C. de Belgique t.35, p.47; 1926.-

En dehors de la pyrogénéation fractionnée des bois eux-mêmes, nous avons étudié celle de leurs constituants principaux, à savoir: les pentosanes, les celluloses et les lignines. Il nous a donc été nécessaire d'isoler ces constituants. Les méthodes préconisées par les divers auteurs, en vue de leur extraction, sont assez différentes les unes des autres et ne conduisent peut-être pas toujours à des produits identiques. Nous avons adopté les modes opératoires retenus à la suite de l'étude critique publiée par P. MARMASSE, et que nous aurons à rappeler brièvement.

Nos déterminations seront limitées à quelques espèces de bois coloniaux choisies à dessein différentes les unes des autres, tant au point de vue de la dureté que de la composition chimique. Ce sont, classés par ordre alphabétique:

L'AZOBÉ, *Lophira procera* A. CHEV. (Lophiracées).

Le DINA, *Dialium* sp.: (aff. *D. connaroides* HARMS)
(Légumineuses Césalpiniées)

L'EVINO, *Vitex pachyphylla* BAKER (Verbenacées)

L'IROKO, *Chlorophora excelsa* BENTHAM & HOOKER (Moracées)

Le MAKORÉ, *Mimusops Heckeli* H. LEC., *Dumoria Heckeli*
A. CHEV. (Sapotacées)

Le TECK DU LAOS, *Tectona grandis* L.f. (Verbenacées)

Notre travail est présenté de la façon suivante:

1ère PARTIE. - EXPOSE DE LA METHODE DE PYROGENATION FRACTION-
NEE PROPREMENT DITE, comportant deux ~~sous~~-chapi-
tres:

A.- Description de l'appareillage employé et du mode
opératoire suivi au cours d'une expérience.

B.- Analyse des mélanges gazeux obtenus.

2ème PARTIE. - APPLICATION DE LA METHODE DE PYROGENATION AUX
BOIS COLONIAUX EUX-MEMES, ET A TROIS DE LEURS
CONSTITUANTS ESSENTIELS (pentosanes, celluloses,
lignines):

Chapitre I - Pyrogénéation des bois coloniaux

Chapitre II - Des pentosanes & de leur pyrogénéation
fractionnée

Chapitre III - Des celluloses et de leur pyrogénéation
fractionnée

Chapitre IV - Des lignines & de leur pyrogénéation
fractionnée.

Pour chacun de ces produits d'extraction des
bois, nous avons eu soin de rappeler leurs modes de prépara-
tion, et de donner, en même temps que leur composition centési-
male, leurs principales propriétés et leurs caractères de pure-
té.

CONCLUSIONS.

Ce travail a été effectué sous la direction de Monsieur le Professeur LEBEAU, à la Faculté de Pharmacie de Paris. Nous ne saurions trop remercier notre Maître qui nous a fait l'honneur de nous admettre dans son laboratoire, et de bien vouloir guider nos recherches, qu'il soit assuré de notre profonde reconnaissance et de notre respectueux dévouement.

Nous tenons également à adresser nos plus sincères remerciements à Monsieur le Directeur de l'Office National des Combustibles liquides pour nous avoir aidé à la réalisation de notre étude, ainsi qu'à Monsieur le Directeur du Comité National des Bois coloniaux qui a aimablement mis à notre disposition les échantillons nécessaires.

Nous exprimons, en outre, notre vive gratitude à Monsieur le Professeur Agrégé PICON qui, au cours de nos années d'internat, nous a fait bénéficier de ses conseils éclairés, ainsi qu'à Monsieur COURTOIS, Chef du laboratoire de Pharmacie chimique, pour les avis précieux qu'il nous a sans cesse prodigués.

Enfin, nous n'aurons garde d'oublier Monsieur MARMASSE, qui nous a initié à la technique d'analyse des gaz.

Ière PARTIE

EXPOSE DE LA METHODE DE PYROGENATION FRACTIONNEE

Ce chapitre est consacré à l'exposé de la méthode de fractionnement thermique des gaz de carbonisation. Ce procédé d'investigation, dû à Monsieur le Professeur LEBEAU, comporte une technique minutieuse. Les phénomènes de pyrogénéation étant influencés par divers facteurs (forme des réipients utilisés, technique de chauffe), les résultats obtenus n'ont pas un caractère absolu, et dépendent essentiellement, pour être susceptibles de généralisation, du mode opératoire suivi au cours de la carbonisation.

Principe de la méthode.- La pyrogénéation d'une matière carbonisable, effectuée à l'abri de l'air et à une température suffisamment élevée, conduit à une destruction de cette substance, avec formation, d'une part, d'un charbon résiduel et, d'autre part, de produits volatils: eau, goudrons, gaz.

Pour chercher à saisir le mécanisme de cette décomposition, il est difficile, sinon impossible, sur une petite quantité de matière mise en oeuvre, d'envisager l'étude des liquides condensés. Au contraire, l'analyse des mélanges ga-

zeux qui prennent naissance dans cette opération peut être effectuée avec certitude. Cependant, de la composition de ceux-ci, il n'est possible de déduire des indications utiles que si l'on régularise le phénomène de carbonisation en observant son allure en fonction de la température.

Monsieur le Professeur LEBEAU a démontré qu'il suffit de chauffer dans le vide une prise d'essai de 0.50 à 1 gr. de la substance carbonisable, à des températures croissant d'heure en heure par palier de 100° jusqu'à 1.000°, et de déterminer le volume et la composition des mélanges gazeux formés à ces divers stades de la pyrogénéation, pour avoir, dans chaque cas envisagé, des données caractéristiques des produits étudiés. Les résultats obtenus peuvent être représentés au moyen de graphiques construits en portant en ordonnées, pour chaque température d'un palier prise comme abscisse, les volumes gazeux recueillis et ceux de leurs différents constituants. Les courbes ainsi tracées sont représentatives du dégagement gazeux, en fonction de la température de pyrogénéation, et apparaissent, pour les corps étudiés, comme caractéristiques de ces derniers.

En outre, en fin d'opération, on pèse les goudrons ainsi que le produit carbonisé plus ou moins cokéfié restant comme résidu.

A.- DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE & DU MODE OPERATOIRE

Appareillage

L'appareil comporte un tube de quartz transparent, fermé à un bout et d'une forme spéciale, qui contient le produit à pyrogéniser. Ce tube est placé dans un four électrique tubulaire; il est relié à un condenseur, plongé dans le mélange neige carbonique - acétone, qui est lui-même en communication avec une trompe à mercure permettant de faire le vide complet dans l'appareil.

Pour effectuer en même temps deux fractionnements, on peut introduire au centre du four deux tubes de quartz exactement semblables, dont les extrémités ouvertes débouchent de part et d'autre du dispositif de chauffage, et qui sont unis symétriquement à deux systèmes identiques.

Nous décrivons ci-dessous chacune des parties constitutives de l'appareil:

a) L'appareil de quartz se compose d'un tube médian, de diamètre intérieur de 9 m/m. et d'une longueur de 85 m/m. pour une épaisseur de paroi d'environ 1 m/m. Il est terminé, à l'une des extrémités, par une ampoule soufflée de 14 m/m. de diamètre et longue de 40 m/m., dont l'axe est légèrement incli.

né sur celui du tube, ainsi que l'indique le croquis. L'extré-

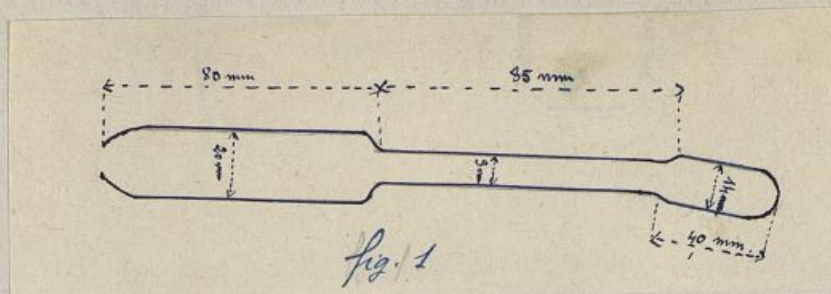


Fig. 1

mité opposée
s'élargit pour
former un tube
de 20 m/m. de
diamètre et
80 m/m. de long,

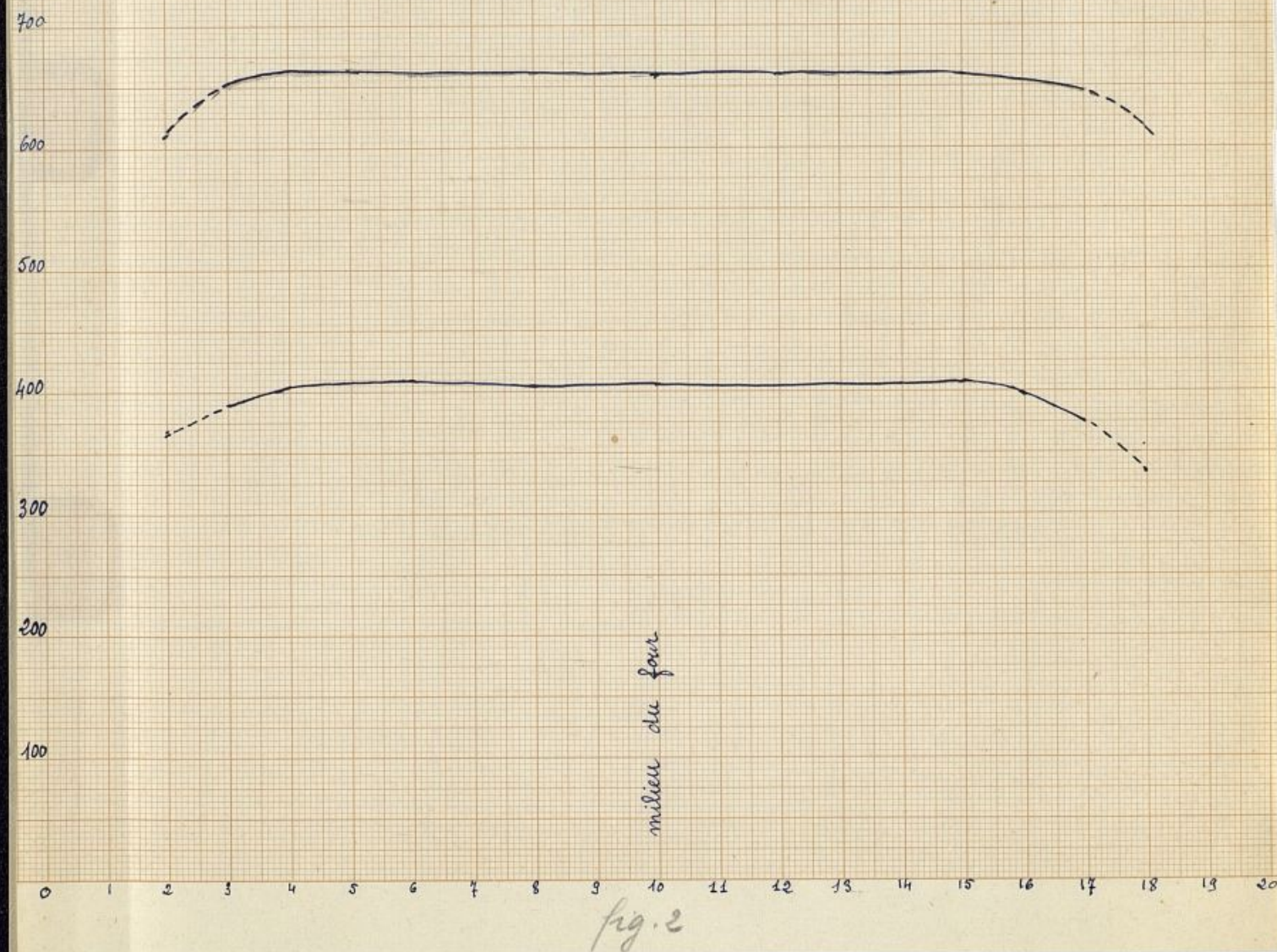
puis se rétrécit pour laisser une ouverture de 8 m/m. de diamètre (fig. I). Ce dispositif spécial, préconisé par Monsieur le Professeur LEBEAU, a pour but de permettre l'écoulement des goudrons formés pendant l'expérience, et d'éviter ainsi, ultérieurement, leur pyrogénéation partielle, ce qui pourrait déterminer dans certains cas une cause d'erreur importante.

b) Le four a été construit au laboratoire; son montage a une très grande importance, car de son homogénéité dépendra en grande partie la possibilité d'obtenir plusieurs fois, pour un produit donné, des graphiques superposables. Il est constitué par deux tubes cylindriques en terre réfractaire concentriques d'une longueur de 210 m/m. et ayant comme diamètres extérieur et intérieur, l'un 80 m/m. et 60 m/m., et l'autre 35 m/m. et 28 m/m. C'est sur le cylindre interne qu'est roulé un ruban de nickel-chrome de 20/100 de m/m. d'épaisseur et de 3 m/m. de largeur (résistance 2 ohms au mètre). Le pas de l'hélice formant cette résistance est plus serré aux extrémités qu'au milieu, de façon à compenser les

pertes par conductibilité, mais aucune donnée précise ne peut être fournie sur le mode d'enroulement de la spirale donnant le meilleur résultat. On ne peut y parvenir que par tâtonnements. Un four bien construit ne peut être uniforme que dans des intervalles de température relativement restreints; il faut donc le monter plusieurs fois, jusqu'à ce que l'essai le montre satisfaisant. Les deux terminaisons du ruban traversent l'enceinte extérieure du four par deux petits trous, et sont fixées sous les bornes d'arrivée du courant par de forts pas de vis.

Les deux tubes concentriques sont maintenus en place à l'aide de deux flasques annulaires de carton d'amiante enclavées aux deux extrémités. L'espace intérieur est rempli de poudre d'amiante légèrement tassée. Après une première chauffe à 1.000° , qui calcine tout l'isolant calorifique, on complète le remplissage de l'espace intérieur, et on lute chaque face avec un mélange de silicate de soude et magnésie. Un tel four consomme environ 6 ampères sous 110 volts à 1.000° .

Nous avons effectué la vérification d'homogénéité intérieure des fours de la façon suivante: au milieu de la partie annulaire de ceux-ci, on place un tube de silice de 8 m/m. de diamètre intérieur et d'une longueur suffisante pour traverser entièrement les fours à essayer, et on le maintient parfaitement centré au moyen de tampons de fibres d'amiante placés à chaque extrémité. Dans ce tube, se trouve



(dm) 0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5

un couple thermo-électrique de platine - platine rhodié préalablement étalonné avec un galvanomètre bipivot "Carpentier" de vingt millivolts et d'une centaine d'ohms de résistance intérieure. Cet ensemble permet d'évaluer la température avec une approximation voisine de 2°. Le four est chauffé aux environs de 400°, et l'équilibre parfaitement établi. Le couple est alors déplacé de centimètre en centimètre, en notant, à chaque point, la valeur trouvée, une fois la stabilité acquise.

Lorsque la totalité de l'espace annulaire du four est explorée, les températures lues sont relevées, de façon à établir un graphique rendant compte de l'homogénéité de la chauffe. Une opération identique est répétée vers 700°. Les deux courbes suivantes traduisent, comme exemple, les résultats fournis par l'un des fours utilisés. Elles montrent une régularité suffisante de chauffe dans la moitié médiane, et cela sur une longueur d'au-moins 10 c/m. C'est toujours dans cette portion qu'il faut avoir soin de placer les ampoules contenant les produits à pyrogénérer.

Fig. 2

c) Le condenseur employé (fig. 3) est en cristal, et

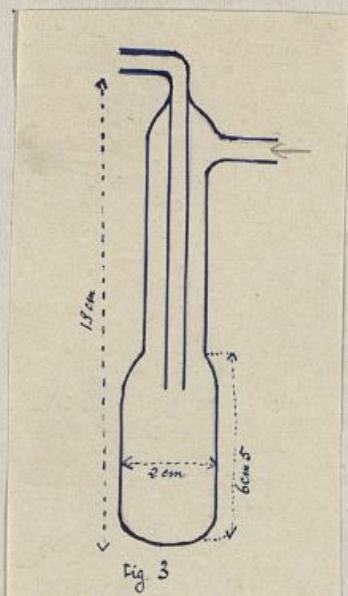
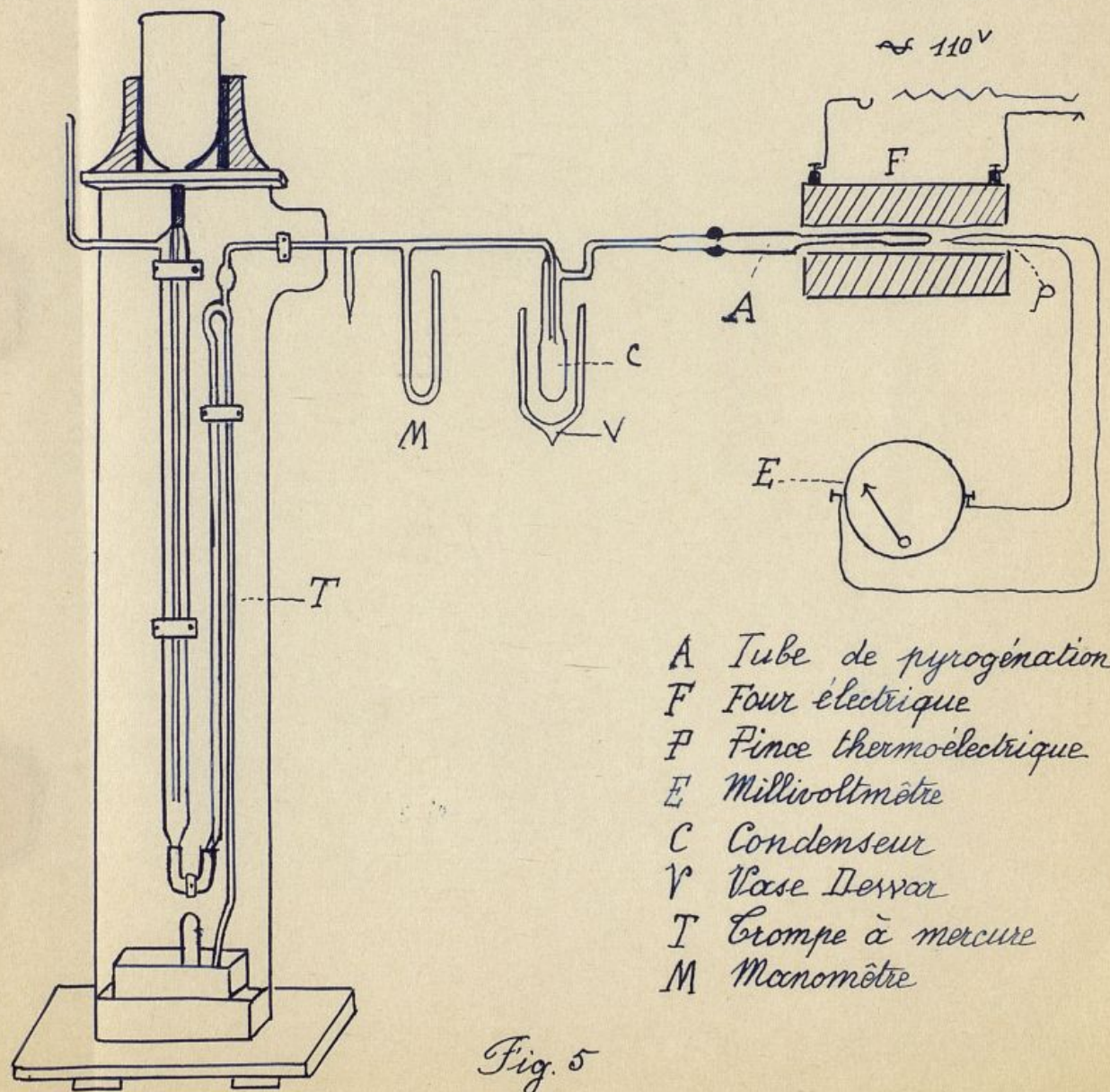


Fig. 3

du modèle le plus simple: son tube intérieur ne plonge pas jusqu'au fond, afin d'éviter les obturations par les liquides; les gaz y arrivent par l'extérieur, ce montage empêchant la cristallisation de la glace dans le conduit intérieur très étroit. Ce modèle est suffisamment efficace, étant donné les faibles dégagements gazeux que nous observons généralement. Dans les cas où les volumes de gaz dégagés seraient très importants, il y aurait

lieu de prévoir des appareils multiples et à grande surface de condensation.

d) La trompe à mercure, du modèle de Schloesing, porte de chaque côté du purgeur central un tube de chute que règle une pince à vis agissant sur un tube de caoutchouc épais et solidement ligaturé. Les chutes sont choisies, autant que possible, de calibres assez voisins (2 m/m.), et la courbure supérieure doit fournir un écoulement du mercure en un goutte à goutte rapide et bien distinct. La forme qui nous a donné



(dm) 0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5

les meilleurs résultats est celle conseillée par sir William

RAMSAY (fig. 4)

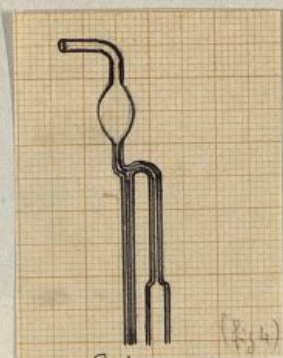


Fig. 4

La canalisation de verre réunissant le condenseur à la trompe à mercure porte, en outre, un tube en T, dont la pointe effilée et fermée au chalumeau, sert de rentrée d'air, et un manomètre tronqué destiné à suivre les variations de pression à l'intérieur de l'appareil pendant l'expérience.

Le croquis suivant représente le détail complet de l'appareillage utilisé (fig. 5)

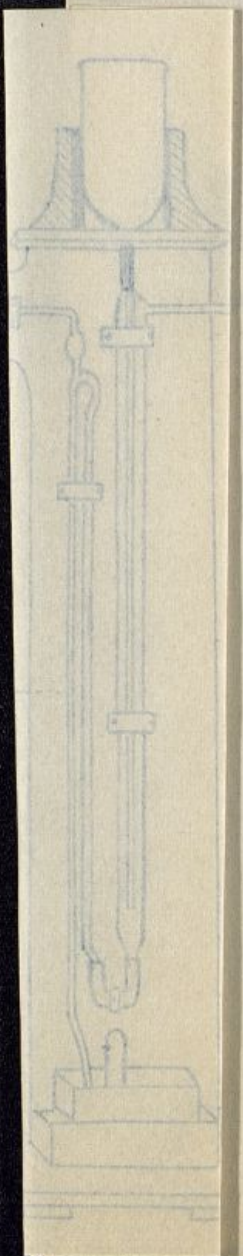


Fig. 5

Mode opératoire

a) Préparation de l'expérience. - Le tube de quartz servant de cornue de pyrogénéation est séché à l'étuve, refroidi à l'abri de l'humidité, puis taré. On introduit dans l'ampoule terminale 0,50 environ de la matière séchée dans le vide, et on pèse exactement le tout.

Ceci fait, le tube est glissé dans le four et relié à l'appareil à vide par un joint étanche aux gaz. Pour cela, l'extrémité ouverte du tube est garnie extérieurement d'un gros bourrelet de mastic Golaz bien fondu, et pétri entre les doigts mouillés d'eau savonneuse. Elle est introduite encore molle dans un tube de cristal faisant corps avec l'appareil, et préalablement chauffé. La cire fond entre les deux tubes, et remplit entièrement l'espace annulaire sur une longueur de 2 c/m. environ. Le reste du bourrelet est étalé au-dessus de la jonction et, pour terminer le raccord, la masse refondue point par point est lissée jusqu'au bord au moyen d'une très petite flamme. Nous insistons à dessein sur la confection de ce joint à la cire; son voisinage extrême avec le four en fait l'un des points les plus vulnérables du montage, et un lut mal exécuté cause fréquemment des fuites en cours d'opération. Le joint de Golaz est, après durcissement complet, recouvert d'un morceau de papier-filtre mouillé et entrete nu froid par un mince filet d'eau. Dans ce dispositif

~~tion~~, l'ampoule contenant la matière doit être placée horizontalement, et le tube de quartz sortant du four très légèrement incliné vers le bas.

Les différents fragments de l'appareil décrits plus haut, condenseur et trompe, étant soudés entre eux, on fait le vide. L'expérience de pyrogénéation devant durer 10 heures, il y a intérêt à la préparer la veille. En effet, si le vide parfait a persisté toute la nuit, on est à l'abri des erreurs analytiques que causeraient de très légères fuites.

Avant de commencer l'expérience, on place autour du condenseur un vase Dewar contenant le tiers de son volume d'acétone exempte d'eau⁽³⁾. De petits fragments de neige carbonique y sont introduits peu à peu, et se dissolvent en bouillonnant aussi longtemps que le vase et l'acétone n'ont pas atteint -80° . On peut ensuite ajouter sans précaution la neige jusqu'à consistance de pâte épaisse; on commence alors l'opération de pyrogénéation proprement dite.

Il est cependant des cas où il n'y a pas lieu d'effectuer le vide, au préalable, dans l'appareil, en particulier lorsque le produit à traiter est pulvérulent, comme cela se produit pour les pentosanes, pour les lignines. En

(3) La présence de l'eau dans l'acétone occasionne la formation d'une mousse abondante qui provoque des pertes importantes de liquide et, parfois, la rupture du vase Dewar et du condenseur.

effet, avec de telles substances, à l'instant même où l'on introduit le premier fragment d'anhydride carbonique dans l'acétone, une grande partie de la poudre est projetée dans le condenseur, vraisemblablement par suite d'un départ brusque de gaz occlus dans la masse ou de vapeur d'eau, bien que la matière ait été desséchée préalablement dans le vide, en présence d'anhydride phosphorique, et rapidement pesée, pour éviter autant que possible toute humidification. En faisant l'extraction de l'air contenu dans l'appareil, au dernier moment, après avoir refroidi auparavant le condenseur à -80° , cet inconvénient est toujours évité.

b) Conduite de l'expérience de pyrogénéation. - Lorsque le vide parfait est obtenu, on met le four en circuit, en interposant un rhéostat et en le réglant de telle sorte que l'intensité utilisée soit supérieure de 1 ampère à celle qui permet de maintenir la température de 100° .

Le four s'échauffe rapidement. Lorsque le couple thermo-électrique situé au long de l'ampoule, au milieu du four, indique une valeur inférieure de 20° à celle à réaliser, soit dans le cas présent 80° , l'intensité est ramenée par l'intermédiaire du rhéostat à l'ampérage de régime.

L'inertie calorifique de l'ensemble de l'appareil permet d'enregistrer une hausse assez voisine de 20° . Le réglage est alors obtenu sans avoir dépassé le point choisi; il est maintenu sans difficulté, moyennant une surveillance minime.

Au cours de l'échauffement, les gaz résultant de la décomposition par pyrogénéation de la substance carbonisable se dégagent; ils sont entraînés par la trompe à mercure, *dont le débit est réglé pour l'écoulement rapide du liquide qui doit s'effectuer sous forme d'un chapelet de gouttes bien distinctes*, ~~fonctionnant à son maximum de débit~~, et recueillis dans une éprouvette placée au-dessus du tube de chute. Après une heure de chauffe à 100°, la trompe est arrêtée quelques instants. Le récipient renfermant les gaz produits dans cet intervalle de temps est porté sur la cuve à mercure, et est remplacé par un autre identique, afin de poursuivre l'extraction des gaz prenant naissance à 200°. Pour cela, l'intensité du courant est élevée et amenée à un chiffre supérieur de 1 ampère à celui correspondant à la valeur du régime à 200°, et on recommence l'opération d'une façon identique à celle décrite ci-dessus. En continuant ainsi à élever progressivement la température du four, on la maintient constante par paliers successifs, correspondant à un intervalle de 100° et à une durée de 1 heure⁽⁴⁾, pendant lesquels on recueille séparément les mélanges gazeux aspirés par la trompe. On atteint finalement la température de 1.000°. En fin de journée, on dispose ainsi de dix éprouvettes renfermant les gaz dégagés successivement à 100, 200, 300°, etc... jusqu'à 1.000°, qui seront exactement mesurés et analysés, afin d'établir, ainsi que nous le verrons

(4) La durée de une heure a été reconnue suffisante pour que le volume gazeux recueilli soit voisin de la quantité totale de gaz susceptible de se dégager à la température considérée. En effet, si l'on prolonge pendant 15 minutes l'extraction d'une fraction quelconque de ces gaz, le volume recueilli, au cours de ce temps supplémentaire, est ~~insignifiant~~ *faible*, et représente au plus quelques centièmes de celui dégagé pendant 1 heure de chauffe.

plus loin, des graphiques caractéristiques d'une pyrogénéation. Nous ferons remarquer que les mélanges gazeux recueillis, du fait de leur passage dans un récipient refroidi vers -80° , ne renferment pas tous les gaz formés au cours de la pyrogénéation; c'est ainsi que se trouvent retenus les carbures d'hydrogène, facilement liquéfiables, et la majeure partie de l'ammoniac et de l'acide sulfhydrique à la faveur de l'eau condensée.

Au démontage de l'appareil, on constate que l'ampoule du tube de quartz contient des produits carbonisés (charbon de bois, de pentosane, de cellulose, de lignine) auxquels nous avons donné, par extension, le nom de "coke". En outre, il renferme, dans le renflement situé près de la sortie du four, une couche de goudrons lourds déposés par suite d'une condensation due au refroidissement par l'air ambiant. On constate parfois, en avant du dépôt formé par les goudrons, un léger ^{anneau} ~~cor-~~ ~~ale~~ de charbon résultant d'un début de carbonisation des produits distillés les moins volatils.

Le poids de coke résiduel et celui des goudrons sont déterminés après chaque expérience. Pour cela, après refroidissement complet du four, on fait rentrer l'air dans l'appareil, en brisant la pointe effilée du tube en T. On chauffe alors le joint en mastic Golaz jusqu'à début de fusion, afin de pouvoir sortir du four l'appareil en quartz ayant servi de cornue de pyrogénéation. Les parcelles de lut encore adhérentes étant rapidement et complètement éliminées, le tube T contenant les goudrons G et le coke C est pesé, soit:

$$P = T + G + C$$

On élimine entièrement les goudrons rassemblés dans la partie élargie, à l'aide d'un petit tampon de coton monté sur une tige rigide et à peine imprégné d'acétone.

L'appareil est maintenu dans le vide sulfurique pendant quelques heures, pour chasser les vapeurs d'acétone qu'il pourrait contenir, et taré à nouveau, soit P' .

Il est facile de calculer le poids des goudrons et celui du coke. La différence $P - P'$ correspond à la quantité de goudrons formés, et celle $P' - T$ représente la proportion de coke restant.

B.- ANALYSE DES MELANGES GAZEUX

Les gaz résultant de ce fractionnement thermique, dont les volumes varient entre 0, 1 et 100 cm^3 , sont mesurés à l'aide de jauges graduées, sur la cuve à mercure, dans les mêmes conditions de température et de pression. Si toutes les déterminations ne peuvent être faites en même temps, il convient de noter les indications du baromètre et celles d'un thermomètre plongé dans le mercure, lors de chaque lecture de volume. Toutes les valeurs sont finalement ramenées à une même pression et à une même température.

L'analyse qualitative de ces mélanges a permis d'y reconnaître l'existence des constituants suivants: hydrogène, méthane, oxyde de carbone, éthane, propane, carbures éthyléniques et acétyléniques; on y a caractérisé aussi la présence, dans certains cas

de traces d'azote, ~~d'hydrogène sulfuré et d'ammoniac~~. La détermination quantitative des constituants a été effectuée en suivant la technique de LEBEAU & DAMIENS ⁽⁵⁾.

a) Principe de la technique d'analyse. - Le principe de cette méthode est basé sur la séparation du mélange gazeux en deux portions: l'une non condensable, l'autre condensable sans tension appréciable à la température de l'air liquide.

La première fraction peut renfermer de l'azote, de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone, du méthane et de l'oxygène. Les analyses faites au cours de ce travail n'ont jamais permis de déceler l'existence de traces d'oxygène; ces gaz étant extraits sur des produits combustibles, la présence de cet élément mettrait en évidence une rentrée d'air accidentelle pendant les manipulations.

La deuxième contient ou peut contenir l'hydrogène sulfuré, l'anhydride carbonique, les carbures acétyléniques, éthyléniques, et, enfin, les carbures saturés, sauf le méthane.

Les deux portions ainsi isolées sont alors analysées.

(5) LEBEAU & DAMIENS.- G.R., t.I56, p.I44, 325 & 557; I9I3.-
Ann. phys. chim., (), t.8, p.22I; I9I7.-

b) Description de l'appareil servant au fractionnement des gaz. - L'appareil utilisé pour réaliser ces fractionnements est analogue à celui décrit par LEBEAU & DAMIENS. Il comporte une cloche à robinet ^A placée sur la cuve à mercure, ^B et reliée, par l'intermédiaire d'un récipient à anhydride phosphorique, ^C à deux condenseurs montés en série, ^D puis à une trompe à mercure. ^E L'ensemble de l'appareil est entièrement en cristal, les différentes parties de celui-ci étant reliées entre elles par des soudures effectuées bout à bout. Un manomètre tronqué, ^(F) placé en un point quelconque de la canalisation, ^{Un tube en T (c) termine par une pointe effilée peut servir de rentrée d'air} facilite la surveillance de l'opération. Il est possible de faire deux analyses en même temps, en plaçant l'un à côté de l'autre deux appareils identiques reliés à une même trompe à mercure fonctionnant comme une trompe double à la faveur de deux tubes de chute, et commandés séparément. Les trompes à mercure utilisées pour l'analyse des gaz doivent être maintenues très longtemps en fonctionnement sous un vide poussé, afin d'assurer une extraction complète des dernières traces de gaz non condensables, retenus par le résidu gazeux congelé. Cette chute prolongée du mercure dans le vide occasionne assez rapidement la rupture des tubes capillaires et nécessite leur remplacement. D'autre part, la détente de la portion condensable dans l'air liquide ^{il se} produit ^{à la longue} un encrassement des canalisations, notamment au niveau de la chute du mercure, et cette cause rend indispensable leur nettoyage assez fréquent. Pour ces deux raisons, nous avons ~~du~~ employer

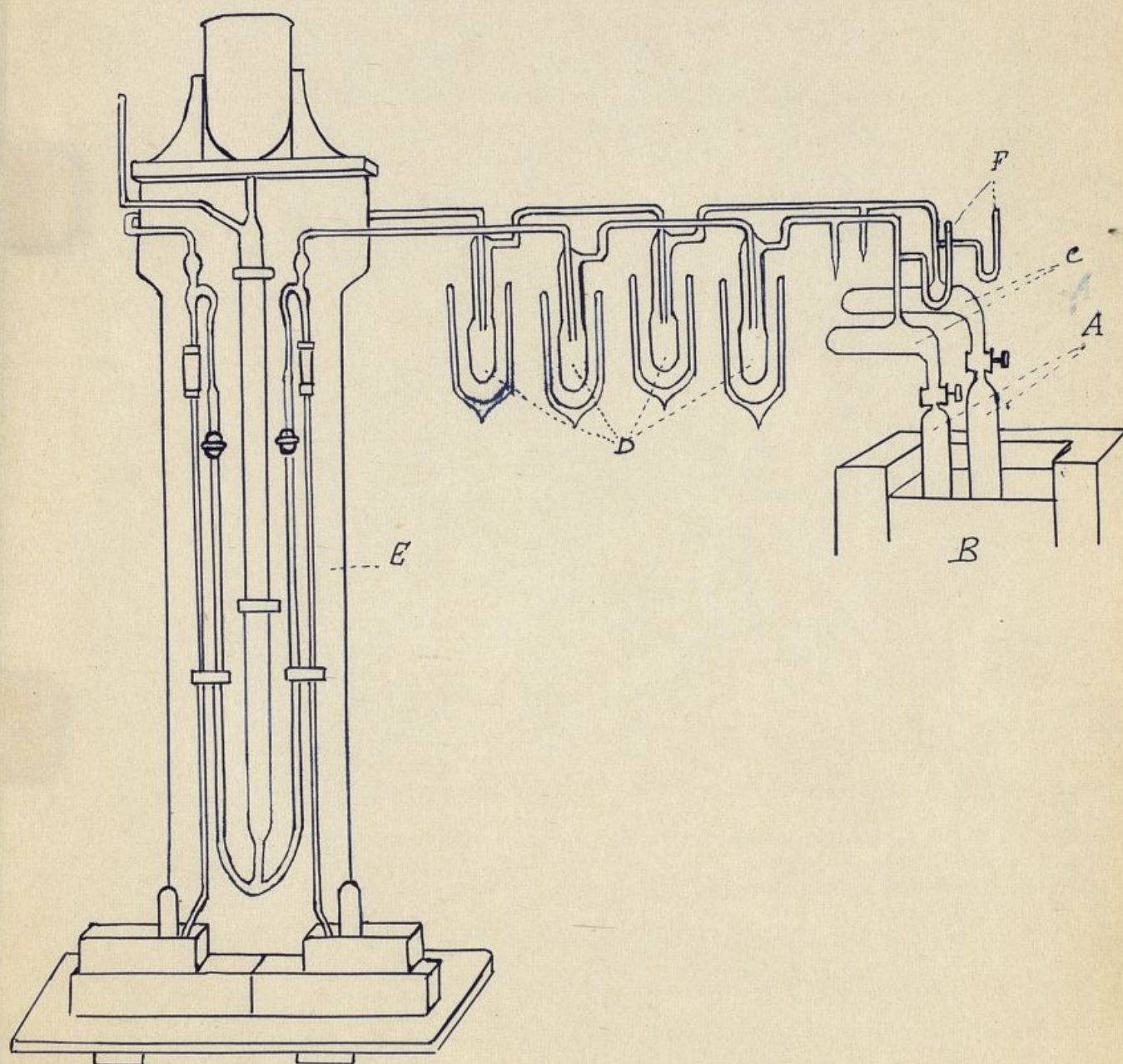


Fig. 6

(dm) 0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5

des trompes facilement démontables; elles furent construites d'après le procédé imaginé par sir W. RAMSAY, ainsi que le montre le schéma reproduit ci-dessous (fig.6).

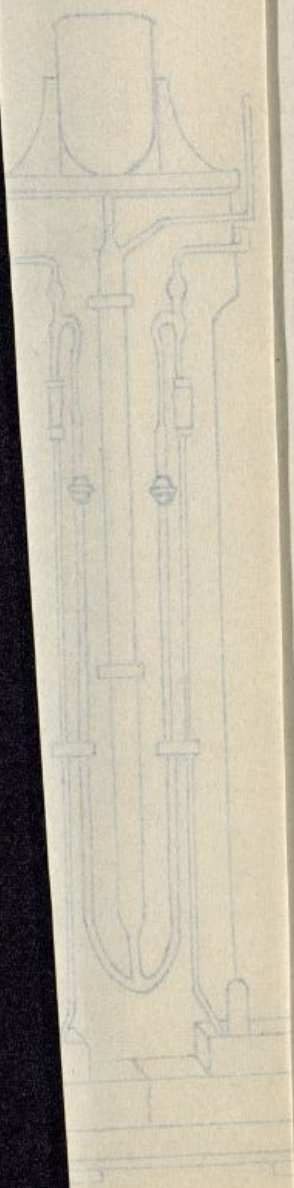


Fig. 6

Les tubes capillaires épais, qui doivent fonctionner comme chutes, sont réunis à la trompe en un point A par un joint en caoutchouc pur de 3 m/m. d'épaisseur, les deux cannes de verre étant amenées bord à bord. Autour de ce raccord est placé un gros tube de verre, bouché à son extrémité inférieure et rempli de mercure. Le vide étant fait une première fois dans l'appareil, le caoutchouc abandonne les gaz occlus dans sa masse, et le mercure remplit peu à peu tous les pores ainsi créés. Ce dispositif très simple, et complètement étanche, permet facilement le nettoyage et le remplacement des

tubes de chute.

Enfin, pour assurer à ces capillaires une durée plus longue encore, nous avons cherché à obtenir un réglage facile de la vitesse d'écoulement du mercure. A cet effet, un robinet parfaitement rodé et graissé peut être substitué à la pince à vis servant à régler le débit du mercure par serrage du caoutchouc à vide, placée à la partie inférieure de la trompe; il est alors soudé sur le trajet de montée du mercure, de préférence à mi-hauteur entre le haut de la chute et la partie la plus basse du purgeur. Cette modification permet, en outre, la suppression du tube de caoutchouc situé, ainsi qu'il vient d'être dit, au bas des canalisations, et évite une source fréquente de perte de mercure. Pour obtenir toute satisfaction avec ce dispositif, il est nécessaire d'effectuer le graissage du robinet avec un lubrifiant souple et difficile à entraîner, tel que celui proposé par Sir W. RAMSAY.

c) Mode opératoire.- L'appareil décrit ci-dessus est entièrement vidé d'air et desséché par un séjour prolongé en présence d'anhydride phosphorique. Les condenseurs sont refroidis par immersion dans un vase Dewar renfermant de l'air liquide. Quinze à vingt centimètres cubes du mélange gazeux à analyser sont mesurés exactement après avoir été saturés d'eau à une température et à une pression connues; ils sont introduits dans la cloche placée sur la cuve à mer-

cure et, par l'intermédiaire du robinet, admis très lentement dans l'appareil. Une goutte de mercure, laissée dans la canalisation située au-dessus du robinet, permet d'apprécier par ses soubresauts la vitesse du passage du gaz. Dix minutes au moins après le début de l'opération, la trompe à mercure est mise en fonctionnement, et entraîne, dans une éprouvette placée au bas de la chute, les gaz qui ne se condensent pas à -190° environ. Lorsque l'extraction est terminée, l'éprouvette renfermant les fractions gazeuses non condensables est portée sur la cuve à mercure et remplacée par une autre, qui recevra les gaz condensés. Pour cela, il suffit de substituer au vase de Dewar rempli d'air liquide, un récipient analogue contenant de la neige carbonique mouillée d'acétone; les parties condensées dans l'air liquide se volatilisent et elles sont aspirées à leur tour, lentement, dans les mêmes conditions et recueillies. En opérant ainsi, il reste encore dans le condenseur l'eau, les carbures lourds et une partie de l'hydrogène sulfuré et du gaz ammoniac. Les deux mélanges ainsi séparés sont humidifiés, mesurés, et toutes les corrections de température, de pression, de vapeur saturante, sont effectuées. La somme de ces volumes corrigés doit donner, d'une manière très approchée, le volume initial; cependant, parfois de petites quantités manquent après cette séparation. Elles sont formées de traces de vapeurs, de carbures lourds, entraînées pendant la pyrogénéation par le courant gazeux. Ceux-ci se déposent dans les brusques courbures des canalisations,

sur l'anhydride phosphorique, dans le condenseur et jusque dans le tube de chute. Leur volume a été déduit du volume initial et, étant donné qu'il peut être considéré comme pratiquement négligeable, nous n'en avons pas tenu compte dans les calculs analytiques.

d) Analyse des gaz. - On procède alors à l'analyse de chacune des portions ainsi fractionnées. Celle-ci est effectuée sur la cuve à mercure, en utilisant des tubes exactement jaugés, un eudiomètre, des réactifs appropriés, et en se conformant pour leur manipulation, leur mesure et leur combustion eudiométrique, aux règles formulées par Marcellin BERTHELOT.

← 1° - Fraction non condensable dans l'air liquide. - Le mélange gazeux non condensable à -190° , soigneusement mesuré, est agité tout d'abord avec une solution de pyrogallol ^{à 25%} en présence ^{d'un volume égal} de potasse, ^{à 60%} afin de constater l'absence de l'oxygène. Il est ensuite transvasé dans une autre éprouvette, et mis en contact avec 1 cm^3 environ du réactif cuivreux préconisé par LEBEAU & BEDEL. Une agitation assez prolongée ^{5 minutes environ} le prive de tout l'oxyde de carbone. Si le volume absorbé atteint 10 cm^3 , il est prudent de traiter à nouveau le gaz restant par 1 cm^3 du même réactif. Le résidu est humidifié, et on effectue une nouvelle lecture, la différence entre le chiffre lu et le chiffre initial correspond à la quantité d'oxyde de carbone existant dans la fraction analysée.

Après élimination de l'oxyde de carbone, le mélange peut contenir de l'hydrogène, du méthane et de l'azote. Une simple combustion eudiométrique, faite en présence d'un essai d'oxygène pur, permet de déterminer facilement les éléments nécessaires à l'établissement des équations servant aux calculs des volumes respectifs de ces différents composés. En effet, l'azote reste comme résidu, le méthane fournit son volume d'anhydride carbonique, qui est déterminé après absorption par la potasse en solution à 40%, et l'hydrogène est déduit de la différence entre la contraction trouvée après explosion et celle du méthane, ce qui est représenté par les relations suivantes:

$$\text{Vol. du méthane} = \text{Vol. anhydride carbonique}$$

$$\text{Vol. d'hydrogène} = \frac{\text{Contraction} \times 2 - \text{Anhydride carbonique} \times 4}{3}$$

La somme de l'hydrogène, du méthane, et de l'azote doit être égale au volume employé, l'écart toléré ne devant pas dépasser 2%.

← 2°- Fraction condensable dans l'air liquide.- La deuxième fraction correspondant aux gaz condensés est également mesurée. Celle-ci est mise en contact avec un cristal de sulfate de cuivre humide, pour la détermination qualitative de l'hydrogène sulfuré. Le dosage de ce composé par la solution d'acétate de plomb n'est effectué que dans les cas où le sulfate de cuivre noircit.

Elle est alors traitée par la potasse en solution à 40%, qui absorbe rapidement l'anhydride carbonique et les autres gaz acides.

Les carbures acétyléniques et éthyliques, autres que l'éthylène, sont enlevés par l'acide sulfurique à 66°Bé. Enfin, l'agitation du mélange gazeux avec 1/2 cm³ de réactif vanadique de LEBEAU & DAMIENS⁽⁶⁾ ou de réactif cuivreux de LEBEAU & BEDEL⁽⁷⁾, permet de dissoudre l'éthylène.

Les carbures saturés, autres que le méthane, restent comme résidu.

Dans quelques analyses, les carbures acétyléniques ont été recherchés séparément en utilisant l'iodomercurate de potasse en milieu alcalin, selon la technique préconisée⁽⁸⁾ par LEBEAU & DAMIENS; dans tous les cas, les quantités trou-

(6) Le réactif sulfo-vanadique de LEBEAU & DAMIENS (Ann. phys. chim. (9), t.8, p.246; 1917) se prépare en chauffant jusqu'à dissolution complète:

Anhydride vanadique	1 gr.
Acide sulfurique à 66°Bé	...	100 gr.

(7) Le réactif cuivreux de LEBEAU & BEDEL (C.R., t.179, p.108; 1924) est obtenu en agitant le mélange:

Oxyde cuivreux	5 gr.
β -Naphтол	10 gr.
Acide sulfurique à 66°Bé	100 gr.

(8) Le réactif à base d'iodomercurate de LEBEAU & DAMIENS (Ann. phys. chim. (9), t.8, p.240; 1917) a pour formule:

Iodure mercurique	25 gr.
Iodure de potassium	30 gr.
Eau distillée	100 gr.

Il est alcalisé, au moment de l'emploi, par un petit fragment de potasse.

Les différents réactifs sont contenus dans des ampoules de 30 cm portant en bas une tubulure à robinet et, en haut, un tube de dégagement capillaire suffisamment long pour que son extrémité recourbée plonge d'environ 1 cm. dans la cuve à mercure. Ces ampoules, au nombre de cinq, sont encastrées côte à côte dans un bati en bois doublé de feutre et supporté par un encadrement de fer scellé dans la cuve à mercure. Les cinq tubulures inférieures sont reliées par un caoutchouc à cinq tubulures latérales d'une canalisation en verre. Cette dernière est fermée à une de ses extrémités et reliée à l'autre par l'intermédiaire d'un assez long tube en caoutchouc à vide à un récipient de 200 cm³ renfermant du mercure, et pouvant s'élever ou s'abaisser à volonté. Par le jeu des robinets et celui du flacon à mercure, on peut facilement remplir les ampoules de réactifs et prélever aisément des quantités convenables de ceux-ci dans les tubes à essai, où s'effectuent les différentes manipulations sur la cuve à mercure.

vées ont été insignifiantes et, de ce fait, cette partie de l'analyse a été supprimée dans la suite du travail.

Les gaz de pyrogénéation ne contiennent généralement que de très faibles proportions de carbures non saturés et saturés supérieurs; aussi, il arrive souvent que le volume restant après action de la potasse est trop faible pour se prêter à une analyse. Dans ce cas, la bulle gazeuse résiduelle figure dans une colonne "Indéterminés".

On peut alors, à l'aide de ces déterminations, calculer la composition des mélanges gazeux recueillis.

Pour construire un graphique caractéristique de la pyrogénéation fractionnée d'une substance carbonisable, il suffit de porter en abscisses les températures de 100° en 100°, et en ordonnées les volumes gazeux recueillis, et de réunir tous les points obtenus par des droites. En outre, les volumes des divers constituants du mélange gazeux, pour chaque intervalle de température de 100°, permettent d'établir d'une façon analogue des courbes représentatives des dégagements de chacun d'eux.

A plusieurs reprises, nous avons vérifié que ces graphiques se reproduisent à volonté avec une grande exactitude; cette fidélité garantit la valeur de semblables déterminations. Nous ne faisons d'ailleurs que confirmer le fait établi par Monsieur le Professeur LEBEAU, au cours de ses importantes recherches sur les combustibles solides.

Toutes les précisions données plus haut concernant d'une part, la conduite d'une pyrogénéation, et, d'autre part, l'analyse des gaz extraits, n'ont pour but que de fixer exactement les conditions expérimentales qui, suivies au laboratoire de Monsieur le Professeur LEBEAU, permettent d'obtenir cette remarquable constance dans les résultats.

L'application de cette méthode de pyrogénéation aux bois coloniaux et à certains de leurs constituants essentiels, a conduit aux résultats qui sont exposés dans le chapitre suivant.

2ème PARTIE

APPLICATION DE LA METHODE DE PYROGENATION FRACTIONNEE

CHAPITRE I

PYROGENATION DES BOIS

Les bois examinés proviennent de nos colonies africaines & asiatiques. Il ne nous appartient pas d'examiner ici, au point de vue botanique, ces espèces qui d'ailleurs ont fait l'objet d'une description succincte dans le travail de P. MARMASSE, et nous ne donnerons, à l'occasion de chacune d'elles, que quelques indications mettant en valeur ce qui peut les différencier les unes des autres.

Notre étude a été limitée à six échantillons de bois, choisis parmi ceux paraissant les plus intéressants.

Deux espèces sont extrêmement dures, de densité apparente élevée, de couleur brune:

1°- DINA	densité apparente	1,148
2°- AZOBÉ	-	1,040

Les autres présentent une dureté moyenne, ce sont:

3°- le TECK DU LAOS densité apparente 0,633
nettement distinct des autres espèces par la présence dans
ses tissus d'une proportion élevée d'oléo-résine

4°- l'IROKO densité apparente 0,572

5°- le MAKORÉ densité apparente 0,615

6°- l'ÉVINO densité apparente 0,567

L'analyse immédiate de ces six espèces, comportant les déterminations quantitatives suivantes: densité apparente, humidité, matières minérales, principes extractifs solubles dans l'eau (gommes et tanins), principes extractifs solubles dans l'acétone (cires et résines), polysides (pentosanes et celluloses) et lignines, a été effectuée par P. MARMASSE.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-dessous, dans lequel les espèces sont classées par ordre de densité apparente décroissante. C'est d'ailleurs cette classification que nous adopterons dans la suite de notre travail.

- Tableau 1 -

ANALYSE IMMEDIATE DES BOIS ETUDIES

Bois étudiés	Densité apparente	Humidité %	Résultats rapportés à 100 gr. de bois sec					Lignines
			Cendres	Extraits		Polyosides		
				aqueux	acétoniques	Pentosanes	Celluloses	
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Dina	1.148	10.75	2.01	4.75	4.25	21.80	27.80	42.15
Azobé	1.040	8.76	0.52	1.10	1.15	14.95	43.90	40.85
Teck du Laos ...	0.633	8.33	1.75	3.45	5.19	7.35	49.45	35.40
Makoré	0.615	9.66	0.94	6.09	0.88	7.95	50.70	32.65
Iroko	0.572	10.32	1.83	3.90	4.46	10.50	43.25	36.70
Evino	0.567	10.20	1.17	2.22	0.75	4.15	53.00	34.55

Tableau 1

L'examen de ce tableau montre que les bois étudiés présentent, quant à leurs constituants principaux, des teneurs très différentes. Les deux bois très durs (Dina & Azobé) sont très riches en lignines et en pentosanes, et renferment des proportions de celluloses moins élevées. Au contraire, les bois les plus tendres, de densité plus faible, contiennent davantage de celluloses, alors que les quantités de pentosanes et de lignines vont en diminuant.

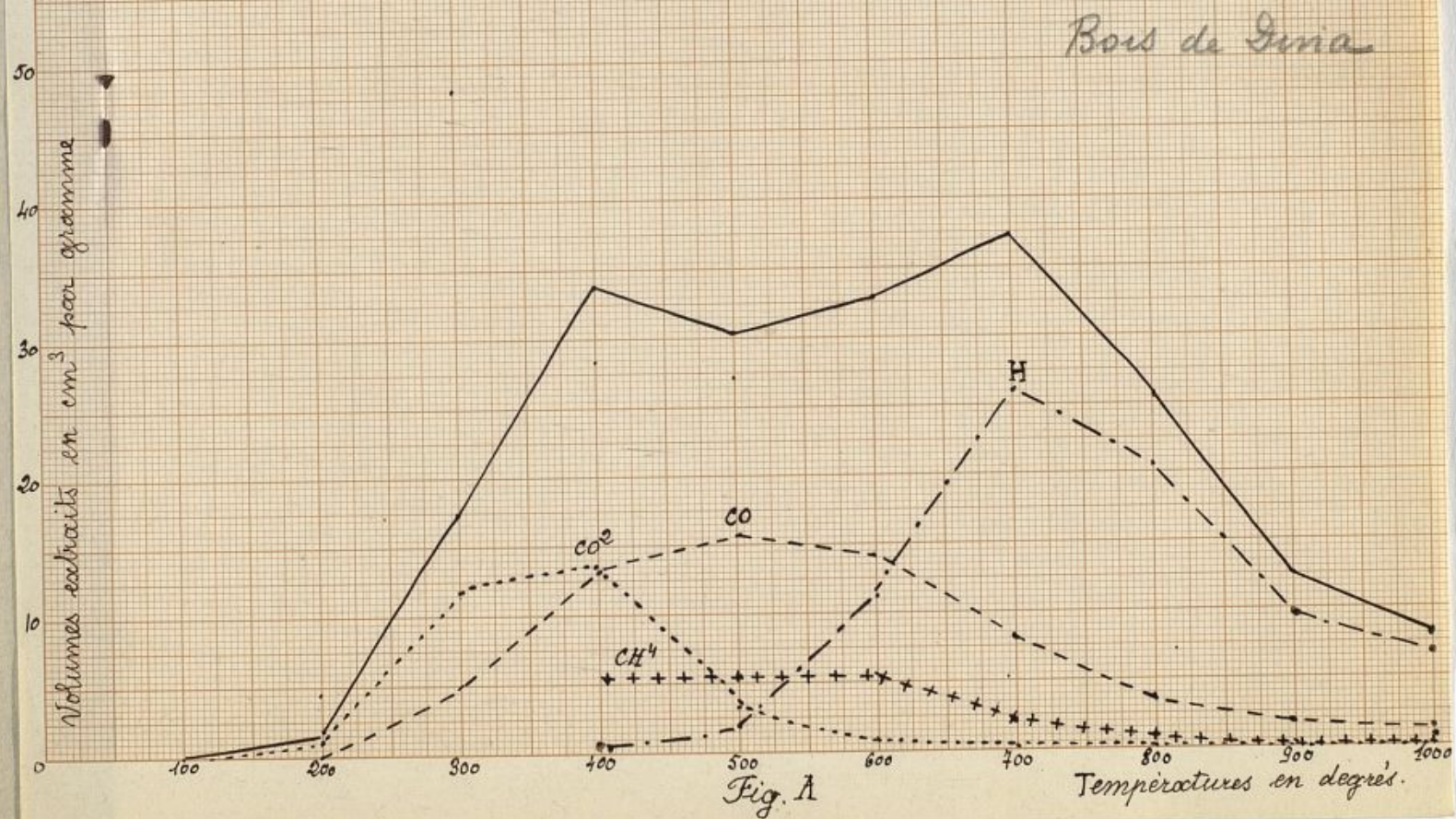
Les bois ont été divisés en petits fragments passant à travers le tamis N°10 et restant sur le tamis N°20 (nombre de mailles au pouce), de façon à réaliser des échantillons moyens aussi homogènes que possible.

La pyrogénéation fractionnée a été réalisée, dans chacun des cas, sur une prise d'essai de 0.50^g de produit ainsi divisé et préalablement desséché à poids constant, dans le vide, en présence d'anhydride phosphorique, en suivant la technique dont le détail a été décrit dans le chapitre I.

Les goudrons qui prennent naissance sont relativement fluides; ils se condensent dans l'ampoule suffisamment loin des zones chaudes du tube, et ne subissent aucune carbonisation secondaire.

Les charbons résiduels sont d'un noir mat, et ils conservent la forme des fragments de bois dont ils dérivent.

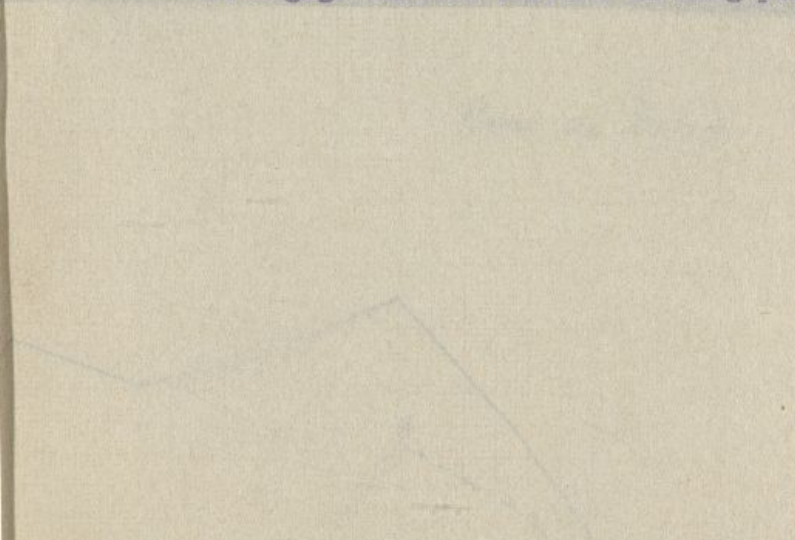
Pour chaque bois étudié, le fractionnement thermique des gaz résultant de la carbonisation est représenté par un graphique, et l'ensemble des résultats numériques (fractionnement du mélange gazeux exprimé en cm^3 par gramme de bois, composition centésimale des gaz, proportion de goudrons et de charbons formée au cours de l'opération) est donné dans un tableau.



(dm) 0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5

Bois de Dina

Le dégagement gazeux total à 1.000° pour le bois de Dina est, rapporté au gramme, de 200 cm³ 50 dont 165 cm³ 38 de gaz combustibles, soit 82,48%. Le graphique (fig.A) représentatif du dégagement gazeux de pyrogénéation comporte deux maxima de valeur comparable: l'un à 400°, l'autre à 700°. Le départ maximum des constituants du mélange gazeux s'observe: à 400° pour l'anhydride carbonique, à 500° pour l'oxyde de carbone, à 700° pour l'hydrogène. Le méthane se dégage surtout suivant un long palier entre 400° & 600°.



- fig. A -

Le tableau A renferme tous les renseignements concernant cette expérience.

- TABLEAU A -

- 36 -

FRACTIONNEMENT DES GAZ JUSQU'A 1.000°

Tempéra- tures	H	CH ⁴	Saturés supé- rieurs	² 4 C H	Ethylé- niques supé- rieurs	CO	CO ²	N et indé- terminés	Volume total par gr. & par palier de 100°
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
100	-	-	-	-	-	-	-	-	-
200	-	-	-	-	-	0.12	1.70	0.08	1.90
300	-	-	-	-	-	4.91	2.13	0.36	17.40
400	-	5.59	0.42	0.63	0.12	13.22	3.78	0.04	33.80
500	2.39	5.87	0.40	0.26	0.06	17.85	3.26	0.21	30.30
600	11.40	5.66	0.10	0.08	0.04	14.50	0.83	0.39	33.00
700	26.24	2.05	-	-	-	7.83	0.62	0.46	37.20
800	20.73	1.08	-	-	-	3.39	0.10	0.50	25.80
900	9.65	0.20	-	-	-	1.80	0.08	0.27	12.00
1000	6.99	0.24	-	-	-	1.56	0.12	0.19	9.10
Volumes totaux:	77.40	20.69	0.92	0.97	0.22	65.18	32.62	2.50	200.50

COMPOSITION CENTESIMALE DES GAZ

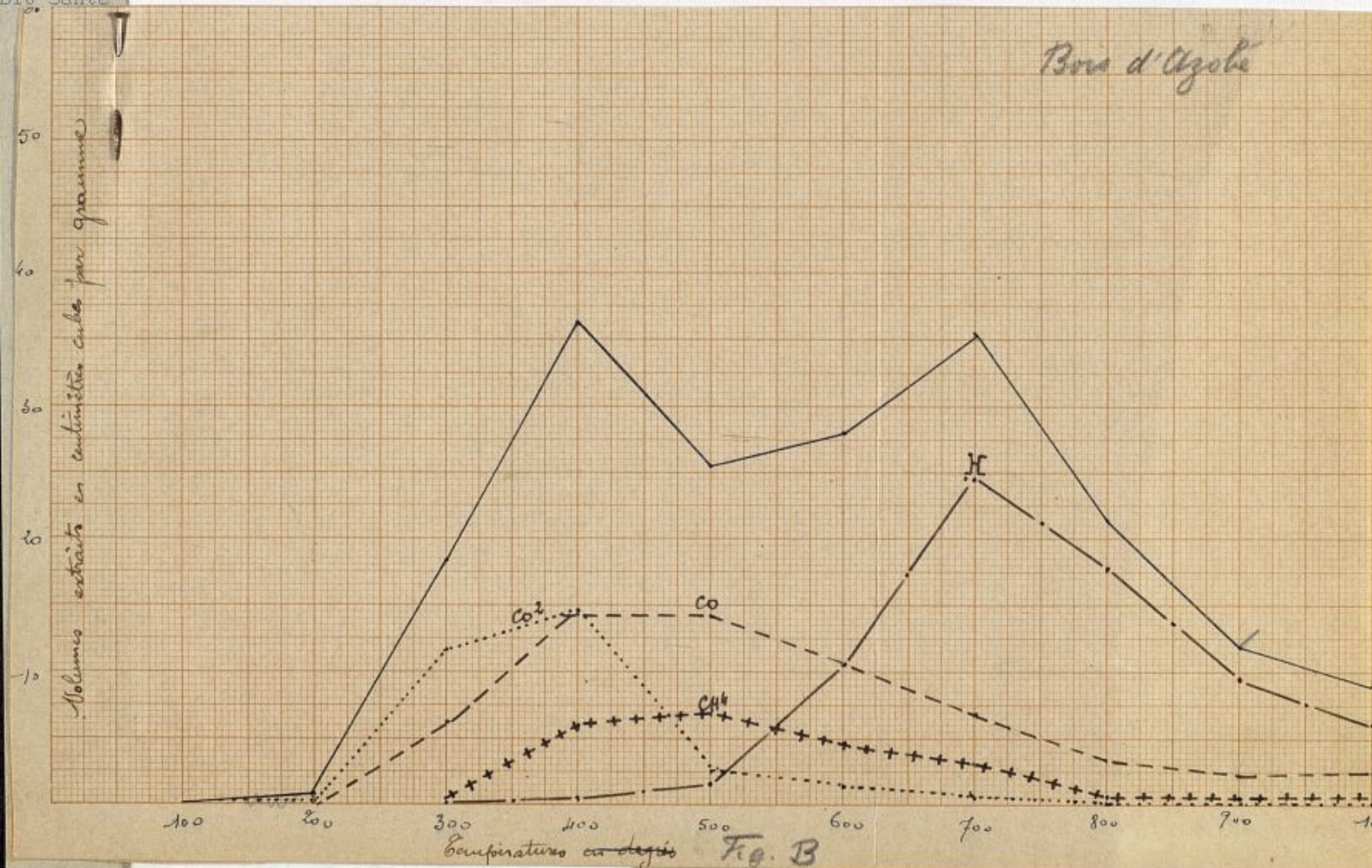
PARTIE COMBUSTIBLE

Hydrogène	38.60
Méthane	10.32
Carbures saturés sup.:	0.46
Carbures non saturés :	0.59
Oxyde de carbone	32.51
Total :	<u>82.48</u>

PARTIE INCOMBUSTIBLE

Anhydride carbonique ...	16.27
Azote & indéterminés ...	1.25
Total:	<u>17.52</u>

Coke	28 p. 100
Goudrons	24 -
Eau et gaz ...	48 -



(dm) 0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5

Bois d'Azobé

Le bois d'Azobé fournit par gramme un volume gazeux total de 186 cm^3 40 de gaz, parmi lesquels 152 cm^3 65 sont combustibles, soit 81.90%. Le dégagement d'anhydride carbonique atteint son maximum à 400° , celui du méthane à 500° , et celui de l'hydrogène à 700° . Quant à l'oxyde de carbone, on observe plutôt un palier situé entre 400 & 500° . Le graphique (fig. B), qui montre l'allure du phénomène, ne se différencie que peu du précédent et, comme lui, fait apparaître deux maxima: l'un à 400° , l'autre à 700° .

- fig. B -

Les résultats numériques obtenus dans cet essai sont consignés dans le tableau B.

- TABLEAU B -

- 38 -

FRACTIONNEMENT DES GAZ JUSQU'À 1.000°

Tempé- ra- tures	H	CH ⁴	Saturés supé- rieurs	C ² H ⁴	Ethylé- niques supé- rieurs	CO	CO ²	N et indé- terminés	Volume total par gr. & par palier de 100°
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----
100	-	-	-	-	-	-	-	-	-
200	-	-	-	-	-	0.07	0.59	0.02	0.68
300	0.04	0.11	0.06	0.06	0.04	6.11	11.66	0.08	18.16
400	0.38	5.74	0.29	0.17	0.29	14.52	14.65	0.16	36.20
500	1.60	6.70	0.25	0.10	0.08	14.20	2.47	0.28	25.68
600	10.68	4.62	0.04	0.04	-	10.52	1.57	0.43	27.90
700	24.55	3.10	-	-	-	6.76	0.41	0.68	35.50
800	17.54	0.34	-	-	-	3.31	0.10	0.11	21.40
900	9.03	0.24	-	-	-	2.31	0.12	0.24	11.94
1000	6.03	0.19	-	-	-	2.54	0.10	0.08	8.94
Volumes totaux:	69.85	21.04	0.64	0.37	0.41	60.34	31.67	2.08	86.40

COMPOSITION CENTESIMALE DES GAZ

PARTIE COMBUSTIBLE

Hydrogène	37.48
Méthane	11.29
Carbures saturés sup.:	0.34
Carbures non saturés :	0.42
Oxyde de carbone	32.37
Total ..	<u>81.90</u>

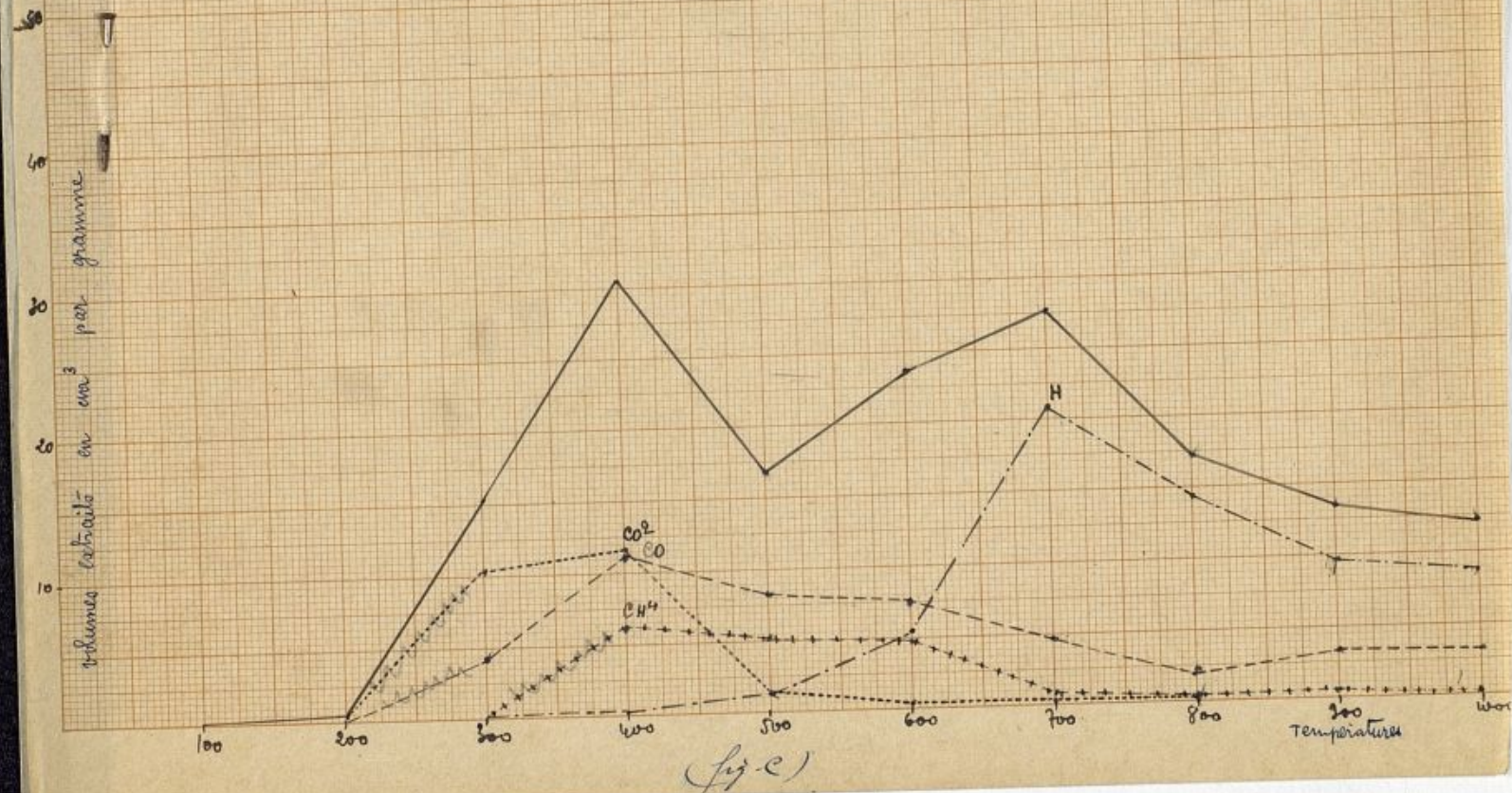
PARTIE INCOMBUSTIBLE

Anhydride carbonique ...	16.99
Azote et indéterminés ..	1.11

Total .. 18.10

Coke	24 p. 100
Goudrons	29 -
Eau et gaz	47 -

Bris de Geck



(dm) 0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5

Bois de Teck du Laos

La pyrogénéation du bois de Teck jusqu'à 1.000° conduit à la production de 156 cm³ 87 de gaz par gramme. Le mélange gazeux total renferme 84.04% de gaz combustible. La courbe représentative (fig.C) du phénomène comporte deux maxima, situés également à 400 & 700°. Pour l'anhydride carbonique, le méthane et l'oxyde de carbone, le dégagement maximum a lieu à 400°, pour l'hydrogène à 700°.

fig. C

L'ensemble des déterminations analytiques est résumé dans le tableau C.

- TABLEAU C -

- 46 -

FRACTIONNEMENT DES GAZ JUSQU'A 1.000°

Tempéra- tures	H	CH ⁴	Saturés supé- rieurs	C ² H ⁴	Ethylé- niques supé- rieurs	CO	CO ²	N et indé- terminés	Volume total par gr. & par palier de 100°
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----
100	-	-	-	-	-	-	-	-	-
200	-	-	-	-	-	-	-	0.36	0.36
300	-	-	0.26	0.16	0.07	4.02	10.42	0.36	15.29
400	0.21	6.12	0.65	0.59	0.29	11.02	11.56	-	30.46
500	1.23	5.29	0.33	0.30	-	8.33	1.30	-	16.78
600	10.50	4.96	-	-	-	7.57	0.38	0.19	23.60
700	21.96	0.65	-	-	-	4.70	0.33	-	27.64
800	14.48	0.18	-	-	-	2.43	0.13	-	17.22
900	9.60	0.49	-	-	-	3.41	-	-	13.50
1000	8.71	0.20	-	-	-	3.11	-	-	12.02
Volumes totaux:	66.69	17.91	1.24	1.05	0.36	44.59	24.12	0.91	156.87

COMPOSITION CENTESIMALE DES GAZ

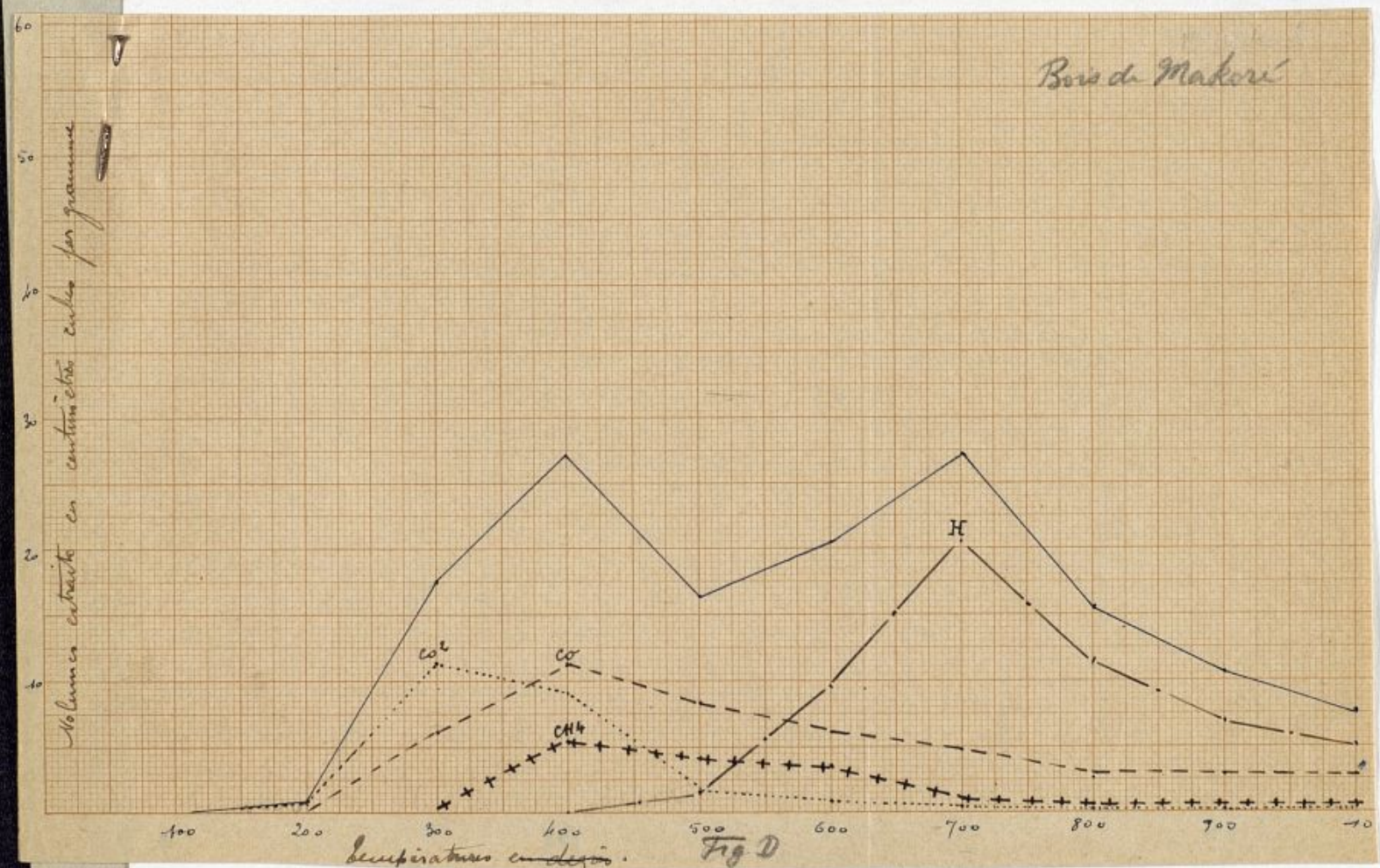
PARTIE COMBUSTIBLE

Hydrogène	42.51
Méthane	11.42
Carbures saturés sup. :	0.79
Carbures non saturés :	0.90
Oxyde de carbone	28.42
Total ..	<u>84.04</u>

PARTIE INCOMBUSTIBLE

Anhydride carbonique ..	15.38
Azote et indéterminés ..	0.58
	<u>15.96</u>

Coke	21 p. 100
Goudrons	34 -
Eau et gaz	45 -



(dm) 0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5

Bois de Makoré

Le bois de Makoré fournit par carbonisation jusqu'à 1.000° 143 cm³ 24 de gaz par gramme, avec une proportion de 81,49% de gaz combustible. Le graphique (fig.D) représentant l'allure du dégagement gazeux a toujours les mêmes maxima situés à 400° et 700°. Quant aux constituants du mélange gazeux, on observe que la production la plus intense a lieu à 300° pour l'anhydride carbonique, à 400° pour le méthane et l'oxyde de carbone, et à 700° pour l'hydrogène.

figD

Les données analytiques concernant le fractionnement des gaz, la composition centésimale de ces derniers, et les proportions de goudrons et de charbon résiduels formés dans cette opération, sont indiquées dans le tableau D.

- TABLEAU D -

- 62

FRACTIONNEMENT DES GAZ JUSQU'A 1.000°

Tempéra- tures	H	CH ⁴	Saturés supé- rieurs	C ² H ⁴	Ethylé- niques supé- rieurs	CO	CO ²	N et indé- terminés	Volume total par gr. & par palier de 100°
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	---	-----
100	-	-	-	-	-	-	-	-	-
200	-	-	-	-	-	0.08	0.83	0.09	1.00
300	-	0.29	0.08	0.04	0.04	6.13	11.24	0.08	17.90
400	-	5.52	0.42	0.29	0.19	11.28	9.06	0.24	27.00
500	1.67	4.06	0.23	0.16	1.02	8.21	1.67	0.08	16.20
600	0.66	3.49	0.10	0.06	-	3.14	0.75	0.40	20.60
700	20.45	0.82	-	-	-	4.85	0.43	0.55	27.10
800	11.54	0.54	-	-	-	2.79	0.08	0.45	15.30
900	6.96	0.18	-	-	-	2.74	0.23	0.09	10.20
1000	5.05	0.22	-	-	-	2.43	0.15	0.09	7.94
Volumes totaux:	55.33	15.12	0.83	0.55	0.25	44.65	24.44	2.07	143.24

COMPOSITION CENTESIMALE DES GAZ

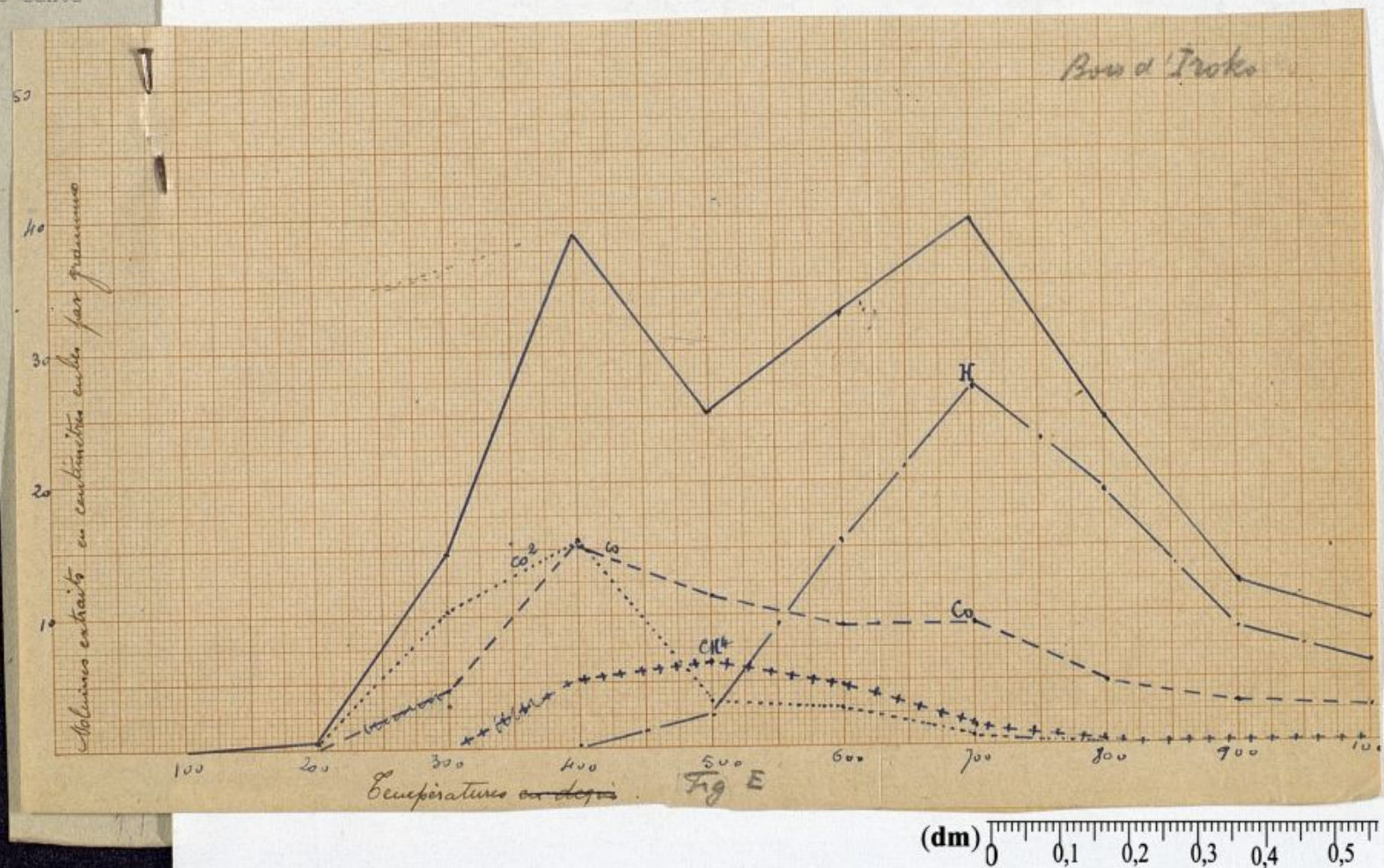
PARTIE COMBUSTIBLE

Hydrogène	38.63
Méthane	10.56
Carbures saturés sup. ..	0.58
Carbures non saturés ..	0.55
Oxyde de carbone	31.17
Total	<u>81.49</u>

PARTIE INCOMBUSTIBLE

Anhydride carbonique	17.06
Azote et indéterminés ...	1.45
Total ...	<u>18.51</u>

Coke	19 p. 100
Goudrons	35 -
Eau et gaz ...	46 -



Bois d'Iroko

L'extraction des gaz formés au cours de la pyro-
génération du bois d'Iroko fournit au total un volume de 194.96 ^{cm³}.
La fraction combustible représente 160 cm³ 45, soit 82,29%
du volume total. Les dégagements les plus importants se pro-
duisent, ainsi que le montre le graphique E, comme dans les
cas précédents, à 400 et à 700°. Le premier de ceux-ci coin-
cide avec les maxima de l'oxyde de carbone et de l'anhydride
carbonique, et le second avec celui de l'hydrogène. La teneur
la plus élevée en méthane du mélange gazeux s'observe pour
la température de 500°.

fig. E

Le tableau E rend compte de toutes les détermi-
nations effectuées se rapportant à la carbonisation du bois
de l'Iroko.

- TABLEAU E -

- 47 -

FRACTIONNEMENT DES GAZ JUSQU'A 1.000°

Tempéra- tures	H	CH ⁴	Saturés supé- rieurs	C ² H ⁴	Ethylé- niques supé- rieurs	CO	CO ²	N et indé- terminés	Volume total par gr. & par palier de 100°
-----	---	-----	----	----	----	----	-----	----	----
100°	-	-	-	-	-	-	-	-	-
200°	-	-	-	-	-	-	0.14	-	0.14
300°	-	-	-	-	-	4.33	10.17	0.30	14.80
400°	0.09	5.32	0.60	0.50	0.44	15.30	15.58	0.15	37.98
500°	2.42	6.67	0.44	0.50	0.08	11.48	3.28	0.11	24.98
600°	15.38	4.67	-	-	0.04	9.37	2.80	0.16	32.42
700°	26.99	1.72	-	-	-	9.50	0.86	0.21	39.28
800°	18.89	0.21	-	-	-	4.80	0.10	0.12	24.12
900°	8.65	0.10	-	-	-	3.10	Traces	0.35	12.20
1.000°	6.03	0.13	-	-	-	2.70	0.08	0.10	9.04
Volumes totaux:	78.45	18.82	1.04	1.00	0.56	60.58	33.01	1.50	194.96

COMPOSITION CENTESIMALE DES GAZ

PARTIE COMBUSTIBLE

Hydrogène	40.24
Méthane	9.65
Carbures saturés sup...	0.53
Carbures non saturés ..	0.80
Oxyde de carbone	31.07

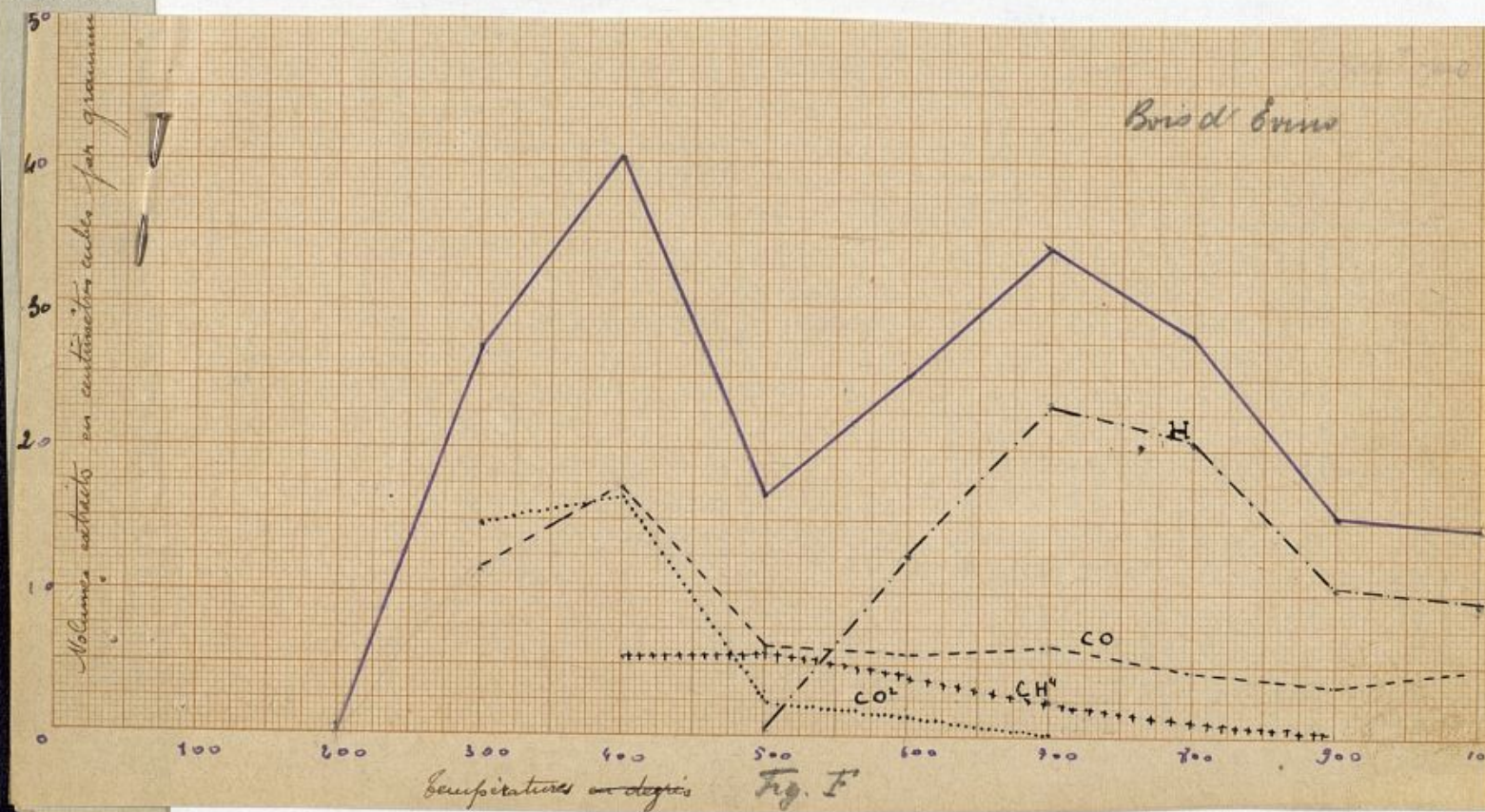
Total .. 82.29

PARTIE INCOMBUSTIBLE

Anhydride carbonique ...	16.93
Azote et indéterminés ..	0.78

Total .. 17.71

Coke	22 p. 100
Goudrons	36 -
Eau et gaz	42 -



(dm) 0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5

Bois d'Evino

Le bois d'Evino abandonne par gramme, après carbonisation à 1.000° , 201 cm^3 I4 de gaz, qui contiennent 160 cm^3 08 de produits combustibles, soit 79,59% du volume total.

Sur le graphique caractéristique F, on remarque encore un premier maximum à 400° , en rapport avec les dégagements les plus marqués d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique, et un deuxième à 700° , en relation avec la production la plus élevée en hydrogène. Alors que, pour les bois précédemment étudiés, le maximum relevé à 400° a une valeur le plus souvent légèrement inférieure à celui trouvé à 700° , dans le cas du bois d'Evino le volume gazeux dégagé à 400° est plus élevé que celui recueilli à 700° . Ce fait paraît être dû à une augmentation marquée de la teneur du bois en cellulose.

fig. F

Les résultats numériques concernant cette expérience sont consignés dans le tableau F.

- TABLEAU F -

- 46 -

FRACTIONNEMENT DES GAZ JUSQU'A 1.000°

Tempéra- tures	H	CH ₄	Saturés supé- rieurs	C ₂ H ₄	Ethylé- niques supé- rieurs	CO	CO ₂	N & indé- terminés	Volume total par gr. & par palier de 100°
-----	---	-----	----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
100°	-	-	-	-	-	-	-	-	-
200°	-	-	-	-	-	-	-	0.30	0.30
300°	-	-	-	-	-	11.81	14.77	0.12	26.70
400°	-	5.60	-	-	-	17.20	16.75	0.65	40.20
500°	0.60	5.65	0.45	0.30	0.25	6.55	2.56	0.34	16.70
600°	12.90	4.30	0.10	0.04	0.10	5.95	1.58	0.15	25.02
700°	23.42	2.46	0.10	-	0.15	6.50	0.48	0.89	34.
800°	21.20	0.95	-	-	-	4.75	0.12	1.90	28.02
900°	10.40	0.21	-	-	-	3.89	-	0.90	15.40
1.000°	9.42	-	-	-	-	4.83	-	0.55	14.80
Volumes totaux:	77.94	19.17	0.65	0.34	0.50	61.48	36.26	4.80	201.14

COMPOSITION CENTESIMALE DES GAZ

PARTIE COMBUSTIBLE

PARTIE INCOMBUSTIBLE

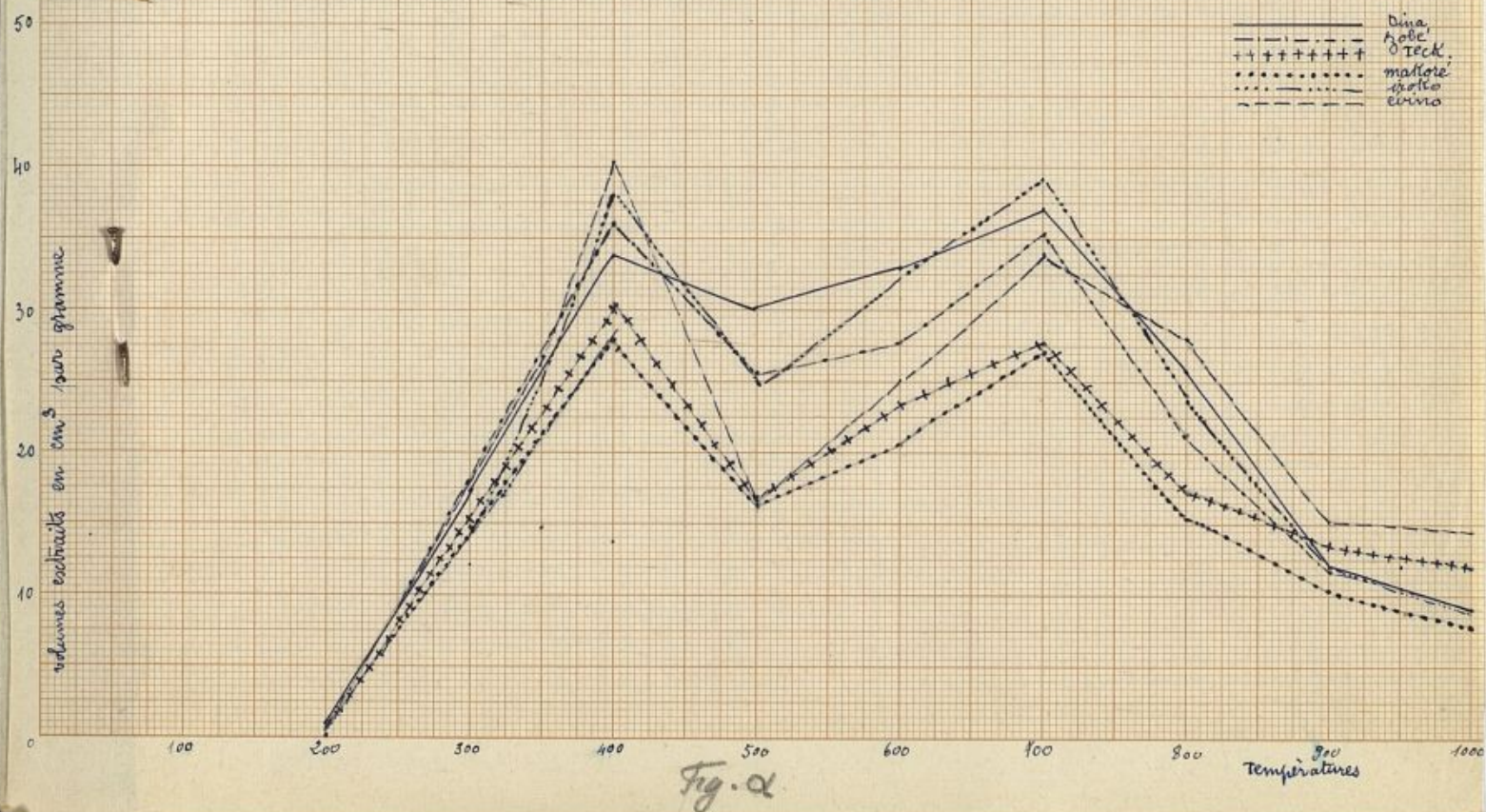
Hydrogène	38.75
Méthane	9.53
Carbures saturés sup. :	0.32
Carbures non saturés ..	0.42
Oxyde de carbone	<u>30.57</u>
Total	<u>79.59</u>

Anhydride carbonique ...	18.03
Azote & indéterminés ...	<u>2.38</u>

Total ... 20.41

Coke	20 p. 100
Goudrons	32 -
Eau & gaz	48 -

Graphiques de pyrolyse fractionnée du Bois



(dm) 0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5

La comparaison des graphiques représentatifs (fig.) des dégagements gazeux totaux résultant de la pyrogénéation fractionnée des bois étudiés met en évidence leur grande homogénéité, avec présence dans tous les cas de points singuliers aux températures de 400° & 700°.

Les maxima de dégagement gazeux des constituants présentent une fixité moins marquée, c'est ainsi qu'ils sont situés:

pour l'anhydride carbonique, à 400° dans 5 cas
& à 300° pour le Makoré

pour l'oxyde de carbone , à 400° dans 5 cas
& à 500° pour le Dina

pour le méthane à 500° dans 4 cas
& à 400° pour le Teek et le Makoré

pour l'hydrogène à 700° pour tous les bois étudiés

Les données quantitatives réunies dans le tableau montrent que les volumes gazeux totaux recueillis au cours de la carbonisation des bois étudiés sont assez variables et s'échelonnent entre 156 cm³ et 201 cm³ par gramme.

Le pourcentage en gaz combustibles est voisin de 80% en général, et s'élève à 84% dans les cas du Teck, espèce qui renferme une oléo-résine.

- TABLEAU *Λ* -

Bois	Volume gazeux total à 1.000° par gr.	Gaz combustible % à 1.000°	Composition centésimale				Coke %	Goudrons lourds %	Eau & gaz %
			H	CH ⁴	CO	CO ²			
-----	-----	-----	---	---	---	---	---	---	---
Dina	200.50	82.48	38.60	10.32	32.51	16.27	23.	24.	48.
Azobé	186.40	81.90	37.48	11.29	32.37	16.99	24.	29.	47.
Teck	156.87	84.04	42.51	11.42	28.42	15.38	21.	34.	45.
Makoré	143.24	81.49	38.63	10.56	31.17	17.06	19.	35.	46.
Iroko	196.96	82.29	40.24	9.65	31.07	16.93	22.	36.	42.
Evino	201.14	79.59	38.75	9.53	30.57	18.03	20.	52.	48.

Les compositions centésimales des mélanges
(p.

Les compositions centésimales des mélanges apparaissent, par contre, comme assez constantes pour tous les constituants, et sont comprises entre 38 & 42% pour l'hydrogène, 28 à 32% pour l'oxyde de carbone, 15 à 18% pour l'anhydride carbonique, et 9 à 11% pour le méthane.

Ces résultats sont d'ailleurs très voisins de ceux obtenus par Monsieur le Professeur LEBEAU, au cours de l'étude de la carbonisation de quelques bois indigènes et coloniaux.

Les poids de charbon résiduel varient entre 19 et 28%; ils sont d'autant plus élevés que la teneur du bois initial en lignine est plus grande. Les quantités de goudrons lourds oscillent entre 24 & 36%, tandis que les proportions d'eau et de gaz formés sont relativement fixes et comprises entre 42 & 48%.

CHAPITRE II

DES PENTOSANES & DE LEUR PYROGENATION FRACTIONNEE

Les pentosanes, constituants essentiels de la gomme de bois, sont, avec les hexosanes du groupe des celluloses, les hydrates de carbone qui forment la majeure partie du squelette des végétaux.

Les corps ainsi désignés, pentosanes et hexosanes, possèdent la propriété commune et caractéristique de fournir par hydrolyse modérée, au moyen des acides dilués, des sucres réducteurs, les uns des pentoses, les autres des hexoses. Les pentosanes font partie de la classe artificielle des hémicelluloses de SCHULZE⁽⁹⁾, qui a désigné, sous ce terme souvent mal interprété et critiqué en particulier par LINK⁽¹⁰⁾, l'ensemble des composés carbonés végétaux, hydrolysables par les acides, autres que les celluloses proprement dites, et se différenciant de ces dernières par leur solubilité dans les solutions alcalines.

D'après certains auteurs^(11,12), il existe parfois dans les végétaux deux types d'hémicelluloses: les unes, renfermant dans leur molécule des acides uroniques, tels que l'acide glucuronique, galacturonique, etc..., semblent être des uronides de glucides (urono-pentosanes); les autres, n'en contenant pas, seraient des pentosanes ou polysaccharides vrais.

(9) SCHULZE.- Zeits. physiol. chem., t.16, p.392; 1892.-

(10) LINK.- J. am. chem. soc., t.51, p.2509; 1929.-

(11) A. PREECE.- Biochem. Journ., t.25, p.1304; 1931.-

(12) ANDERSON.- J. Biol. Chem., t.91, p.559; 1931.-

Au groupe des pentosanes appartiennent :

a) les arabanes qui, généralement, sont peu abondants dans les bois

b) les xylanes qui, au contraire, sont très répandus dans ces végétaux, et forment la partie principale de la gomme de bois.

Les pentosanes étudiés au cours de ce travail ne constituent pas des substances forcément pures, mais des produits définis par leur mode de préparation, qui n'est qu'une adaptation du mode de dosage de ces matières préconisé par P. MARASSE, et qui est rappelé brièvement ci-après :

Préparation des pentosanes. - Une prise d'essai de 100 parties de sciure de bois, provenant d'un échantillon convenablement homogénéisé, et passant à travers le tamis N°30 (nombre de mailles au pouce), est épuisée par lixiviation, d'abord à l'eau pour dissoudre les sels, gommes et tannins, puis à l'acétone pour éliminer les graisses, les cires et les résines.

Après évaporation du dissolvant, la poudre ainsi privée de principes extractifs est introduite avec 1.500 parties d'une solution aqueuse à 5% de soude pure non carbonatée, dans un ballon en pyrex muni d'un réfri-

gérant à reflux et maintenu pendant huit heures au bain-marie bouillant, en ayant soin d'agiter de temps à autre. Les pentosanes passent ainsi en solution à l'état de dérivés sodiques.

On laisse alors refroidir la masse à l'abri de l'air, afin d'éviter toute carbonatation. La liqueur brunâtre ainsi obtenue est rapidement séparée par essorage sur un bûchner garni d'un disque de toile.

La solution alcaline de pentosanate est concentrée à chaud sous pression réduite, environ au tiers de son volume initial, et finalement, après refroidissement, additionnée de deux fois son volume d'alcool à 95°.

Après 48 heures de repos, la combinaison sodique des pentosanes est précipitée, et a l'aspect d'une masse gommeuse, colorée en brun, adhérent aux parois du vase. Elle est séparée de la solution surnageante et lavée à plusieurs reprises par centrifugation et décantation successives avec de l'alcool à 80° jusqu'à ce que ce dernier soit neutre au tournesol. Elle est alors triturée au mortier, et maintenue en contact deux heures avec un mélange à parties égales d'acide acétique et d'alcool à 95°. Sous l'action de l'acide, les pentosanes sont libérés de leur combinaison sodique, la masse gommeuse, brunâtre, se transforme en une poudre de teinte beaucoup plus claire, qui est lavée à l'alcool à 95°, par le même procédé que pré-

cédemment, jusqu'à ce que celui-ci ne présente plus d'acidité au tournesol. Les produits ainsi obtenus laissent le plus souvent, après calcination, des cendres fusibles ayant une réaction nettement alcaline.

Pour déplacer complètement les pentosanes de leur combinaison sodique, et éliminer totalement l'acétate de sodium qu'ils retiennent par adsorption, il est nécessaire de renouveler plusieurs fois l'ensemble des traitements précédents, et de les poursuivre jusqu'à ce qu'une fraction du produit préparé ne donne plus de résidu alcalin au tournesol après calcination.

Les pentosanes bruts ainsi extraits sont desséchés dans le vide en présence d'anhydride phosphorique (2).

Propriétés. - Les pentosanes bruts ainsi isolés se présentent sous l'aspect de poudres amorphes, inodores et insipides, d'autant plus colorées en jaune que le bois dont elles proviennent est lui-même plus foncé. Ces produits sont insolubles, ou à peine solubles dans l'eau froide, mais s'y dissolvent facilement à chaud en donnant un liquide limpide, teinté de jaune, et se troublant par refroidissement. Ils se dissolvent également dans les liqueurs sodiques, même très diluées.

(2) Dans toutes ces manipulations, il y a lieu d'opérer le plus possible à l'abri de l'air, afin d'éviter une altération des pentosanes, s'accompagnant d'un brunissement important.

Les réactions d'identité indiquées par P. MARMASSE pour ces substances ont permis de conclure qu'elles pouvaient être considérées comme privées de dérivés cellulosiques (solubilité complète dans les solutions de sulfite de sodium à peine alcalines, après traitement au chlore selon la technique de CROSS & BEVAN) et de lignines à l'état libre (solubilité dans l'acide chlorhydrique fumant).

Nous avons, en outre, recherché la présence des acides uroniques (acides polyoxy-aldo-monocarboniques), dont le type classique est l'acide glycuronique $\text{CHO}(\text{CHOH})_4\text{CO}_2\text{H}$, signalés comme pouvant exister dans les hémicelluloses.

A cet effet, les pentosanes extraits ont été soumis à l'action de l'acide sulfurique à 3% pendant 6 heures à l'ébullition, dans la proportion de 1 gr. de produit pour 100 gr. de liquide. Sur les liqueurs d'hydrolyse, obtenues après neutralisation et défécation à l'acétate mercurique, suivie d'une élimination du mercure, nous avons effectué la réaction de caractérisation de ces acides donnée par TOLLENS⁽¹³⁾ : à 10 cm³ de solution, on ajoute 1 cm³ de réactif alcoolique de naphtorésorcine à 1%, puis 10 cm³ d'acide chlorhydrique pur à 22°Baumé. Le tout est porté pendant 5 minutes au bain-marie bouillant. Après refroidissement, on agite le mélange avec 5 cm³ d'éther. Une réaction positive est indiquée par une coloration rouge violette de ce dernier.

(13) TOLLENS.- Ber., t.41, p.1788; 1908.-

Dans aucun cas, nous n'avons observé de teinte dans la couche étherée surnageante. Les produits isolés peuvent donc être considérés comme exempts d'acides uroniques *et par là même de glucides uroniques.*

Ces faits étant établis, nous nous sommes attaché à reconnaître le degré de pureté des pentosanes obtenus par le procédé décrit plus haut, en déterminant pour chacun d'eux:

- 1°- la composition centésimale par combustion organique
- 2°- la proportion de furfurel produit par l'action de l'acide chlorhydrique de densité 1,06 (méthode de KROBER & TOLLENS)
- 3°- la teneur en produits hydrolysables en milieu sulfurique à 3%.

1°) Composition élémentaire des pentosanes.- L'établissement de la composition élémentaire des pentosanes a donné lieu à de nombreuses controverses, en raison de la difficulté rencontrée par certains auteurs (14 à 16) d'obtenir des produits purs, privés en particulier d'une

-
- (14) HEUSER & SCHORSCH.- Cell. chem., t.9, p.109; 1928.-
(15) HAWORTH, HAMPTON & LANGLEY HIRST.- J. chem. soc. of London, t.132, p.1739; 1929.-
(16) LINK.- J. am. chem. soc., t.51, p.2506; 1929.-

combinaison sodique considérée comme impossible à détruire. Ce fait a depuis été contredit par d'autres chercheurs, et tout récemment encore LINK⁽¹⁷⁾, qui a réussi à les isoler parfaitement exempts de dérivés alcalins.

Il en résulte que l'on attribue aux pentosanes l'une ou l'autre des deux formules types suivantes:

la première $(C^5H^9O^{4.5})^n$ ou $(C^{10}H^{18}O^9)^n$ admise par BERTRAND⁽¹⁸⁾, par TOLLENS⁽¹⁹⁾, par SCHORSCH⁽²⁰⁾;

la seconde $(C^5H^8O^4)^n$, établie par JOHNSON⁽²¹⁾, SALKOWSKI⁽²²⁾ HAWORTH⁽¹⁵⁾ et LINK⁽¹⁷⁾, et adoptée le plus souvent actuellement.

Les pentosanes, préparés ainsi qu'il est dit plus haut, ont été analysés, et nous avons déterminé, pour chacun d'eux, leur composition centésimale en carbone et hydrogène par combustion organique, et évalué leur teneur en cendres. Le résidu minéral qu'ils laissent après calcination est compris, suivant les cas, entre 1,60 et 2,80%; il est neutre au papier de tournesol sensible, pulvérulent et constitué par de la silice souillée d'une petite quantité d'oxyde de fer.

(17) LINK.- J. am. chem. soc., t. 52, p. 2091; 1930.-

(18) BERTRAND.- "Le xylose ou sucre de bois"; thèse de Pharmacie, Ecole supérieure de pharmacie de Paris; 1894.-

(19) TOLLENS.- Kurzes Lehrbuch der Kohlenhydrate; Barth, Leipzig, 1914, p. 474.-

(20) SCHORSCH.- Papier. Fabr. Tech. Weiss Teil, 576; 1927 C.A., t. 22, p. 4478; 1928.-

(21) JOHNSON.- J. amer. chem. soc., t. 18, p. 215; 1896.-

(22) SALKOWSKI.- Zeits. physiol. chem., t. 117, p. 48; 1921.

La recherche de l'azote organique dans ces composés a été négative.

Les compositions trouvées, après déduction des cendres, sont rassemblées dans le tableau ci-dessous:

Pentosanes étudiés	Couleur	C %	H %	O % (par diffé- rence)	Cendres %	Réaction des cendres
-----	-----	---	---	-----	-----	-----
Dina	Assez foncé	46.95	5.73	47.32	2.80	Neutre
Azobé	-	46.45	5.76	47.79	1.85	-
Teck du Laos	A peine teinté	(44.59 44.98)	6.00 6.02	49.41 49.00	1.60	- -
Iroko	Légert ^t teinté	44.90	6.05	49.05	2.00	-
Makoré	-	(44.99 45.21)	5.88 5.98	49.13 48.81	2.30	- -
Evino	A peine teinté	(45.11 44.50)	5.97 5.91	48.92 49.59	1.70	- -
Calculé pour (C ₁₀ H ₁₈ O ₉) _n		42.55	6.38	51.07		
Calculé pour (C ₅ H ₈ O ₄) _n		45.44	6.06	48.50		

L'examen de ce tableau établit, tout d'abord, que tous les pentosanes analysés ont des cendres neutres, résultats qui montrent la possibilité d'obtenir de tels composés exempts de dérivés sodiques, et confirment les observations de LINK⁽¹⁶⁾ à ce sujet. En outre, il est aisé de constater qu'en dehors des produits isolés du Dina et de l'Azobé, qui ont des teneurs en carbone trop fortes et en hydrogène trop faibles, les autres pentosanes apparaissent comme assez purs, et ont une composition élémentaire très voisine de celle exigée par la formule $(C^5H^8O^4)_n$.

Des essais de purification des pentosanes de Dina et d'Azobé par voie de dissolution, soit totale, soit partielle, dans les solutions alcalines faibles (soude à 1%, eau de chaux), suivie de précipitations fractionnées au moyen de l'alcool dans les liqueurs ainsi obtenues, n'ont pas permis d'isoler des produits plus purs, les compositions élémentaires de ceux-ci restant tout à fait comparables entre elles et à celles des substances initiales.

Ce fait nous laisse supposer, comme paraissent l'admettre HÄGGLUND & KÜRSCHNER⁽²⁴⁾ que, dans les bois âgés, et particulièrement riches en lignines (cas des

(23) HÄGGLUND.- Cell. chem., t.4, p.73-77; 1923.-

(24) KÜRSCHNER.- Natur. Produkte, t.36, p.42; 1923.-

espèces envisagées), les pentosanes n'existent en grande partie qu'à l'état de combinaison, vraisemblablement, avec certaines variétés de lignines, ce qui expliquerait pour ces produits une teneur plus élevée en carbone d'une part, et une proportion plus faible en hydrogène d'autre part.

2°) Action de l'acide chlorhydrique de densité 1,06 sur les pentosanes. - Les pentosanes soumis à l'ébullition à l'action de l'acide chlorhydrique, de densité 1,06, fournissent une proportion notable de furfureol $C^5H^4O^2$ (25). Lorsque l'opération est conduite dans des conditions expérimentales convenables, le rendement en furfureol formé pour un pentosane donné est constant, et le dosage de ce composé permet de connaître le degré de pureté du produit initial.

Cette production en furfureol varie selon la provenance et le mode de préparation de ces substances isolées, entre 35 & 50% (26).

Le dosage de cet aldéhyde peut être effectué pondéralement, soit à l'état d'hydrazone (27), soit par la méthode à la phloroglucine chlorhydrique (28). C'est ce dernier procédé qui, mis au point, a été utilisé le plus

(25) WHEELER & TOLLENS.- Ann., t.254, p.304; 1889 - Ber., t.22, p.1046; 1889.-

(26) TOLLENS.- Papier. Zeit., t.32, p.2641; 1907 - J. Soc. chem. ind., t.26, p.987; 1907.-

(27) FLINT & TOLLENS.- Ber., t.25, p.2912; 1892 - DE CHAILLOT.- Amer. chem. journ., t.16, p.218; 1894.-

(28) ALLEN & TOLLENS.- Ber., t.33, p.137; 1890 - COUNCIER.- Chem. Zeit., t.18, p.967; 1894.- KRÜGER & TOLLENS.- Zeits. f. angew. chem., t.9, p.40; 1896.-

GLAUBITZ & TOLLENS.- J. f. Landw., t.45, p.97; 1897.

KRÖBER.- J. f. Landw., t.48, p.355; 1900 - TOLLENS &

KRÖBER.- Zeits. f. angew. chem., t.15, p.477; 1902.-

souvent pour le dosage direct des pentosanes dans les bois⁽²⁹⁾.

On peut encore avoir recours à des modes de dosages colorimétriques, le furfurol fournissant, soit une coloration violette intense en présence d'orcine en milieu chlorhydrique, soit une forte coloration rouge au contact d'une solution alcoolique d'aniline en milieu acétique⁽³⁰⁾.

Pour déterminer le rendement en furfurol des pentosanes préparés ainsi qu'il a été dit plus haut, nous les avons soumis à l'action de l'acide chlorhydrique, en suivant le mode opératoire préconisé par KRÖBER et TOLLENS, et dosé le furfurol formé, d'une part, pondéralement à l'état de furfurol phloroglucide, et, d'autre part, à titre de vérification, colorimétriquement par le procédé à l'acétate d'aniline.

La technique que nous avons appliquée est décrite en détail ci-après:

Une prise d'essai de 0 gr. 20 de pentosanes desséchés dans le vide est placée avec 130 cm³ d'acide chlorhydrique de densité 1,06 et titrant 12% en ClH, dans un ballon à distiller de 250 cm³. Sur le col de ce dernier

(29) ROSE & LISSE.- J. ind. eng., t.9, p.284; 1917 - SCHORGER.- J. ind. eng., t.9, p.558; 1917 - DORE.- J. ind. eng., t.12, p.472; 1920.-

(30) DE CHALMOT.- Amer. chem. journ., t.15, p.21; 1893.-

est adapté un bouchon traversé par l'extrémité d'une ampoule à brome. Le tube latéral du ballon est réuni à un réfrigérant, qui permet de recueillir le liquide distillé. Le tout est porté à l'ébullition, qui est réglée de telle façon que le distillat recueilli en dix minutes soit de 30 cm^3 . On revient au volume initial par introduction de 30 cm^3 d'acide chlorhydrique, et on renouvelle cette opération à douze reprises. Après deux heures, on obtient 360 cm^3 d'une liqueur chlorhydrique, qui renferme le furfurole formé. On complète à 400 cm^3 , par addition d'acide chlorhydrique à 12%.

Un prélèvement de 40 cm^3 est utilisé pour le titrage colorimétrique, le reste, soit 360 cm^3 , pour le dosage pondéral.

Dosage pondéral à l'état de furfurole phloroglucide.-
Aux 360 cm^3 de liqueur, on ajoute 40 cm^3 d'une solution chlorhydrique de phloroglucine (exempte de dirésorcine) spécialement préparée⁽³¹⁾. Le liquide prend rapidement une teinte verte, puis abandonne petit à petit un précipité gris noir, qui est entièrement rassemblé au fond du récipient après seize heures de repos. La combinaison furfurole-phloroglucide est recueillie sur un petit gouch préalablement taré, puis lavée par petites portions avec

(31) Ce réactif est obtenu en dissolvant à chaud 11 gr. de phloroglucine pure dans 1.500 cm^3 d'acide chlorhydrique à 12%; il est recommandé de le préparer huit jours avant son emploi.

150 cm³ d'eau distillée au plus (le précipité n'étant pas absolument insoluble dans l'eau). Après dessiccation à l'étuve à 100°, on détermine le poids de la combinaison recueillie. La quantité de furfurool correspondante est donnée par les tables de TOLLENS & KROBER⁽²⁷⁾.

Dosage colorimétrique. - La prise d'essai de 40 cm³ provenant du distillat est neutralisée par additions successives de bicarbonate de sodium. On y ajoute alors 5 cm³ d'acide acétique, et on complète le volume à 100 cm³ de façon à obtenir une solution de furfurool en milieu acétique à 5%.

On prépare par ailleurs une liqueur témoin de furfurool⁽³²⁾ à 1/10.000 renfermant sensiblement la même proportion de chlorure de sodium et d'acide acétique que la précédente, de façon à réaliser dans les deux cas des conditions tout à fait comparables.

Pour effectuer le dosage, on prélève dans deux flacons 10 cm³ de chacune des solutions (liqueur à titrer et liqueur témoin), et on y verse 10 cm³ d'une solution d'aniline à 1 pour 100 dans l'alcool à 95°. On laisse alors la coloration rose se développer. Celle-ci apparaît progressivement, et parvient à son maximum après 15 minu-

(32) Le furfurool utilisé était parfaitement pur, son point d'ébullition corrigé étant de 161°.

tes environ; elle se maintient stable d'autant plus longtemps que la concentration de la solution en furfurol est plus élevée, puis décroît lentement.

La comparaison des teintes obtenues est effectuée au colorimètre-néphélémètre de Baudouin & Bénard. On déduit des lectures faites, la teneur en furfurol dans le distillat. Le rendement est ensuite ramené par calcul à 100 gr. de pentosanes.

Ce procédé est très rapide, et fournit des résultats parfaitement constants, et toujours un peu supérieurs (de l'ordre à 1% environ) à ceux trouvés par le dosage pondéral.

Résultats analytiques. - Les quantités de furfurol produites par action de l'acide chlorhydrique de densité 1,06 sur les pentosanes, et rapportées à 100 gr. de substances desséchées dans le vide (déduction faite des cendres) sont indiquées ci-après:

Pentosanes -----	Furfurol % -----
Dina	36.70
Azobé	39.00
Teck du Laos	50.05
Iroko	44.50
Makoré	45.60
Evino	46.05

L'examen de ce tableau indique que tous les pentosanes analysés conduisent à un rendement en furfurool compris entre 36 & 50%, c'est-à-dire comparables à ceux trouvés déjà par divers auteurs. Il montre, en outre, ainsi que le faisaient prévoir déjà les compositions élémentaires données plus haut, que les pentosanes du Dina et de l'Azobé ont une pureté nettement inférieure à celle des autres produits, et tout particulièrement des pentosanes de Teck.

3°- Teneur en produits hydrolysables et rendement en xylose des pentosanes.- De nombreux auteurs ont établi que les acides dilués, de concentration ne dépassant pas 3%, hydrolysent les pentosanes purs par ébullition prolongée, en fournissant 90 à 93% de leur poids de pentoses (xylose, arabinose), équivalant à un rendement au plus égal à 82% de celui correspondant au chiffre théorique⁽³³⁾

Pour chacun des six échantillons isolés, nous avons étudié l'action hydrolysante de l'acide sulfurique en opérant de la façon suivante:

(33) SCHULZE & CASTORA.- Zeits. physiol. chem., t.39, p.318; 1903.- SCHULZE & TOLLENS.- Ann., t.271, p.40; 1903.- IRVINE & HIRST.- J. soc. chem. Jord., t.125, p.15; 1924.-HEUSER & JAYME.- J. f. pr. chem., t.105 p.232; 1923.-

Une prise d'essai de 0 gr. 30 de pentosanes desséchés dans le vide sulfurique est introduite avec 100 cm³ d'acide sulfurique à 3% dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. Le tout est maintenu à une douce ébullition pendant six heures. Tous les pentosanes essayés, sauf ceux de Dina et d'Azobé, se dissolvent totalement au cours de ce traitement. Les liqueurs prennent une teinte légèrement ambrée, et abandonnent dans tous les cas, après refroidissement, une faible quantité d'un produit pulvérulent, coloré en jaune brun.

Les solutions sulfuriques, après hydrolyse, possèdent un pouvoir réducteur marqué vis-à-vis de la liqueur de Fehling, fait en relation avec la présence de sucres à fonction aldéhydrique ou cétonique dans la liqueur.

Afin d'établir que ces derniers sont constitués essentiellement de pentoses, et plus particulièrement de xylose, nous avons tout d'abord cherché à isoler, sous forme d'osazones, les sucres contenus dans ces liquides, selon les techniques classiques utilisées habituellement, après défécation par le réactif nitromercurique de Patein.

Les osazones obtenues ont été examinées au microscope, et sont apparues comme ayant l'aspect de longues aiguilles rectilignes, séparées les unes des autres, caractéristiques de la xylosazone.

Par ailleurs, les précipités jaunes ainsi formés ont été jetés sur filtre, lavés à l'eau, puis dissous dans un mélange alcool - éther. Les résidus d'évaporation de ces liqueurs ont été ~~desséchés~~ ^{dissolution} et purifiés par un lavage dans un minimum d'eau bouillante et recristallisation avec quelques centimètres cubes d'éther. Le point de fusion instantané au bloc de Maquenne des osazones isolées varie, suivant les cas, entre 155° et 158°. A titre de comparaison, nous avons déterminé le point de fusion d'une xylosazone préparée à partir d'un xylose pur, et traitée dans les conditions identiques à celles indiquées ci-dessus; le chiffre trouvé a été de 162° (*).

(*) D'après BERTRAND, les points de fusion instantanés de la xylosazone et de l'arabinosazone parfaitement purifiées sont respectivement de 166° & de 143°.

En outre, nous avons constaté que ces différentes substances avaient les mêmes caractères de solubilité que la xylosazone dans l'alcool méthylique et l'acétone.

Ces résultats montrent que les osazones isolées dans tous les cas sont constituées en majeure partie de xylosazone/ souillées vraisemblablement d'une petite quantité d'arabinosazone/. Il en résulte que les liqueurs d'hydrolyse renferment principalement du xylose.

Dosage du résidu après hydrolyse.- Ce précipité est pesé, après séparation sur petit gouch taré, lavage et dessiccation dans le vide phosphorique à poids constant. On connaît ainsi la quantité de résidu non hydrolysable qui est rapportée à 100 gr. de pentosanes secs

Il a été constaté que ces résidus d'hydrolyse sont insolubles dans l'acide chlorhydrique fumant, alors que les pentosanes s'y dissolvent, mais qu'ils sont solubles dans les liqueurs sodiques. En outre, une combustion organique, faite sur le produit non hydrolysable des pentosanes de Dina, dont il a été possible d'isoler une quantité suffisante, a montré qu'il avait la composition élémentaire centésimale suivante:

C - 59,10%

H - 4,46%

O - 36,44%

Ces caractères rappellent ceux de certaines variétés de lignine (lignine de Brown en particulier), ou de divers constituants polyphénoliques des tanins. Ceux-ci apparaissent donc, dans les végétaux plus spécialement riches en lignine, comme unis aux pentosanes à l'état de combinaison stable. Ces dernières constatations tendent à confirmer l'hypothèse que nous avons émise à ce sujet dans le paragraphe précédent.

Analyse des liqueurs d'hydrolyse. - Les solutions sulfuriques filtrées, résultant de l'hydrolyse, sont versées dans une fiole jaugée de 120 cm³, et étendues à ce volume. Ainsi que nous l'avons établi plus haut, elles renferment des sucres réducteurs, et principalement du xylose, de même qu'une petite quantité de furfurool, dont les dosages ont été effectués sur des prélèvements de 100 cm³ pour le premier, et de 20 cm³ pour le second.

Dosage des sucres réducteurs formés. - La prise d'essai de 100 cm³, après défécation à l'aide du réactif à l'acétate de plomb (réactif de Courtonne), et précipitation de l'excès de plomb au moyen du carbonate de sodium, dans des conditions connues de volume, conduit à une liqueur incolore susceptible d'être utilisée pour le dosage du xylose.

Ce dernier est effectué par deux techniques différentes, basées sur l'action réductrice des sucres vis-à-vis de la liqueur cuproalcaline (liqueur de Fehling) avec formation d'oxyde cuivreux. Ces procédés sont classiques, et nous n'en rappellerons que le principe:

Le premier consiste dans un dosage direct à l'ébullition de la substance sucrée par la liqueur de Fehling (formule de Pasteur) titrée par rapport à une solution à 0 gr. 50 pour 100 de xylose pur⁽³⁴⁾.

Dans le second, connu sous le nom de procédé Bertrand, l'oxyde cuivreux précipité est recueilli et traité par une liqueur sulfurique de sulfate ferrique, dont une partie est, de ce fait, ramenée à l'état de sel ferreux, qui est dosé à l'aide d'une solution titrée de permanganate de potassium. On en déduit la quantité de cuivre précipitée, et celle des sucres correspondants, à l'aide de tables spécialement établies.

Les chiffres fournis par les deux modes de dosage sont tout à fait concordants, les écarts maxima trouvés n'excédant pas 1,5% en erreur absolue.

(34) Le xylose utilisé était anhydre. Sa composition élémentaire centésimale et ses principaux caractères correspondaient à ceux d'un produit pur. Point de fusion instantané: + 165°. Son pouvoir réducteur vis-à-vis de la liqueur de Fehling était très voisin de celui du glucose.

Les résultats obtenus sont exprimés en xylose $C^5H^{10}O^5$, et rapportés à 100 gr. de pentosanes secs.

← Dosage du furfurol. - Le furfurol n'existe qu'en très faible proportion dans les liqueurs d'hydrolyse; il a été dosé colorimétriquement par le procédé à l'acétate d'aniline décrit antérieurement.

La prise d'essai de 20 cm³ prélevée sur la solution sulfurique après hydrolyse est neutralisée au moyen du bicarbonate de sodium, puis additionnée de 2 cm³ 5 d'acide acétique, et étendue à un volume de 50 cm³. On effectue alors le dosage colorimétrique dans des conditions identiques à celles indiquées plus haut, comparativement à une liqueur témoin renfermant 1 gr. de furfurol pour 100.000 cm³ d'une solution aqueuse acétique à 5%.

Les quantités de furfurol formées au cours de l'hydrolyse ont été rapportées à 100 gr. de pentosanes secs.

Résultats analytiques globaux fournis par l'hydrolyse

Les déterminations faites au cours de l'étude de l'action hydrolysante, à l'ébullition, de l'acide sulfurique à 3% sur les pentosanes étudiés sont rassemblées dans le tableau suivant. Les résultats fournis correspondent à 100 gr. de pentosanes desséchés dans le vide phosphorique, déduction faite des cendres qu'ils contiennent:

Pentosanes	Résidu après hydrolyse	Sucres réducteurs formés exprimés en xylose	Furfurol formé	Sucres réducteurs formés exprimés en xylose pour 100 gr. de pentosanes pu
-----	-----	-----	-----	-----
Dina	19.50	72.50	0.67	90 à 93%
Azobé	14.60	77.10	0.70	
Teck du Laos	1.90	90.00	0.56	
Iroko	5.85	84.05	0.60	
Makoré	4.05	86.10	0.65	
Evino	2.95	87.05	0.55	

L'examen de ces chiffres établit que les rendements trouvés en xylose varient de 72 à 90% selon les échantillons, et correspondent aux quantités de furfurol trouvées dans l'action de l'acide chlorhydrique (densité 1.06) bouillant pour ces mêmes composés. Deux pentosanes, ceux de Dina et d'Azobé, renferment une forte proportion de résidu après hydrolyse, et apparaissent comme assez

impurs. Par contre, les autres produits, extraits d'ailleurs les bois les plus durs et les moins riches en lignine, peuvent être considérés comme d'une pureté satisfaisante et tout à fait comparable à celle des pentosanes les plus purs étudiés par les différents auteurs.

Pyrogénéation des pentosanes

Jusqu'ici la pyrogénéation des pentosanes n'a été que peu étudiée. HEUSER & SCHERER⁽³⁵⁾ ont cependant donné quelques indications sur la distillation sèche des xylanes de pin jusqu'à 300°, soit à la pression ordinaire, soit sous un vide de 1 m/m. de mercure. Les observations faites sont d'un caractère très général, et ne portent presque uniquement que sur les liquides condensés.

Les pentosanes préparés par la méthode décrite plus haut, et possédant les compositions indiquées précédemment, ont été pyrogénés, après dessiccation jusqu'à l'obtention d'un poids constant, dans le vide en présence d'anhydride phosphorique. Ces produits se présentant sous l'aspect d'une poudre légère, nous n'avons pu opérer que sur une prise d'essai voisine de 0 gr. 40. Nous rappellerons que, dans ce cas, il est indispensable de faire le vide dans l'appareil, le plus lentement possible, et seu-

(35) HEUSER & SCHERER.- Brenn. chem., t.4, p.97; 1923.-

lement après avoir refroidi le condenseur dans le mélange acétone - neige carbonique, afin d'éviter le soufflage de la substance.

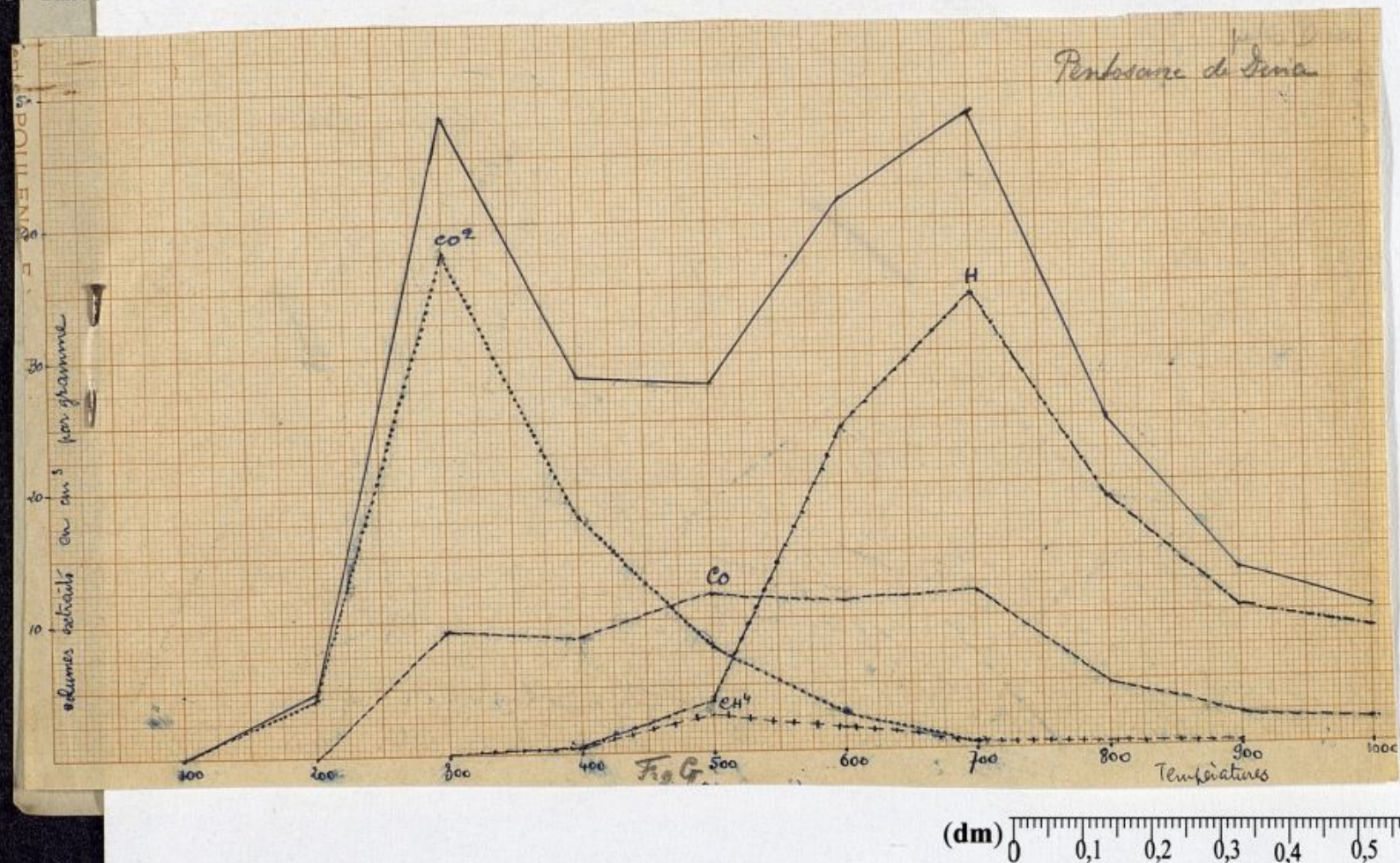
La pyrogénéation dans le vide est alors poursuivie dans les conditions habituelles.

Les goudrons formés sont très épais et s'écoulent lentement, fait qui peut entraîner un léger cracking de ceux-ci vers 1.000° , avec formation d'un petit anneau de coke brillant dans la partie de l'ampoule située à la sortie du four, et augmentation du volume des gaz dégagés à 1.000° par rapport à celui recueilli à la température de 900° . Cette constatation a été faite pour deux des pentosanes étudiés: ceux d'Iroko et d'Evino. La production des goudrons commence aux environs de 200° et devient très nette vers 250° . Il y a également condensation dans le récipient plongeant dans la neige carbonique d'une certaine quantité d'eau retenant en solution un peu de furfurool et d'acides organiques volatils (vraisemblablement acétiques) la rendant nettement acide au papier de tournesol sensible.

Cette formation de produits liquides est précédée d'un dégagement gazeux qui apparaît dès 160° , et atteint une grande intensité dans l'intervalle de temps compris entre 200° & 300° .

Les cokes résiduels sont des poudres plus ou moins agglomérées, légères, d'un noir généralement mat.

Pour chaque pentosane, les résultats de la pyrogénéation sont rassemblés sous la forme d'un graphique montrant l'allure des dégagements gazeux, et d'un tableau récapitulant toutes les données numériques.



Pentosanes de Dins

Le graphique du fractionnement thermique des gaz de la pyrogénéation de cette substance est représenté par la fig. G. Il montre deux maxima très nets: l'un à 300°, l'autre à 700°. Le dégagement de l'anhydride carbonique atteint son maximum à 300°; celui de l'hydrogène à 700°. De petites quantités de carbures saturés supérieurs d'éthylène et de carbures éthyléniques supérieurs n'ont été caractérisées que dans les portions isolées dans les gaz obtenus entre 300° & 600°. La présence d'acétylène n'a pu être décelée dans aucun cas.

Pour l'oxyde de carbone et le méthane, le volume le plus élevé est recueilli respectivement à 700° et à 500°. Le volume gazeux total dégagé jusqu'à 1.000° atteint 245 cm³ 97 par gramme et renferme 69,92 pour 100 de gaz combustibles.

-fig G -

L'ensemble des résultats analytiques est donné dans le tableau G.

Embiatures

FRACTIONNEMENT DES GAZ JUSQU'À 1.000°

Tempé- ra- tures	H	CH ₄	Saturés supé- rieurs	C ₂ H ₄	Ethylé- niques supé- rieurs	CO	CO ₂	H + Indé- terminés	Volume total par gr. & par palier de 100°
100°	-	-	-	-	-	-	-	-	-
200°	-	-	-	-	-	-	4.44	0.21	4.65
300°	-	-	0.22	0.33	-	9.15	37.90	0.40	48.00
400°	0.40	0.80	0.29	0.07	0.45	8.77	17.55	0.07	28.40
500°	3.72	2.82	0.32	0.43	0.04	11.45	7.96	0.56	27.30
600°	24.78	1.66	0.15	0.11	-	11.30	2.83	0.42	41.25
700°	34.87	0.48	-	-	-	11.83	0.46	0.41	48.05
800°	19.21	0.42	-	-	-	4.65		0.42	24.70
900°	10.47	0.25	-	-	-	2.15		0.35	13.22
1.000°	8.46	-	-	-	-	1.94			10.40
Volumes totaux:	101.91	6.43	0.98	0.94	0.49	61.24	71.14	2.84	245.97

COMPOSITION CENTESIMALE DES GAZ

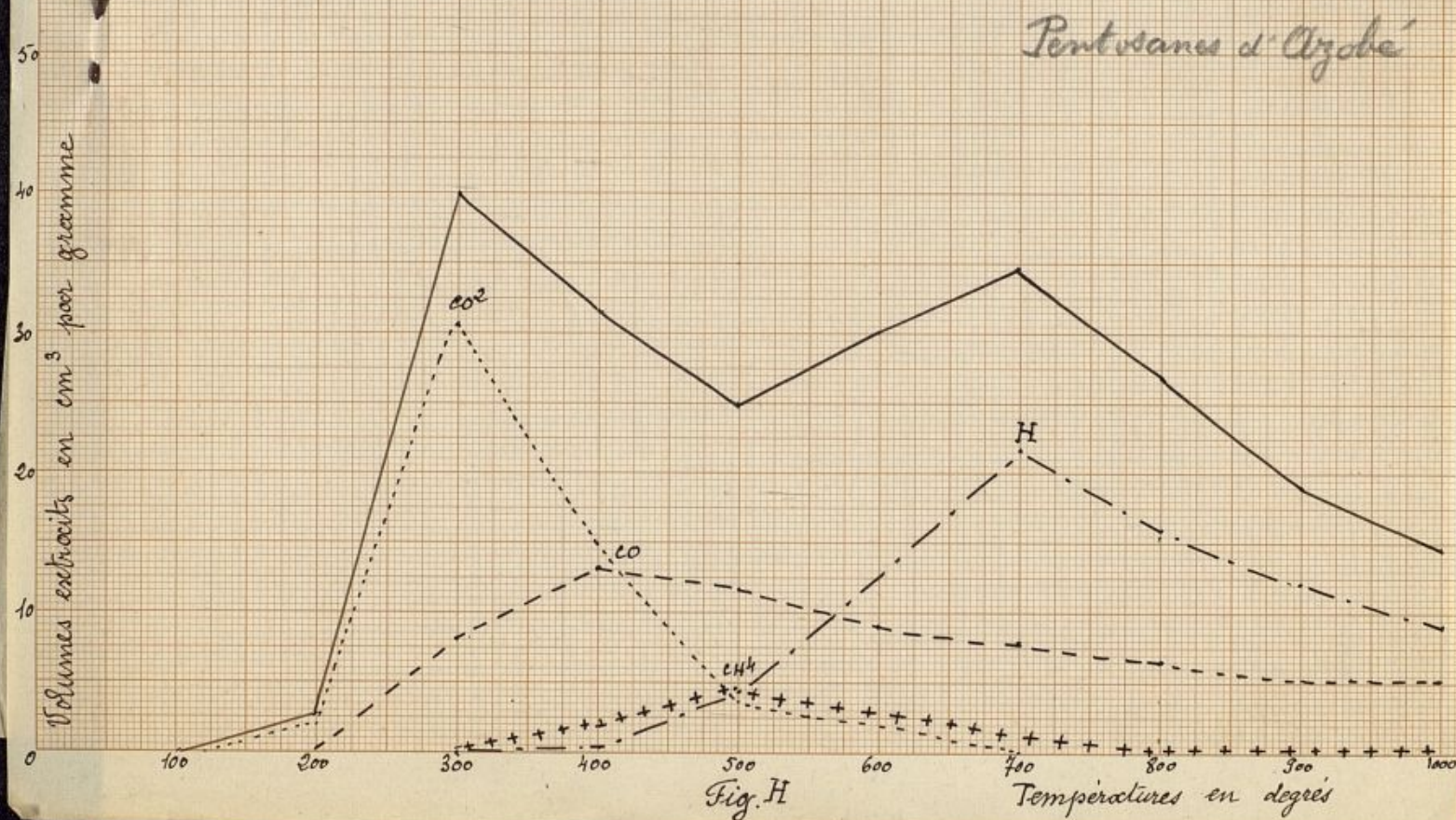
PARTIE COMBUSTIBLE

Hydrogène	41.44
Méthane	2.61
Carbures saturés sup. :	0.39
Carbures non saturés ..	0.58
Oxyde de carbone	24.90
Total ..	<u>69.92</u>

PARTIE INCOMBUSTIBLE

Anhydride carbonique ...	28.93
Indéterminés	1.15
Total ...	<u>30.08</u>

Coke	30 p. 100
Goudrons	10 - -
Eau et gaz	60 - -



(dm) 0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5

Pentosanes d'Azobé

Le graphique (fig.H) montre nettement l'allure du dégagement gazeux, au cours de la pyrogénéation de cet échantillon, et apparaît comme très voisin de celui résultant de la carbonisation des pentosanes de Dina.

Les deux maxima de départ des gaz se trouvent également à 300° et 700°. Les gaz recueillis à 300° sont formés en grande partie d'anhydride carbonique, tandis que ceux de 700° renferment surtout une forte proportion d'hydrogène. La fraction la plus importante d'oxyde de carbone est obtenue à 400°, celle de méthane à 500°.

La production totale de gaz par gramme de pentosanes d'Azobé est de 228 cm³ 56, dont la partie combustible correspond à 75,47% du mélange.

fig. H

Les résultats numériques concernant ces pentosanes sont donnés par le tableau H.

- TABLEAU H -

- 78 -

FRACTIONNEMENT DES GAZ JUSQU'À 1.000°

Tempé- ra- tures	H	CH ₄	Saturés supé- rieurs	C ² H ₄	Ethylé- niques supé- rieurs	CO	CO ₂	Σ Indé- terminés	Volume total par gr. & par palier de 100°
-----	---	---	-----	----	-----	-----	-----	-----	-----
100°	-	-	-	-	-	-	-	-	-
200°	-	-	-	-	-	-	2.69	0.07	2.76
300°	-	-	0.30	0.23	0.04	7.92	30.90	0.46	39.85
400°	0.33	1.58	0.43	0.74	0.12	13.08	14.94	0.38	31.60
500°	4.24	4.34	0.44	0.52	0.11	11.52	3.89	0.09	25.15
600°	16.43	3.12	0.18	0.09	0.09	8.75	1.84	-	30.50
700°	27.52	1.87	-	-	-	7.78	0.08	0.45	37.70
800°	20.85	0.24	-	-	-	6.16	-	-	27.25
900°	12.35	0.43	-	-	-	5.99	-	0.28	19.05
1.000°	9.00	0.09	-	-	-	5.61	-	-	14.70
Volumes totaux:	90.72	11.67	1.35	1.58	0.36	66.81	54.34	1.73	228.56

COMPOSITION CENTESIMALE DES GAZ

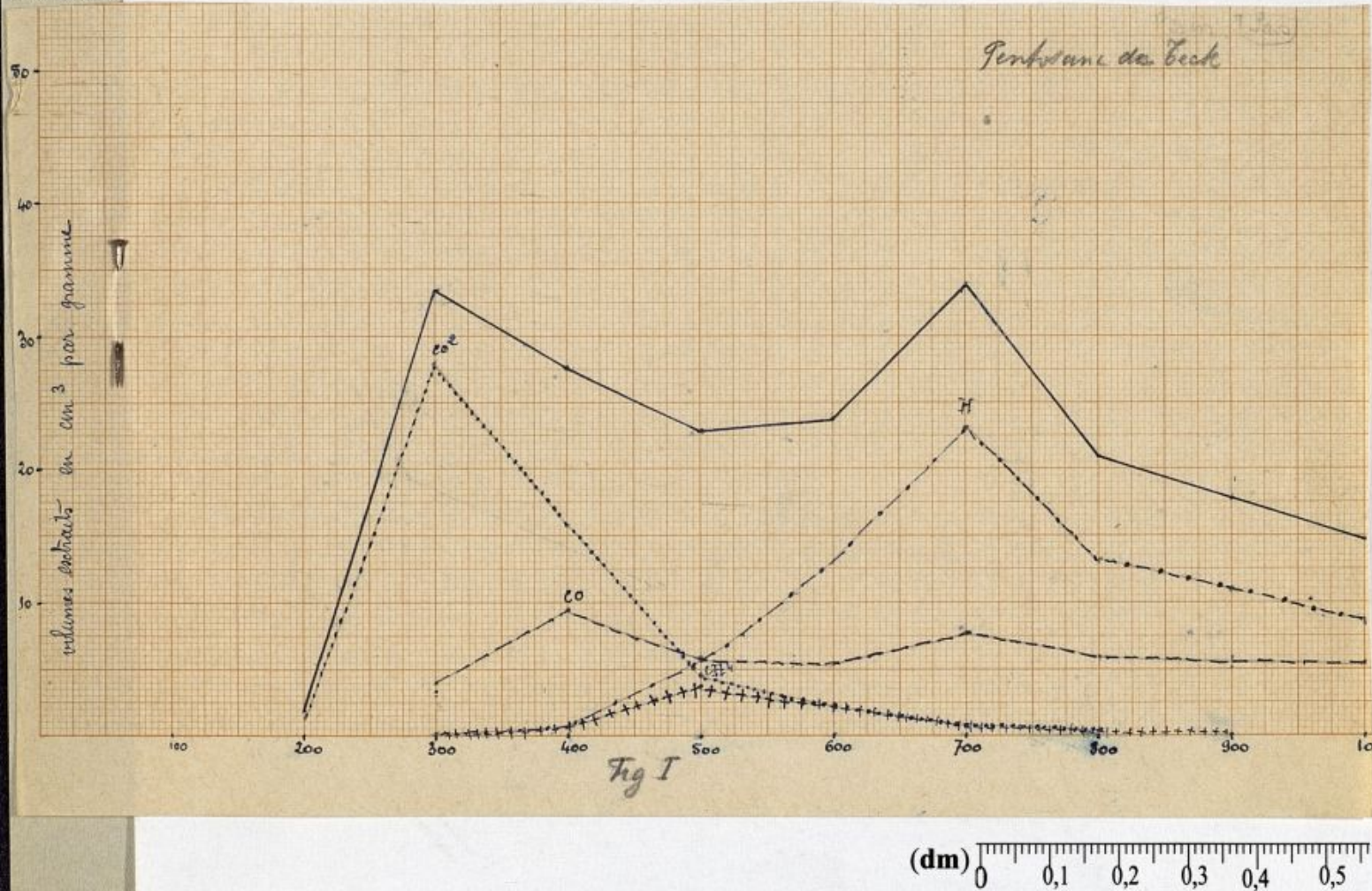
PARTIE COMBUSTIBLE

Hydrogène	39.70
Méthane	5.11
Carbures saturés sup.:	0.59
Carbures non saturés :	0.85
Oxyde de carbone	29.22
Total ...	75.47

PARTIE INCOMBUSTIBLE

Anhydride carbonique ...	23.78
Azote et Indéterminés ..	0.75
Total ..	24.53

Coke	24 p. 100
Goudrons	17 -
Eau & gaz	59 -



Pentosanes du Teck du Laos

L'aspect général de la courbe de pyrogénéation (fig.I) des pentosanes de Teck ne se distingue que peu de celui des graphiques précédents. Les deux maxima de dégagement gazeux sont toujours aux mêmes températures de 300° & 700°. Quant aux constituants du mélange gazeux, on observe que la production la plus intense se produit à 300° pour l'anhydride carbonique, à 400° pour l'oxyde de carbone, à 500° pour le méthane, et à 700° pour l'hydrogène.

Les pentosanes du Teck fournissent par carbonisation à 1.000° un volume gazeux total de 196 cm³ 35 par gramme, avec une proportion de 71,87% de gaz combustible.

- fig. I -

Le tableau I rend compte de toutes les déterminations effectuées au cours de cette expérience.

- TABLEAU I -

FRACTIONNEMENT DES GAZ JUSQU'À 1.000°

Tempé- ratures	H	CH ₄	Saturés supé- rieurs	C ₂ H ₄	Ethylé- niques supé- rieurs	CO	CO ₂	# Indé- terminés	Volume total par gr. & par palier de 100°
100°	-	-	-	-	-	-	-	-	-
200°	-	-	-	-	-	-	1.89	0.10	1.99
300°	0.17	0.04	0.25	0.25	-	4.15	28.37	0.17	33.40
400°	0.61	0.90	0.28	0.08	-	9.70	15.81	0.17	27.55
500°	5.82	3.88	0.57	0.50	0.07	6.94	4.50	0.47	22.75
600°	13.02	2.14	0.51	0.45	0.24	5.31	2.23	-	23.90
700°	23.15	1.02	0.33	0.33	-	7.84	0.98	-	33.65
800°	13.31	0.42	0.17	0.32	-	6.17	0.56	-	20.95
900°	11.04	0.53	-	-	-	6.03	-	-	17.60
1.000°	8.94	0.24	-	-	-	5.38	-	-	14.56
Volumes totaux:	76.06	9.17	2.11	1.93	0.31	51.52	54.34	0.91	196.35

COMPOSITION CENTESIMALE DES GAZ

PARTIE COMBUSTIBLE

Hydrogène	38.74
Méthane	4.66
Carbures saturés sup.	1.07
Carbures non saturés: ..	1.16
Oxyde de carbone ...	26.24

Total .. 71.87

PARTIE INCOMBUSTIBLE

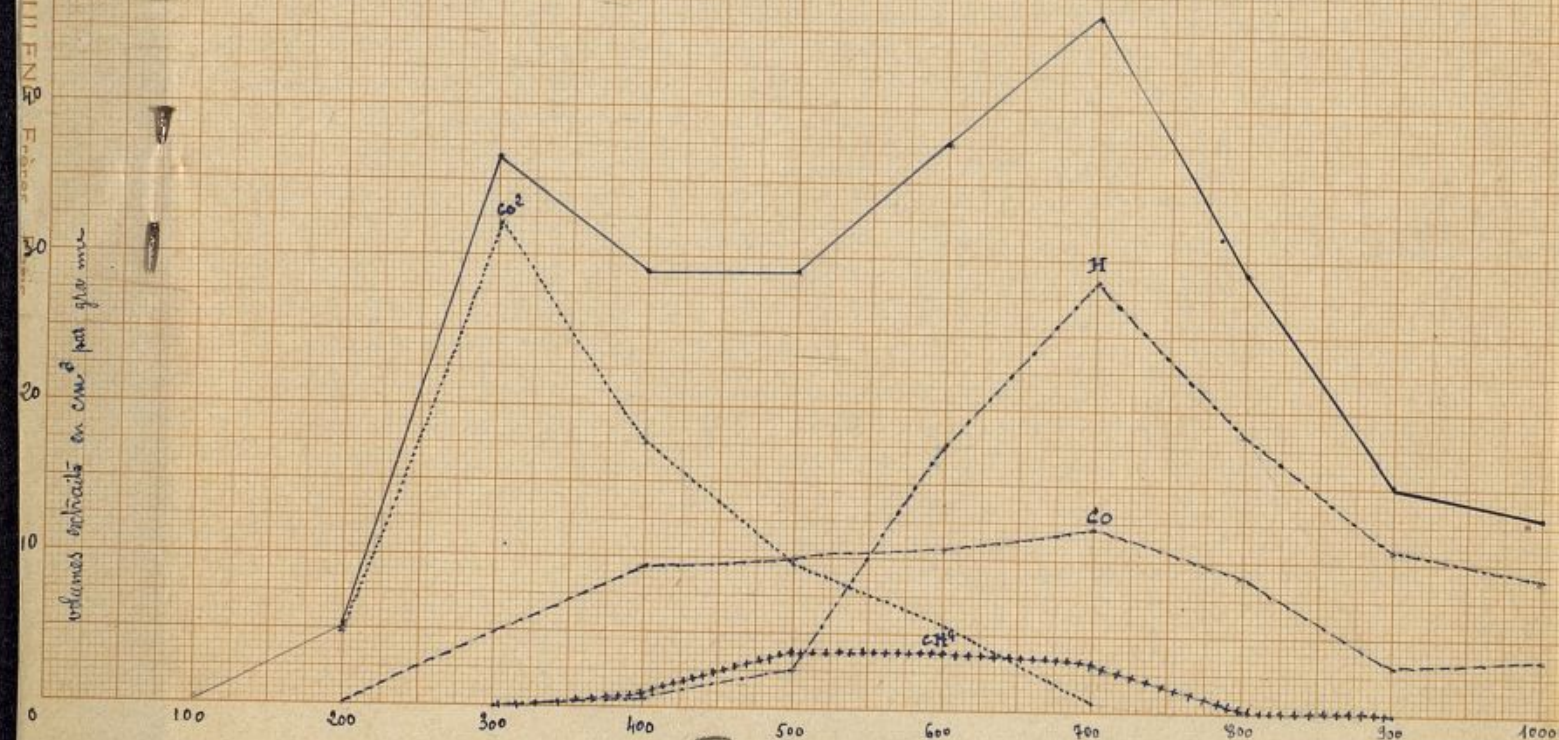
Anhydride carbonique	27.67
Azote et Indéterminés ...	0.46

Total ... 28.13

Coke	19 p. 100
Goudrons	12 -
Eau et gaz ...	69 -

volumes exprimés en cm³ par gramme


Pondération de Makar



(dm) 0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5

Pentosanes de Makoré

Le volume gazeux total extrait à 1.000° est de 241 cm³ 67 par gramme. Les dégagements les plus importants se produisent, ainsi que le montre le graphique (fig. J), comme dans les cas précédents, à 300° et à 700°. Le premier de ceux-ci coïncide avec le maximum de l'anhydride carbonique, et le second avec ceux de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone. Pour ce qui est du méthane, on observe plutôt un palier placé entre 500° et 700°.

The figure is a graph showing the volume of gas released during the pyrolysis of pentosanes from Makoré. The x-axis represents temperature in degrees Celsius, and the y-axis represents the volume of gas. The graph shows two prominent peaks: one at 300°C and another at 700°C. The peak at 300°C corresponds to the maximum release of carbonic anhydride, while the peak at 700°C corresponds to the maximum release of hydrogen and carbon monoxide. A plateau for methane is observed between 500°C and 700°C.

- fig. J -

Les données analytiques concernant le fractionnement des gaz et autres déterminations faites au cours de cette pyrogénéation sont indiquées dans le tableau J.

- TABLEAU J -

- 82 -

FRACTIONNEMENT DES GAZ JUSQU'A 1.000°

Tempé- ra- tures	H	CH ⁴	Saturés supé- rieurs	C ² H ⁴	Ethylé- niques supé- rieurs	CO	CO ²	$\frac{H}{C}$ Indé- terminés	Volume total par gr. & par palier de 100°
100°	-	-	-	-	-	-	-	-	-
200°	-	-	-	-	-	0.05	5.13	0.15	5.33
300°	0.18	0.06	0.36	0.36	0.09	5.02	30.46	-	36.53
400°	0.07	1.13	0.36	0.46	-	9.44	17.66	-	29.12
500°	5.12	3.85	0.41	0.63	0.10	9.85	9.62	-	29.38
600°	16.80	3.65	0.36	-	0.10	10.93	5.66	-	37.70
700°	28.97	3.34	0.37	-	0.17	12.48	0.69	-	46.02
800°	18.81	0.90	-	-	-	9.21	-	0.20	29.12
900°	11.66	0.33	-	-	-	3.22	-	-	15.21
1.000°	9.13	-	-	-	-	3.90	-	0.23	13.26
Volumes totaux:	90.74	13.26	1.86	1.45	0.46	64.10	69.22	0.58	241.67

COMPOSITION CENTESIMALE DES GAZ

PARTIE COMBUSTIBLE

Hydrogène	37.55
Méthane	5.48
Carbures saturés sup.	0.76
Carbures non saturés:	0.79
Oxyde de carbone ...	26.53

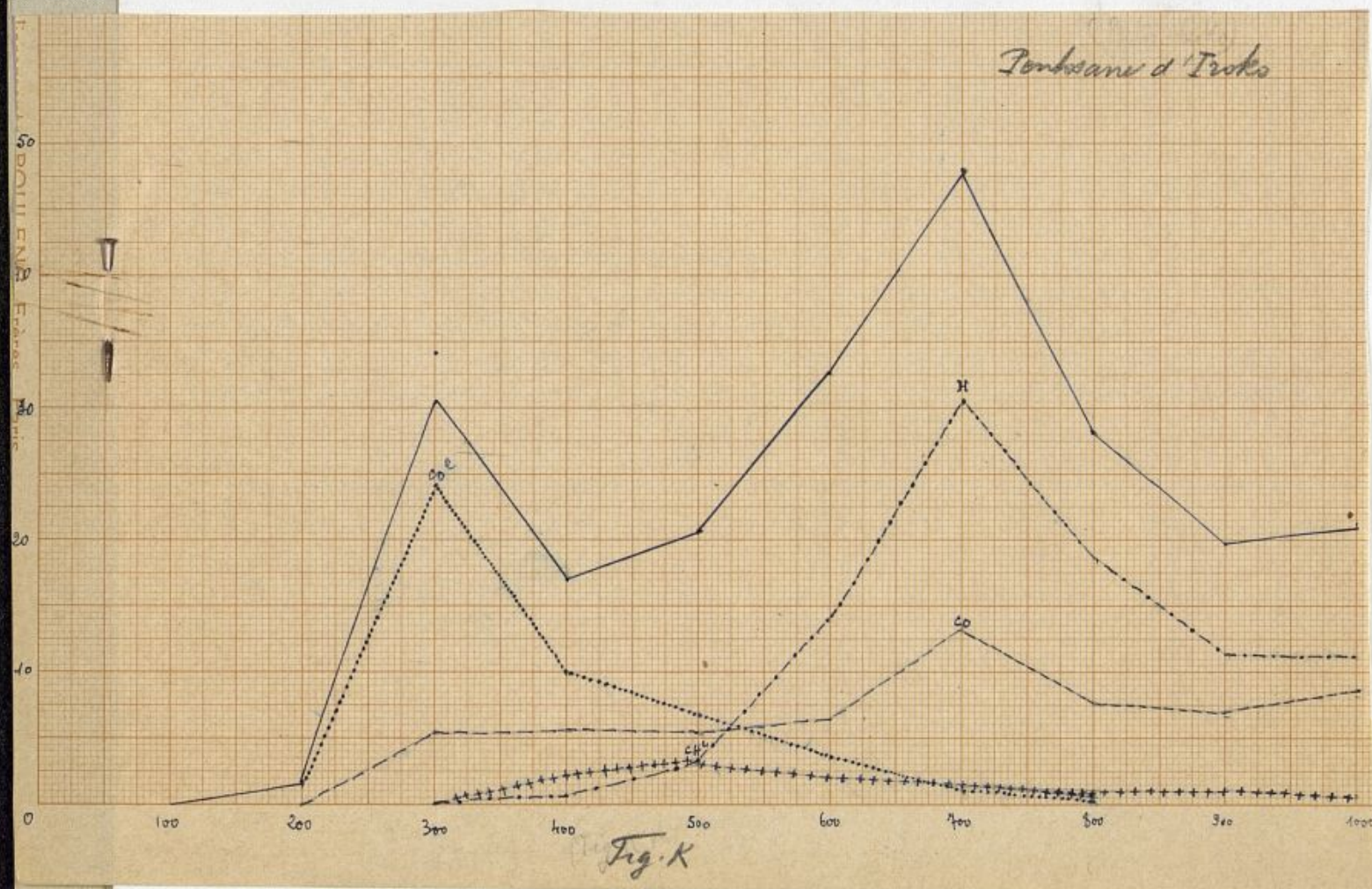
Total .. 71.11

PARTIE INCOMBUSTIBLE

Anhydride carbonique ...	28.65
Azote & Indéterminés ...	0.24

Total .. 28.89

Coke	31 p. 100
Goudrons	11 -
Eau & gaz	58 -



(dm) 0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5

Pentosanes d'Iroko

Le graphique (fig.K) représentant la pyrogénéation des pentosanes d'Iroko comporte deux maxima de dégagements gazeux toujours placés à 300° & 700°, avec cette particularité toutefois que, contrairement aux observations précédentes, celui de 700° est nettement plus élevé que celui de 300°. Le départ le plus élevé de chacun des constituants du mélange gazeux s'observe à 300° pour le gaz carbonique, à 500° pour le méthane, et à 700° pour l'oxyde de carbone et l'hydrogène. A 1.000°, on a recueilli un volume gazeux légèrement supérieur à celui formé à 900°, fait en rapport avec un léger cracking des goudrons lourds. La production totale des gaz par gramme de pentosanes d'Iroko est de 220 cm³, renfermant 77,39% de gaz combustible.

- fig. K -

Les résultats analytiques se trouvent consignés dans le tableau K.

- TABLEAU K -

- 84

FRACTIONNEMENT DES GAZ JUSQU'A 1.000°

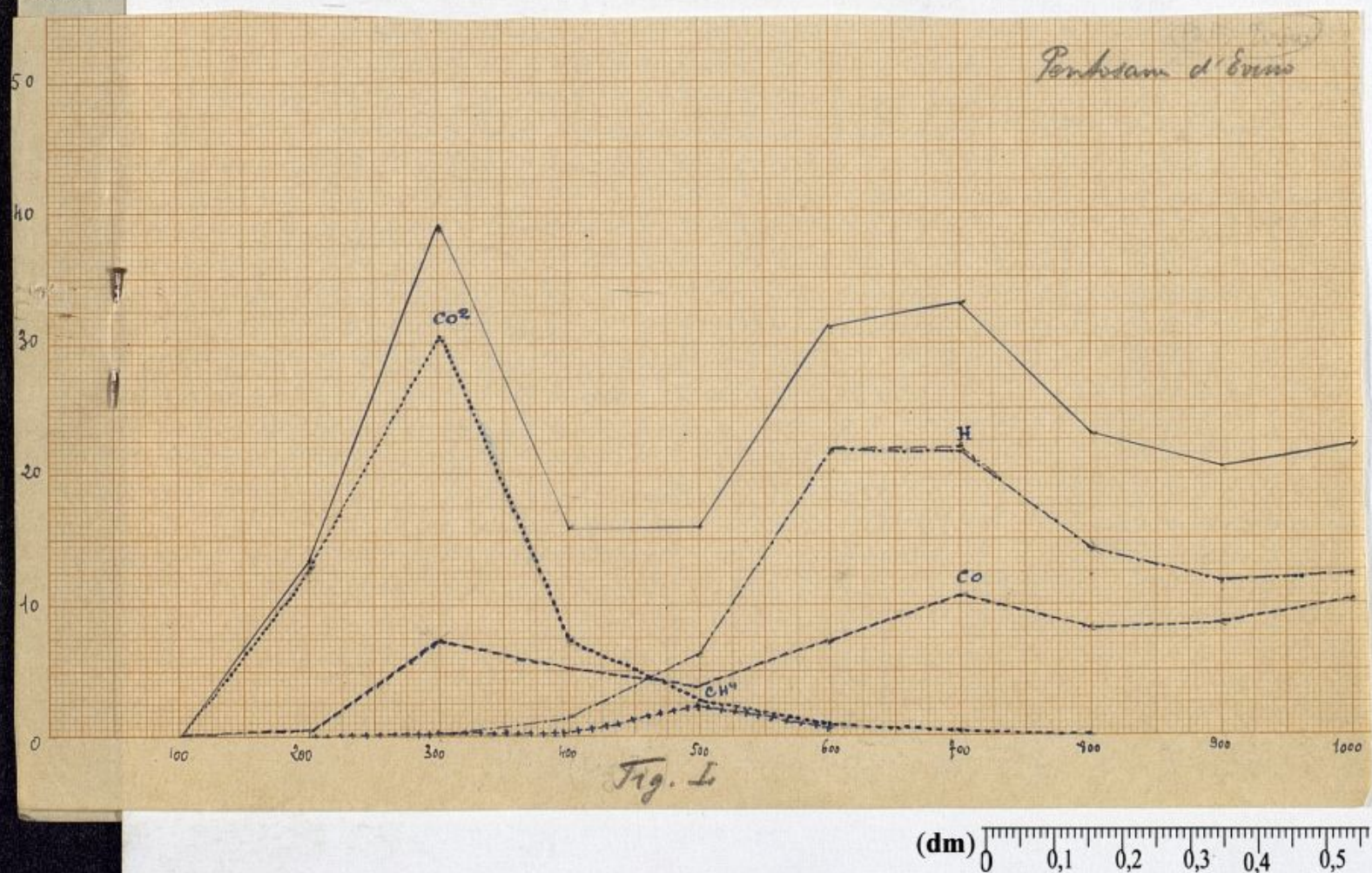
Tempé- ra- tures	H	CH ⁴	Saturés supé- rieurs	C ² H ⁴	Ethylé- niques supé- rieurs	CO	CO ²	N- & Indé- terminés	Volume total par gr. & par palier de 100°
100°	-	-	-	-	-	-	-	-	-
200°	-	-	-	-	-	0.04	1.42	0.16	1.62
300°	0.08	0.16	0.08	0.09	-	5.60	24.41	-	30.42
400°	0.24	0.65	0.08	0.22	0.04	5.58	10.22	-	17.03
500°	3.74	2.76	0.57	0.92	0.10	5.56	7.03	-	20.68
600°	19.89	2.27	-	-	-	6.28	3.93	0.48	32.85
700°	31.48	1.84	-	-	-	12.75	1.41	0.38	47.86
800°	19.00	1.75	-	-	-	7.30	0.17	0.17	28.39
900°	11.55	1.18	-	-	-	7.14	-	-	19.87
1.000°	12.27	0.47	-	-	-	8.75	-	-	21.49
Volumes totaux:	98.25	11.08	0.73	1.23	0.14	59.00	48.59	1.19	220.21

COMPOSITION CENTESIMALE DES GAZ

PARTIE COMBUSTIBLE	
Hydrogène	44.62
Méthane	5.03
Carbures saturés sup.	0.33
Carbures non saturés:	0.62
Oxyde de carbone ...	26.79
Total ..	<u>77.39</u>

PARTIE INCOMBUSTIBLE	
Anhydride carbonique ...	22.07
Azote & Indéterminés ...	0.54
Total ...	<u>22.61</u>

Coke	22 p. 100
Goudrons	11 -
Eau et gaz	67 -



Pentosanes d'Evino

Le volume gazeux recueilli au cours de la pyrogénéation jusqu'à 1.000° des pentosanes d'Evino est de 214 cm³ 55 par gramme; la fraction de gaz combustibles est de 73,66%.

Le graphique (fig.L) représente la courbe de fractionnement thermique des gaz dégagés. Les maxima de départ des gaz sont toujours à 300° & 700°. La production la plus intense a lieu à 300° pour l'anhydride carbonique, à 500° pour le méthane, à 700° pour l'oxyde de carbone et l'hydrogène.

Comme dans le cas des pentosanes d'Iroko, on a constaté ici un léger cracking des goudrons lourds, et un dégagement gazeux à 1.000° quelque peu supérieur à celui de 900°.

- fig. L -

Les résultats numériques concernant ces pentoses font l'objet du tableau I.

- TABLEAU I -

FRACTIONNEMENT DES GAZ JUSQU'A 1.000°

Tempé- ratures	H	CH ⁴	Saturés supé- rieurs	C ² H ⁴	Ethylé- niques supé- rieurs	CO	CO ²	Indé- terminés	Volume total par gr. & par palier de 100°
-----	---	---	----	----	----	----	----	----	-----
100°	-	-	-	-	-	-	-	-	-
200°	-	-	-	-	-	0.21	13.13	0.16	13.50
300°	0.05	0.19	0.23	0.16	-	7.40	30.78	-	38.81
400°	1.60	0.32	0.15	0.36	0.09	5.49	7.59	-	15.60
500°	6.32	2.30	0.42	0.27	-	3.92	2.75	-	15.98
600°	37.64	0.79	-	-	-	7.93	0.90	0.32	31.58
700°	21.70	-	-	-	-	10.60	0.27	0.15	32.72
800°	14.32	-	-	-	-	8.62	-	0.08	23.02
900°	11.98	-	-	-	-	8.56	-	-	20.54
1.000°	12.31	-	-	-	-	10.10	-	0.39	22.80
Volumes totaux:	89.92	3.60	0.80	0.79	0.09	62.83	55.42	1.10	214.55

COMPOSITION CENTESIMALE DES GAZ

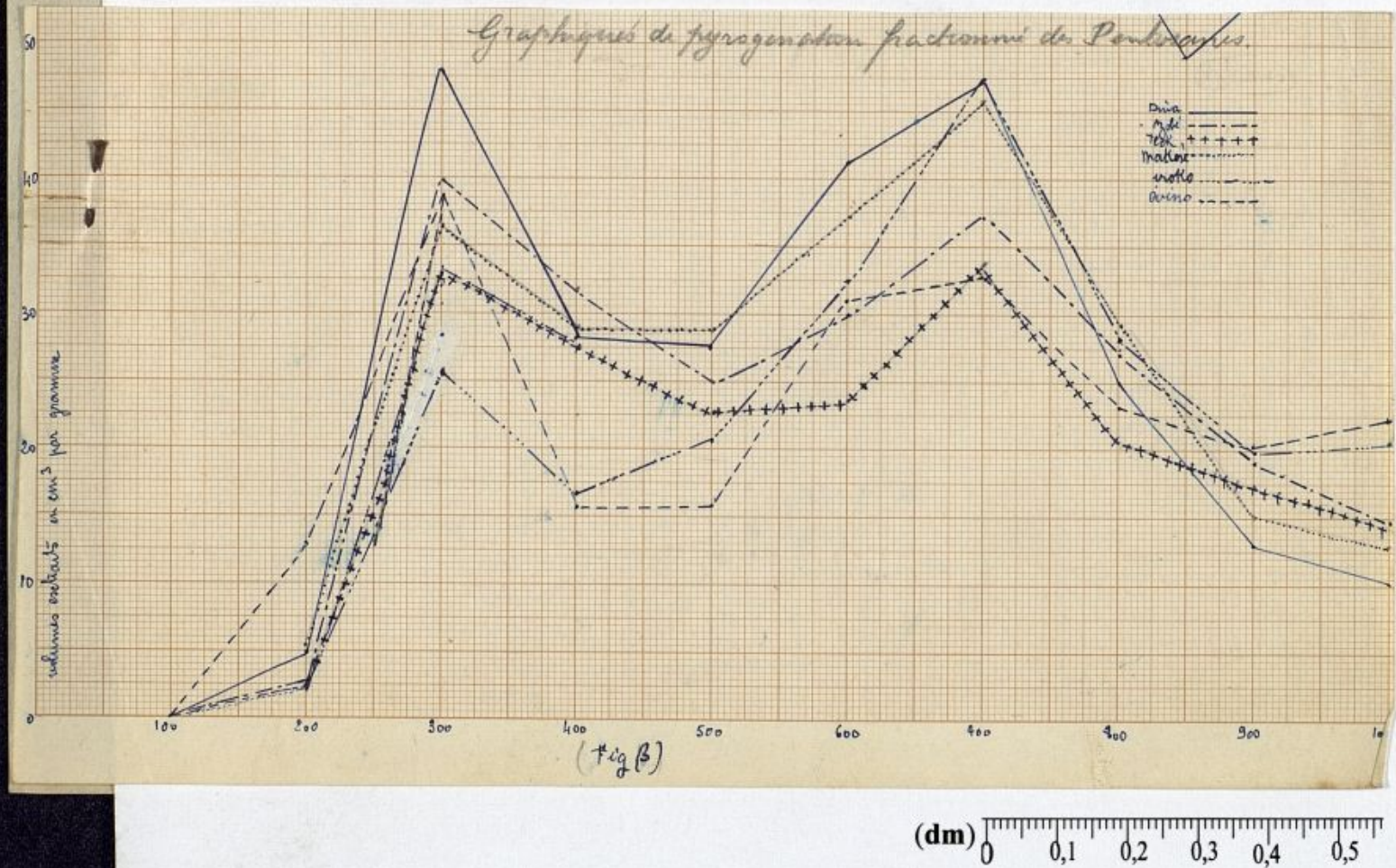
PARTIE COMBUSTIBLE

Hydrogène	41.92
Méthane	1.67
Carbures saturés sup.	0.37
Carbures non saturés:	0.41
Oxyde de carbone ...	29.29
Total ..	73.66

PARTIE INCOMBUSTIBLE

Anhydride carbonique ...	25.83
Indéterminés	0.51
Total ...	26.34

Coke	19 p. 100
Goudrons	23 -
Eau et gaz ...	58 -



Si l'on rassemble sur un même graphique (fig. β) les courbes représentatives des dégagements gazeux totaux obtenus au cours des fractionnements thermiques des pentosanes isolés, des six bois étudiés, on constate que toutes ont une très grande ressemblance, et cela quels que soient la provenance et le degré de pureté des pentosanes considérés. Les deux maxima de départ des gaz de valeur sensiblement égale s'observent ici aux températures de 300° & 700°, alors que, pour les bois, le premier de ceux-ci était situé à 400°.

Quant aux constituants des mélanges gazeux recueillis, la production la plus élevée de ceux-ci a lieu:

pour l'anhydride carbonique ...	à 300°
pour le méthane	à 500°
& pour l'hydrogène	à 700° dans tous les cas
Pour l'oxyde de carbone	à 400° dans deux cas
	& à 700° pour les autres,
avec tendance le plus souvent à un palier s'échelonnant entre 400 & 700°.	

- fig. β -

Par ailleurs, l'examen du tableau *B*, dans lequel sont condensés les résultats numériques trouvés au cours de ces expériences, met en évidence que les volumes totaux dégagés par gramme de pentosanes pendant la pyrogénéation jusqu'à 1.000° varient entre 196 cm³ et 245 cm³, et apparaissent comme plus élevés que ceux obtenus à partir des bois correspondants. La proportion des gaz combustibles s'échelonne entre 70 & 77%, alors que, pour les bois, elle est comprise entre 80 & 84%.

- TABLEAU *B* -

Pentosanes	Volume gazeux total à 1.000° par gr.	Gaz combustibles % à 1.000°	Composition centésimale				Coke %	Goudrons lourds %	Eau & gaz %
			H	CH ⁴	CO	CO ²			
-----	-----	-----	---	---	---	---	-----	-----	---
	cm ³								
Dina	245.97	69.92	41.44	2.61	24.90	28.93	30.	10.	60.
Azobé	228.56	75.47	59.70	5.10	29.22	23.78	24.	17.	59.
Teck	196.35	71.87	38.74	4.66	26.24	27.67	19.	12.	69.
Makoré	241.67	71.11	37.55	5.48	26.53	28.65	31.	11.	58.
Iroko	220.21	77.39	44.62	5.03	26.79	22.07	22.	11.	67.
Evino	214.55	73.66	41.92	1.67	29.29	25.83	19.	23.	58.

Les mélanges gazeux présentent

(p.)

Les mélanges gazeux présentent des compositions centésimales allant de 38 à 44% pour l'hydrogène, 25 à 29% pour l'oxyde de carbone, 22 à 29% pour l'anhydride carbonique, et 2 à 5% pour le méthane.

Il est à remarquer que les teneurs des mélanges en gaz carbonique sont nettement plus fortes ici que dans le cas des bois, alors que la proportion de méthane est beaucoup plus faible.

En outre, les poids de coke restant après carbonisation varient entre 19 & 31%, et ceux de goudrons lourds entre 10 & 24%, alors que la composition centésimale des gaz ne varie que dans des limites relativement faibles.

En se reportant à ce qui a été établi par Monsieur le Professeur LEBEAU, à propos de la carbonisation des sucres et des celluloses, on est en droit également de penser que les pentosanes sont susceptibles d'exister sous différents états de condensation moléculaire. Enfin, les observations faites au cours de cette étude, au sujet de leur composition, permettent de supposer que ces dérivés, possédant un caractère acide, peuvent être partiellement combinés dans les plantes avec d'autres complexes, vraisemblablement ligneux.

Ce fait expliquerait, d'une part, leur abondance dans les végétaux âgés et riches en lignine, et, d'autre part, l'extrême difficulté, sinon l'impossibilité, de

les isoler à l'état de pureté à partir de bois très lignifiés.

Quoiqu'il en soit, la composition des pentosanes les plus purs, isolés des bois étudiés, apparaît comme très voisine de celle indiquée par la formule $C^5H^8O^4$, admise à la suite de recherches récentes par divers auteurs, et plus particulièrement par LINK.

CHAPITRE III

DES CELLULOSES & DE LEUR PYROGENATION FRACTIONNEE

Parmi les hydrates de carbone, constituants principaux des bois étudiés, outre les pentosanes, nous avons pyrogéné les celluloses: hexosanes de formule brute $(C^6H^{10}O^5)_n$.

Préparation.- Le procédé utilisé pour isoler ces celluloses est basé sur le même principe que le mode de dosage de ces substances employé par P. MARASSE, et constitue une légère modification de la technique indiquée par CROSS & BEVAN:

Cent parties de sciure de bois passant au tamis N°30, et épuisée à l'eau et à l'acétone, sont traitées par 1.500 parties d'une solution de soude à 1% pendant une demi-heure à l'ébullition dans un récipient muni d'un réfrigérant à reflux. Après refroidissement, on filtre sur bûchner garni d'une toile blanchie, et on lave à l'eau distillée jusqu'à disparition de toute alcalinité.

La masse essorée et divisée est introduite dans un ballon, et soumise à l'action du chlore pendant une heure. Après lavage à l'eau, par décantation et filtration jusqu'à neutralité des liqueurs, elle est portée à l'ébullition avec 3.000 parties de solution à 2% de sulfi

te neutre cristallisé, additionnée alors de 60 parties de soude à 1/10. On maintient ensuite cette température pendant cinq minutes. Le produit solide résiduel est jeté sur büchner, lavé à l'eau tiède jusqu'à élimination complète du sulfite, puis essoré. En général, la cellulose obtenue est encore colorée en jaune. Pour l'obtenir complètement blanche, il est nécessaire de renouveler une ou deux fois le traitement précédent. Après lavage à l'alcool et à l'éther, elle est desséchée jusqu'à poids constant dans le vide, en présence d'acide sulfurique.

Propriétés. - Les celluloses ainsi obtenues sont des masses blanches, de texture fibreuse; elles ont été reconnues privées d'éléments ligneux par examens microscopiques après colorations appropriées, et, par ailleurs, constituées par un mélange de plusieurs variétés (α , β , γ celluloses). Elles possèdent une composition centésimale qui, déduction faite de la proportion de cendres qu'elles renferment (1 à 1,5% selon les cas), est voisine de celle fournie par la formule type $(C^6H^{10}O^5)^n$, ainsi que l'établissent les résultats expérimentaux suivants:

Cellulose étudiée	C %	H %	O % (par différence)
-----	-----	-----	-----
Dina	44.30	6.24	49.46
Azobé	43.95	6.41	49.64
Teck du Laos	43.97	6.29	49.74
Makoré	44.20	6.22	49.58
Iroko	44.44	6.23	49.33
Evino	44.54	6.30	49.16
Calculé pour cellulose pure (C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	44.44	6.17	49.39

Pyrogénéation fractionnée des celluloses

La carbonisation en vase clos, soit à la pression ordinaire⁽³⁶⁾, soit dans un vide partiel⁽³⁷⁾, de quelques espèces de celluloses (coton, pin, bouleau, hêtre) a déjà fait l'objet d'un certain nombre de recherches. Le but poursuivi par les différents auteurs était totalement différent du nôtre, et n'envisageait que l'étude des produits liquides condensés. En outre, le mode opératoire suivi était essentiellement différent de celui utilisé dans nos essais.

Les celluloses, préparées ainsi qu'il vient d'être dit, ont été soumises à la pyrogénéation, après des-

(36) KLASON & NORDLIN.- Zeits. angew. chem., t.22, p.1205; 1909, t.23, p.1252; 1910.-

(37) PICTET & SARAZIN.- Helv. chem. acta, t.I, p.87; 1918
PICTET & CRAMER.- Helv. chem. acta, t.3, p.640; 1920.-

siccation dans le vide en présence d'anhydride phosphorique, en opérant sur une prise d'essai de 0 gr. 50. Etant donné leur aspect de fragments de texture fibreuse, il n'y a aucune perte de matière par soufflage lorsqu'on fait le vide dans l'appareil, et il n'est pas nécessaire de prendre les précautions indiquées précédemment à propos de la carbonisation des pentosanes (p. 41).

Les charbons résiduels sont des masses d'un noir mat, parsemées de points brillants. Par écrasement, ces morceaux friables fournissent des poudres dans lesquelles le microscope révèle le squelette des fibres de la cellulose initiale.

La pyrogénéation des celluloses conduit à la formation de goudrons liquides, apparaissant à une température voisine de 250°. Ceux-ci s'éloignent aisément par écoulement simple et distillation des zones chaudes du tube, sans aucune carbonisation secondaire. L'étude de ces substances, qui a fait l'objet de recherches de PICTET & de ses élèves⁽³⁷⁾, n'a pas retenu notre attention.

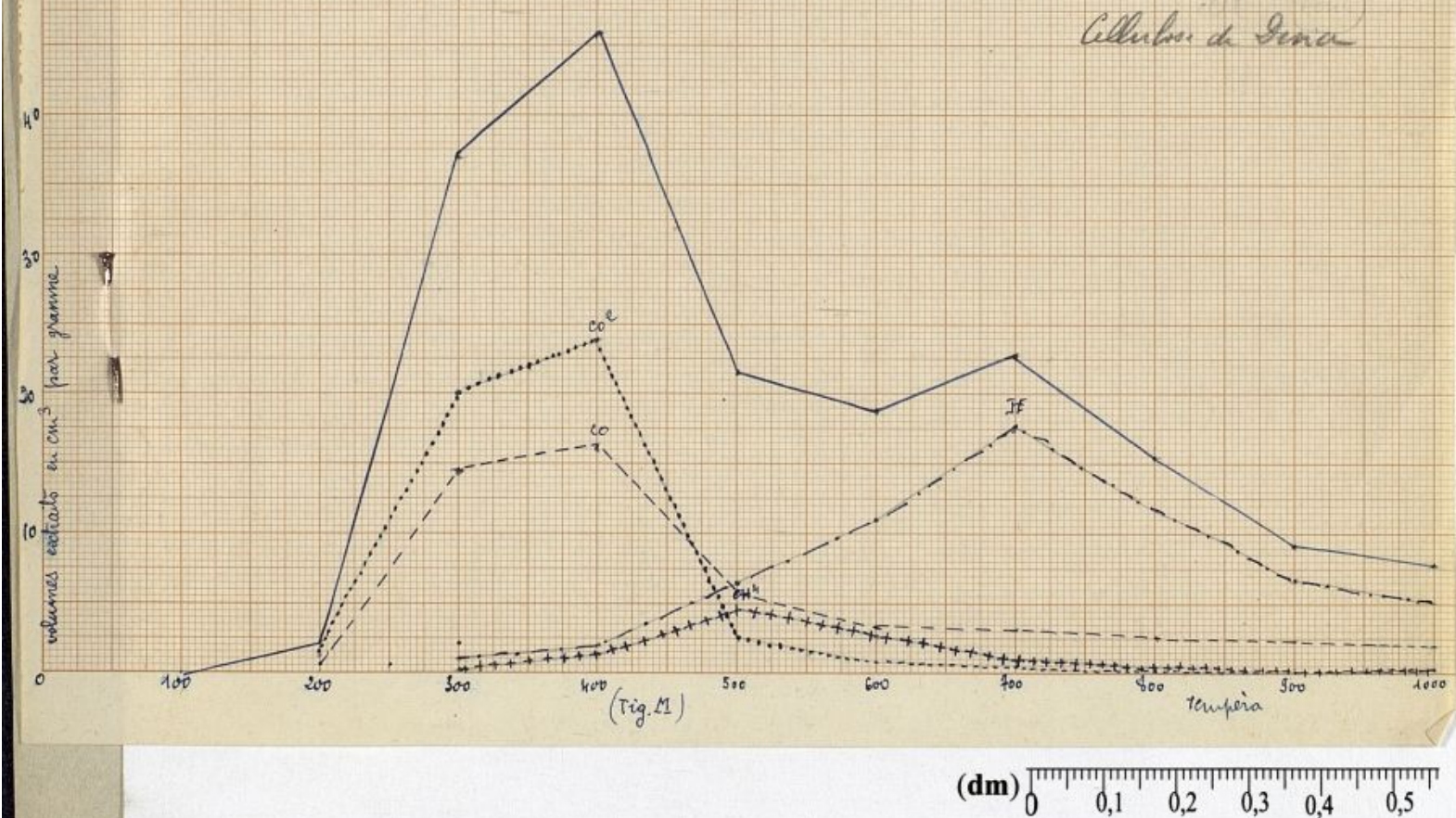
En outre, au cours de l'opération, il se rassemble, dans le condenseur plongeant dans la neige carbonique, une faible quantité de solution aqueuse présentant une réaction nettement acide au tournesol, due à la présence d'acide acétique.

Quant au dégagement gazeux, il s'observe déjà très faiblement un peu au-dessous de 200°, et apparaît

comme très net à 300°. Cependant, la production maximum a lieu dans l'intervalle de température situé entre 300° et 400°, ainsi que nous l'avons établi. Cette constatation est en accord avec celle faite antérieurement sur la cellulose de coton par RAMSAY & CHORLEY⁽³⁸⁾, qui ont montré, par une technique toute différente, que la décomposition de la cellulose s'effectuait d'une façon exothermique vers 325°, avec une élévation brusque de la température de quelques degrés, accompagnée d'un très abondant dégagement gazeux.

L'exposé des résultats obtenus pour chacune des celluloses étudiées fait, ci-après, l'objet d'un graphique représentant le fractionnement thermique des gaz dégagés, et d'un tableau renfermant toutes les déterminations analytiques.

(38) RAMSAY & CHORLEY.- J. soc. chem. ind., t.11, p.395 & 872; 1892.-



Cellulose de Dina

La cellulose de Dina fournit, au cours de la pyrogénéation jusqu'à 1.000° , 180 cm^3 66 par gramme, dont 129 cm^3 21 de gaz combustibles, soit 71,52%.

Le graphique (fig.M) représentatif du fractionnement des gaz totaux est caractérisé par deux maxima: l'un très élevé à 400° , et l'autre nettement plus faible à 700° .

Quant aux constituants, la production la plus intense a lieu à 400° pour l'anhydride carbonique et l'oxyde de carbone, à 500° pour le méthane, et à 700° pour l'hydrogène.

- fig. M -

Dans le tableau M sont rassemblés tous les résultats numériques obtenus au cours de la pyrogénéation.

- TABLEAU M -

FRACTIONNEMENT DES GAZ JUSQU'À 1.000°

tempé- ra- tures	H	CH ⁴	Saturés supé- rieurs	C ² H ⁴	Ethylé- niques supé- rieurs	CO	CO ²	Indé- terminés	Volume total par gr. & par palier de 100°
100°	-	-	-	-	-	-	-	-	-
200°	-	-	-	-	-	0.50	1.45	0.07	2.02
300°	1.73	0.24	0.06	0.04	0.04	14.80	20.20	0.09	37.20
400°	2.20	1.53	0.63	0.91	0.16	16.10	24.05	0.22	15.80
500°	6.69	4.97	0.63	0.71	0.10	5.73	2.50	0.17	21.50
600°	11.11	2.95	0.10	0.04	-	3.74	0.73	0.17	18.84
700°	17.88	0.87	0.03	0.03	0.02	3.06	0.39	0.32	22.60
800°	11.76	0.40	-	-	-	2.56	0.18	0.40	15.30
900°	6.79	0.19	-	-	-	2.45	0.06	0.11	9.60
1.000°	5.11	0.18	-	-	-	2.17	0.20	0.14	7.80
Volumes totaux:	63.27	11.33	1.45	1.73	0.32	51.11	49.76	1.69	180.66

COMPOSITION CENTESIMALE DES GAZ

PARTIE COMBUSTIBLE

Hydrogène	35.03
Méthane	6.27
Carbures saturés sup.	0.80
Carbures non saturés:	1.13
Oxyde de carbone ...	28.29

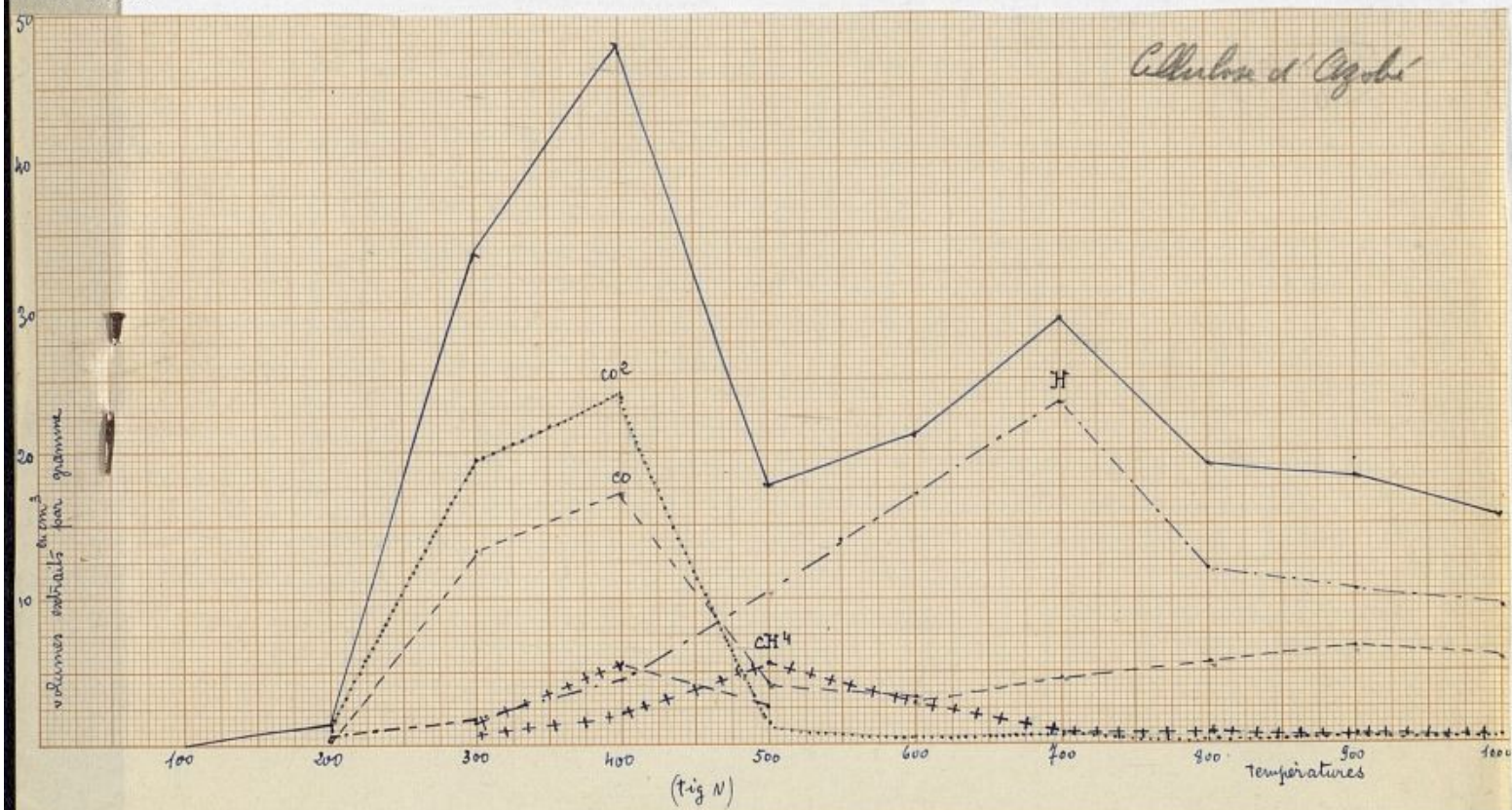
Total ... 71.52

PARTIE INCOMBUSTIBLE

Anhydride carbonique ...	27.54
Indéterminés	0.94

Total ... 28.48

Coke	18 p. 100
Goudrons	23 -
Eau et gaz ...	59 -



(dm) 0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5

Cellulose d'Azobé

Le dégagement gazeux total jusqu'à 1.000°, rapporté à un gramme de cellulose d'Azobé, est de 203 cm³ 56. La fraction combustible représente 75,80% du volume initial.

La courbe (fig.N), qui montre l'allure du phénomène, ne se différencie pas sensiblement de la précédente; elle comporte également deux points singuliers à 400° et 700°. Au premier, correspond le maximum de formation de l'anhydride carbonique et de l'oxyde de carbone; au second, celui de l'hydrogène. Le méthane se trouve en plus grande abondance dans la fraction recueillie à 500°.

- fig.N -

L'ensemble des déterminations analytiques est résumé dans le tableau N.

- TABLEAU N -

- 100 -

FRACTIONNEMENT DES GAZ JUSQU'A 1.000°

Tempé- ra- tures	H	CH ⁴	Saturés supé- rieurs	C ² H ⁴	Ethylé- niques supé- rieurs	CO	CO ²	Indé- terminés	Volume total par gr. & par palier de 100°
-----	---	---	---	---	---	---	---	---	---
100°	-	-	-	-	-	-	-	-	-
200°	-	-	-	-	-	0.21	1.27	0.04	1.52
300°	0.69	0.14	-	-	0.06	13.82	18.57	0.08	33.50
400°	1.81	2.02	0.69	0.98	0.33	17.12	24.25	-	47.40
500°	4.62	5.70	0.55	0.63	0.14	4.38	1.49	-	17.60
600°	14.14	2.76	-	-	-	3.39	0.41	0.08	21.00
700°	23.36	0.42	-	-	-	4.56	0.64	0.08	29.20
800°	12.09	0.77	-	-	-	5.95	0.06	0.04	19.30
900°	10.65	0.38	-	-	-	6.86	0.25	-	18.44
1.000°	9.37	0.19	-	-	-	5.58	0.27	-	15.60
Volumes totaux:	76.73	12.38	1.24	1.61	0.53	61.87	47.21	0.32	203.56

COMPOSITION CENTESIMALE DES GAZ

PARTIE COMBUSTIBLE

Hydrogène	37.70
Méthane	6.08
Carbures saturés sup.	0.61
Carbures non saturés:	1.05
Oxyde de carbone ...	30.39

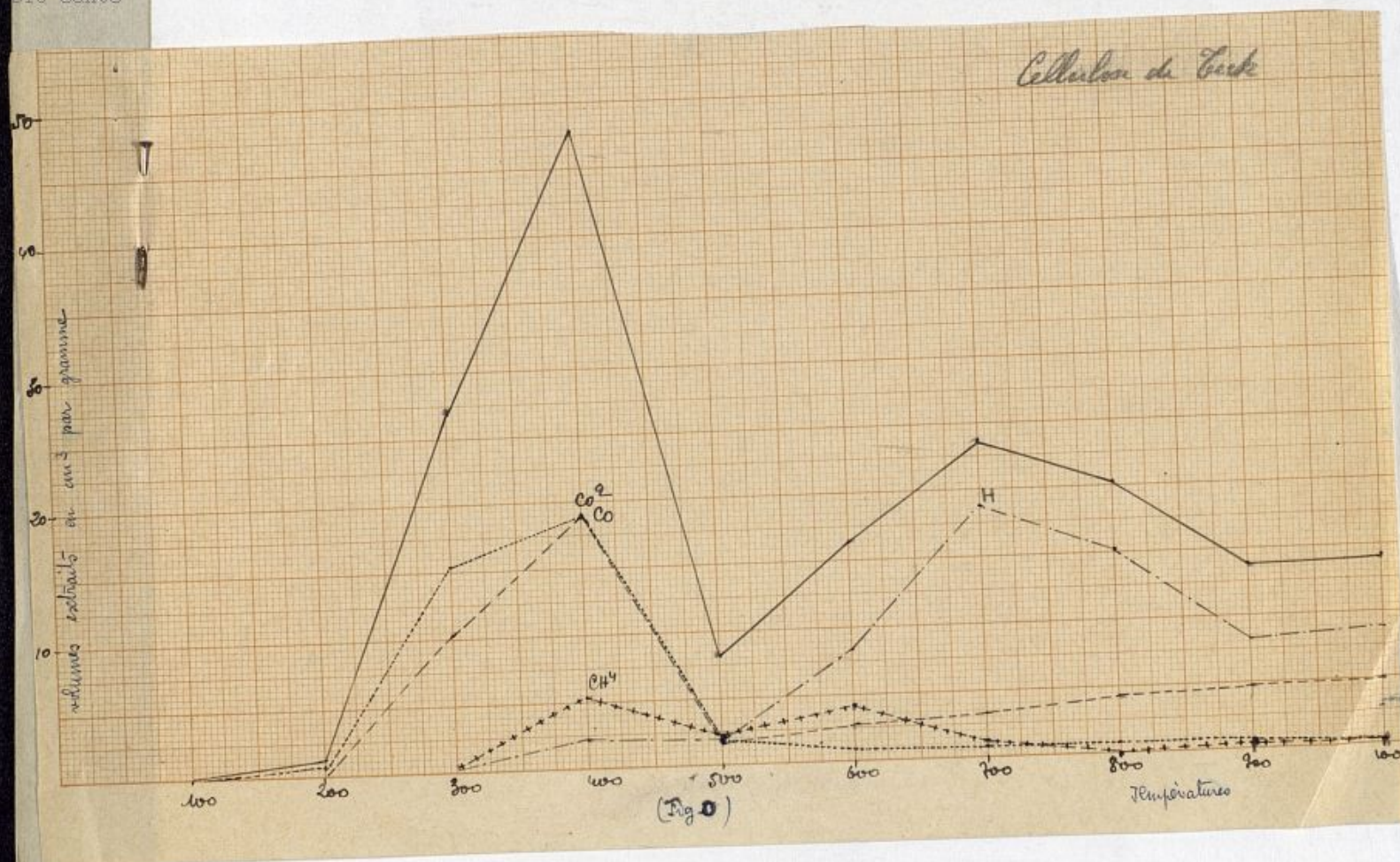
Total .. 75.83

PARTIE INCOMBUSTIBLE

Anhydride carbonique ...	23.20
Indéterminés	0.97

Total .. 24.17

Coke	19 p. 100
Goudrons	29 -
Eau et gaz	52 -



(dm) 0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5

Cellulose de Teck du Laos

La carbonisation fractionnée de la cellulose du Teck de Laos, jusqu'à 1.000°, fournit par gramme 172 cm³ 38 d'un mélange de gaz, dont 130 cm³ 90 sont combustibles, soit 79,90%.

Le diagramme ^{général} (fig.0) présente toujours deux maxima très nets à 400° et à 700°. Comme dans les expériences antérieures, les gaz obtenus à 700° renferment une très forte proportion d'hydrogène. Pour l'anhydride carbonique, l'oxyde de carbone et, dans ce cas, pour le méthane, le dégagement le plus important s'observe à 400°. Ce fait donne à la courbe un maximum plus accusé à cette température, le volume gazeux recueilli à 500° étant beaucoup plus faible que dans les cas précédents.

- fig. 0 -

Le tableau 0 rend compte de tous les résultats numériques se rapportant à la pyrogénéation de cette cellulose.

- TABLEAU 0 -

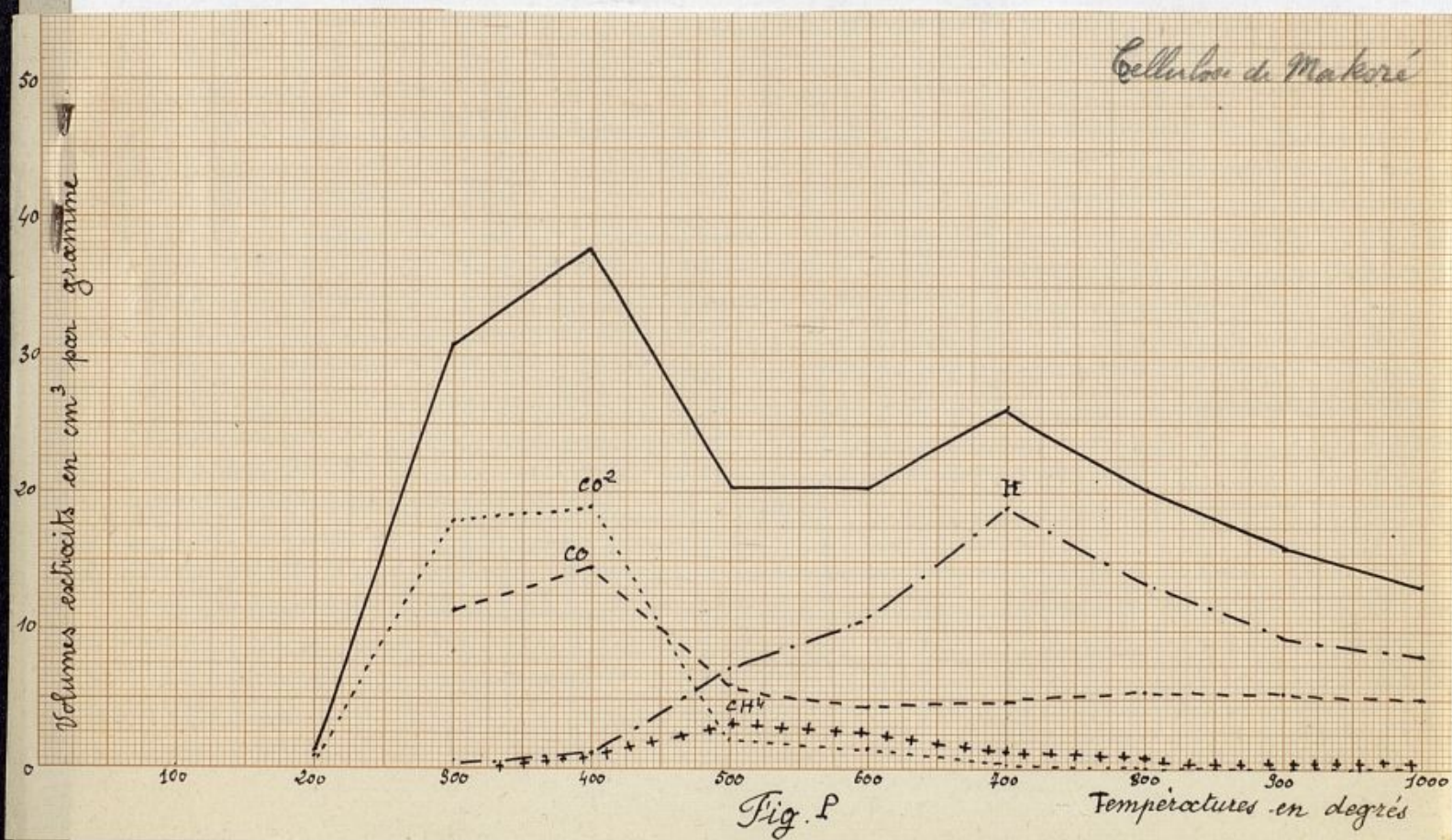
FRACTIONNEMENT DES GAZ JUSQU'À 1.000°

Tempé- ra- tures	H	CH ₄	Saturés supé- rieurs	C_2H_4	Ethylé- niques supé- rieurs	CO	CO ₂	Indé- terminés	Volume total par gr. & par palier de 100°
100°	-	-	-	-	-	-	-	-	-
200°	-	-	-	-	-	-	0.92	0.18	1.10
300°	-	-	0.20	0.29	-	10.48	15.46	0.57	27.00
400°	2.38	5.37	1.20	1.09	0.04	18.82	18.80	-	47.70
500°	1.94	2.18	-	-	-	1.76	1.84	0.37	8.09
600°	8.46	4.05	-	-	-	2.67	0.91	0.29	16.38
700°	18.77	1.08	-	-	-	3.20	0.80	-	23.85
800°	15.27	-	-	-	-	4.38	0.73	-	20.38
900°	8.22	0.27	-	-	-	4.77	0.54	-	13.80
1.000°	8.82	0.28	-	-	-	4.91	0.07	-	14.08
Volumes totaux:	63.86	13.23	1.40	1.38	0.04	50.99	40.07	1.41	172.38

COMPOSITION CENTESIMALE DES GAZ

PARTIE COMBUSTIBLE			PARTIE INCOMBUSTIBLE		
Hydrogène	37.04		Anhydride carbonique ..	23.28	
Méthane	7.70		Indéterminés	0.82	
Carbures saturés sup.	0.81				
Carbures non saturés:	0.82				
Oxyde de carbone	29.53				
Total..	75.90		Total ..	24.10	

Coke	17 p. 100
Goudrons	25 -
Eau et gaz	58 -



(dm) 0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5

Cellulose de Makoré

La cellulose de Makoré dégage au gramme 186 cm^3 de gaz, dont 141 cm^3 sont combustibles, soit 75,65%. Le graphique (fig.P) de fractionnement des gaz est voisin de ceux du Diné et de l'Azobé. Le maximum de 400° coïncide avec ceux de l'anhydride carbonique et de l'oxyde de carbone; celui de 700° , avec une production élevée en hydrogène. Le dégagement le plus important en méthane se trouve dans la fraction recueillie à 500° .

- fig. P -

Toutes les données permettant de tracer les diagrammes précédents font l'objet du tableau P.

- TABLEAU P -

FRACTIONNEMENT DES GAZ JUSQU'A 1.000°

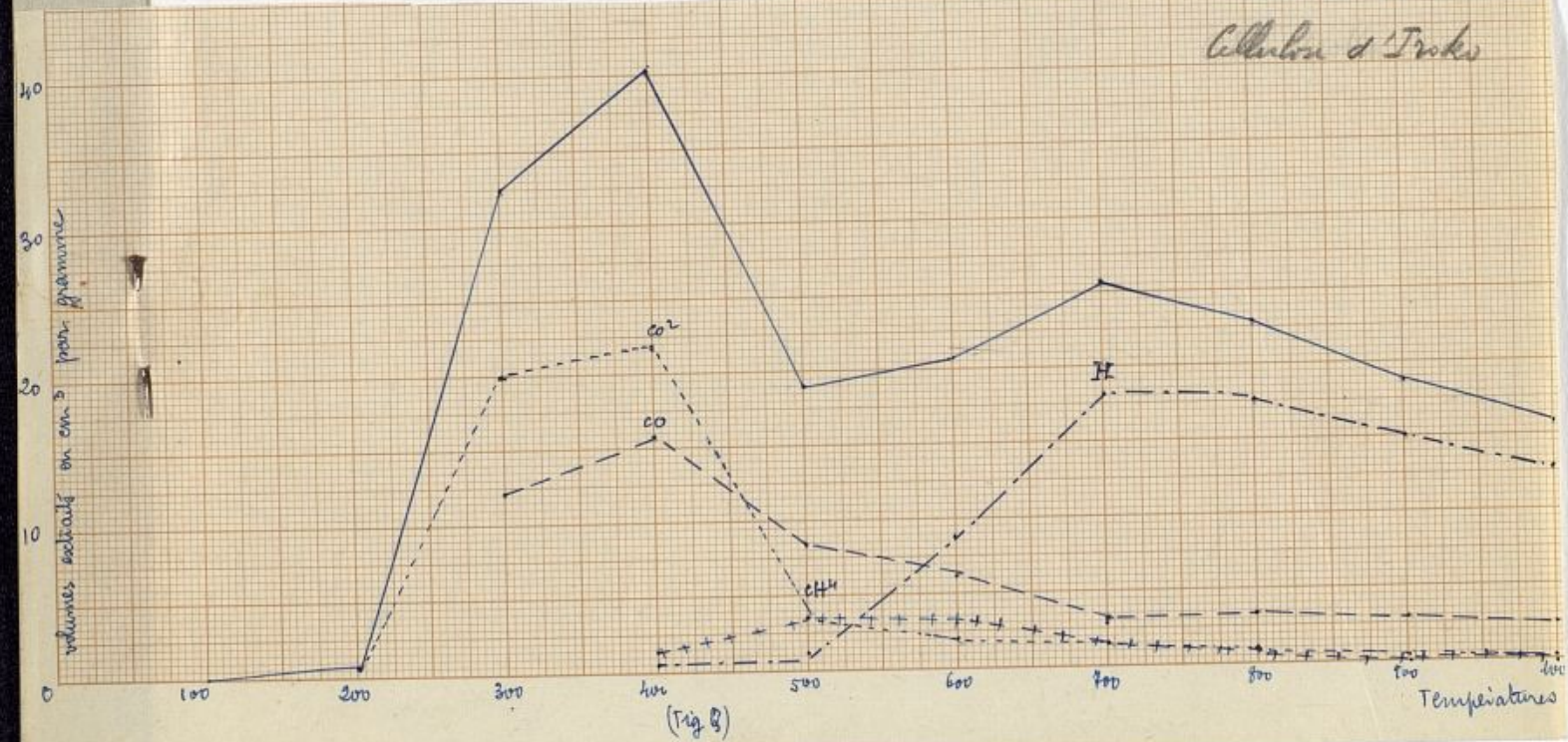
Tempé- ra- tures	H	CH ⁴	Saturés supé- rieurs	C ² H ⁴	Ethylé- niques supé- rieurs	CO	CO ²	Indé- terminés	Volume total par gr. & par palier de 100°
-----	---	---	----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
100°	-	-	-	-	-	-	-	-	-
200°	-	-	-	-	-	-	1.04	0.20	1.24
300°	0.48	0.10	0.10	0.02	0.06	11.69	18.00	0.19	30.64
400°	1.13	1.09	0.53	0.82	0.02	14.66	19.00	0.15	37.40
500°	7.19	3.40	0.54	0.50	0.08	6.12	2.43	0.14	20.40
600°	11.04	2.52	0.12	0.04	-	4.71	1.61	0.26	20.30
700°	18.95	1.35	-	-	-	5.00	0.49	0.61	26.40
800°	13.51	0.25	-	-	-	5.98	0.21	0.25	20.20
900°	9.82	0.25	-	-	-	5.50	0.20	0.23	16.00
1.000°	8.20	0.22	-	-	-	5.02	0.20	0.18	13.82
Volumes totaux:	70.32	9.18	1.29	1.38	0.16	58.68	43.18	2.21	186.40

COMPOSITION CENTESIMALE DES GAZ

PARTIE COMBUSTIBLE	
Hydrogène	37.73
Méthane	4.93
Carbures saturés sup.:	0.69
Carbures non saturés..	0.82
Oxyde de carbone	31.48
Total ...	<u>75.65</u>

PARTIE INCOMBUSTIBLE	
Anhydride carbonique ..	23.17
Indéterminés	1.18
Total ..	<u>24.35</u>

Coke	14 p. 100
Goudrons	33 -
Eau et gaz	53 -



(dm) 0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5

Cellulose d'Iroko

Le graphique (fig.Q) représentant l'allure du dégagement gazeux fractionné au cours de la carbonisation de la cellulose d'Iroko, est tout à fait comparable à celui obtenu dans le cas du Makoré, une grande partie des deux courbes étant superposable.

Les différents maxima des constituants du mélange gazeux sont situés à 400° pour l'anhydride carbonique et l'oxyde de carbone, à 500° pour le méthane, à 700° pour l'hydrogène.

Le volume gazeux dégagé au total jusqu'à 1.000° est de 196 cm³ par gramme. La fraction combustible atteint 73,50% de la totalité.

- fig. Q -

Les résultats numériques obtenus dans cet essai sont consignés dans le tableau Q.

- TABLEAU Q -

FRACTIONNEMENT DES GAZ JUSQU'A 1.000°

Tempéra- tures	H	CH ⁴	Saturés supé- rieurs	C ² H ⁴	Ethylé- niques supé- rieurs	CO	CO ²	Indé- terminés	Volume total par gr. & par palier de 100°
-----	---	---	----	----	----	----	---	----	-----
100°	-	-	-	-	-	-	-	-	-
200°	-	-	-	-	-	-	0.48	0.12	0.60
300°	-	-	0.04	-	0.04	12.20	20.02	0.20	32.50
400°	0.60	1.40	0.24	0.36	0.12	15.90	21.63	-	40.25
500°	1.20	3.65	0.65	0.32	0.10	8.40	3.68	-	18.00
600°	8.84	3.05	0.48	0.12	0.04	6.15	2.22	-	20.90
700°	18.30	2.90	-	-	-	3.18	1.32	0.20	25.90
800°	17.63	1.10	-	-	-	3.20	0.97	0.10	23.00
900°	15.01	0.27	-	-	-	3.17	0.35	0.10	18.90
1.000°	12.29	0.18	-	-	-	3.11	0.22	0.20	16.00
Volumes totaux:	73.87	12.55	1.41	0.80	0.30	55.31	50.89	0.92	196.05

COMPOSITION CENTESIMALE DES GAZ

PARTIE COMBUSTIBLE

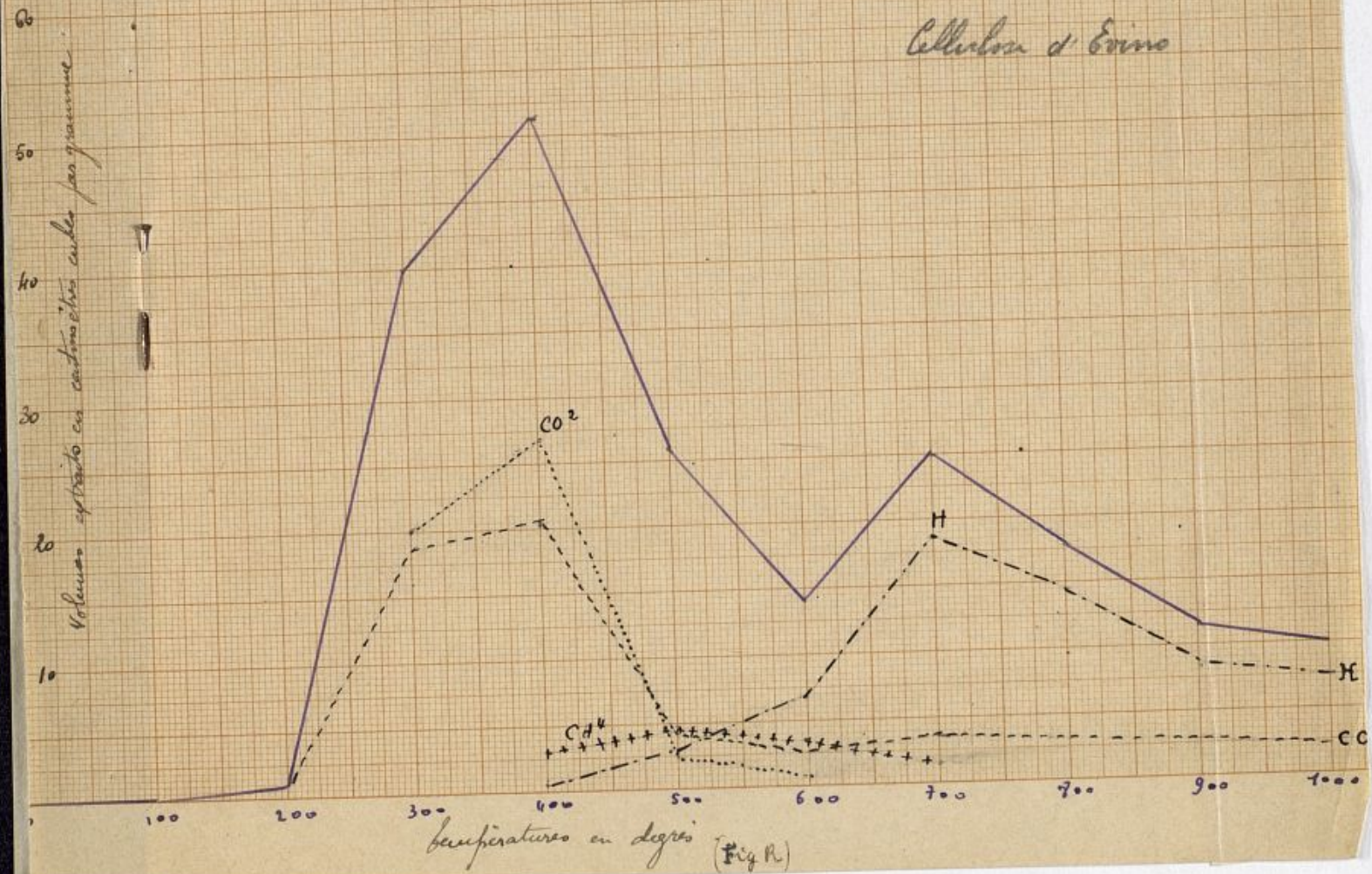
Hydrogène	37.68
Méthane	6.40
Carbures saturés sup.	0.72
Carbures non saturés:	0.55
Oxyde de carbone ...	28.22
Total ...	<u>73.57</u>

PARTIE INCOMBUSTIBLE

Anhydride carbonique ...	25.96
Indéterminés	0.47

Total ... 26.43

Coke	21 p. 100
Goudrons	24 -
Eau et gaz ...	55 -



(dm) 0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5

Cellulose d'Evino

La cellulose d'Evino abandonne par pyrogénéation jusqu'à 1.000° 186 cm³ 79 de gaz, qui contiennent 132 cm³ 06 de produits combustibles, soit 70,96% du volume total.

Sur les graphiques caractéristiques (fig.R) le maximum général de 400°, le plus élevé pour les six celluloses étudiées, correspond également avec ceux trouvés pour l'anhydride carbonique et l'oxyde de carbone. La production la plus abondante, pour le méthane et l'hydrogène, a lieu respectivement, comme dans les cas précédents, à 500° et 700°.

- fig. R -

Le tableau R rend compte de toutes les déterminations faites au cours de la carbonisation de la cellulose d'Evino.

- TABLEAU R -

FRACTIONNEMENT DES GAZ JUSQU'À 1.000°

Tempé- ra- tures	H	CH ⁴	Saturés supé- rieurs	C ² H ⁴	Ethylé- niques supé- rieurs	CO	CO ²	Indé- terminés	Volume total par gr. & par palier de 100°
100°	-	-	-	-	-	-	-	-	-
200°	-	-	-	-	-	0.50	0.20	0.49	1.19
300°	-	-	-	-	-	18.60	20.00	1.20	39.80
400°	0.80	3.00	0.40	0.40	0.20	20.10	26.80	-	51.70
500°	2.90	4.35	0.73	0.50	0.38	4.35	2.64	-	15.85
600°	6.85	3.30	-	-	-	2.45	0.73	0.47	13.80
700°	18.70	1.40	-	-	-	3.60	-	1.30	25.00
800°	14.50	-	-	-	-	3.10	-	0.40	18.00
900°	8.75	-	-	-	-	2.95	-	-	11.70
1.000°	7.60	-	-	-	-	2.15	-	-	9.75
Volumes totaux:	60.10	12.05	1.13	0.90	0.58	57.80	50.37	3.86	186.79

COMPOSITION CENTESIMALE DES GAZ

PARTIE COMBUSTIBLE

Hydrogène	32.17
Méthane	6.45
Carbures saturés sup.:	0.61
Carbures non saturés :	0.79
Oxyde de carbone	30.94

Total.. 70.96

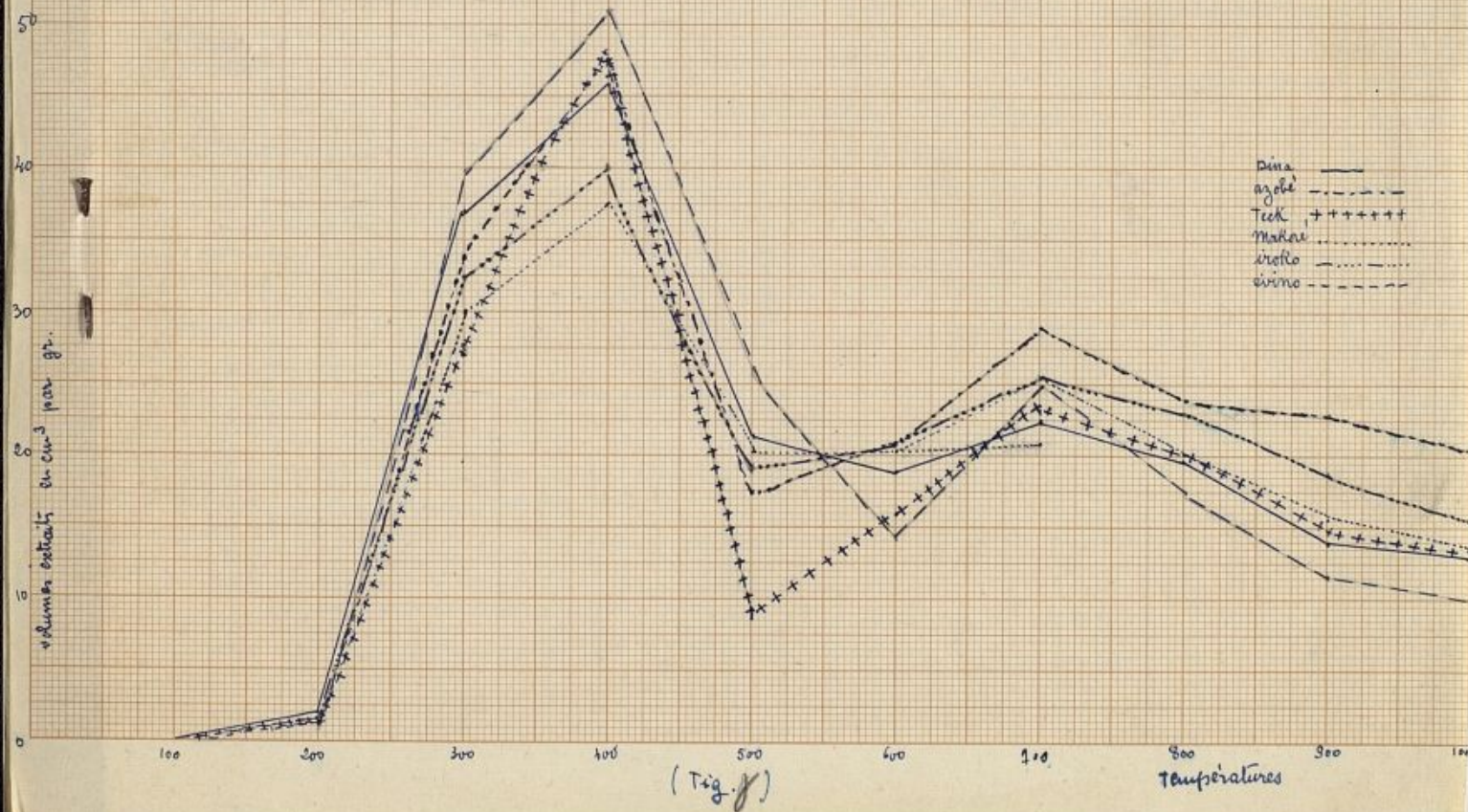
PARTIE INCOMBUSTIBLE

Anhydride carbonique ..	26.97
Indéterminés	2.07

Total ... 29.04

Coke	16 p. 100
Goudrons	34 -
Eau et gaz	50 -

Graphiques de pyrogonisation fractionnée des Celluloses



(dm) 0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5

En réunissant sur une même figure (fig.) les diagrammes représentant le fractionnement des gaz dégagés au cours de la pyrogénéation des six celluloses examinées, on est frappé de leur parfaite similitude. Tous les graphiques représentent deux maxima: l'un à 400°, l'autre à 700°; le premier ayant généralement une valeur double de celui du second.

Dans le cas des pentosanes, le premier point singulier s'observait pour la température de 300°, et l'importance des deux maxima était sensiblement égale. Il apparaît donc une différence bien marquée entre les courbes de dégagement gazeux des pentosanes et celles des celluloses, chacun des graphiques correspondants constituant une des caractéristiques de ces deux variétés d'hydrates de carbone.

En ce qui concerne les constituants des mélanges gazeux, la production la plus importante s'observe toujours à 400° pour l'anhydride carbonique et l'oxyde de carbone, et à 700° pour l'hydrogène. Pour le méthane, elle a lieu à 500°, sauf dans le cas de la cellulose de Teck.

La comparaison des principaux résultats analytiques condensés dans le tableau met en évidence que les volumes gazeux totaux, recueillis par gramme de cellulose, oscillent entre 180 & 203 cm³. Les mélanges gazeux renferment de 71 à 79% de produits combustibles, proportion tout à fait comparable à celle existant dans les gaz de pyrogénéation des pentosanes.

- TABLEAU Y -

Celluloses	Volume gazeux total à 1.000° par gr.	Gaz combustibles % à 1.000°	Composition centésimale				Coke %	Goudrons lourds %	Eau & gaz %
			H	CH ⁴	CO	CO ²			
-----	-----	-----	---	-----	---	-----	-----	-----	-----
	cm ³								
Mina	180.66	71.52	35.03	6.27	28.29	27.54	18.	23.	59.
Mozobé	203.56	75.83	37.70	6.08	30.39	23.20	19.	29.	52.
Peck du Laos	172.38	79.90	37.04	7.70	29.53	23.28	17.	25.	58.
Makoré	186.40	75.65	37.73	4.95	31.48	23.17	14.	33.	53.
Iroko	196.00	73.57	37.68	6.40	28.22	25.96	21.	24.	55.
Ivino	186.79	70.96	32.17	6.45	30.94	26.97	16.	34.	50.

Les mélanges gazeux ont des
(p.)

Les mélanges gazeux ont des compositions centésimales relativement peu différenciées et comprises pour l'hydrogène entre 32 & 38%, pour l'oxyde de carbone entre 28 & 31%, pour l'anhydride carbonique entre 23 & 38% et pour le méthane entre 5 & 8%. Ces proportions sont très voisines de celles trouvées dans les gaz obtenus à partir des pentosanes, sauf en ce qui concerne la teneur en méthane qui, dans le cas des celluloses, est sensiblement le double de celle trouvée pour les pentosanes.

Les quantités de goudrons lourds formées au cours de ces pyrogénations varient entre 23 & 34%, et celles de coke résiduel entre 14 & 21%.

Ainsi que Monsieur le Professeur LEBEAU en a déjà émis l'hypothèse, à la suite de recherches analogues, les observations précédentes permettent de penser qu'il existe plusieurs variétés de celluloses de composition centésimale identique, mais de poids moléculaire et de structure différents, suivant l'origine et l'âge des végétaux dont elles proviennent.

CHAPITRE IV

DES LIGNINES & DE LEUR PYROGENATION FRACTIONNEE

Les lignines, ou lignones, sont des substances qui constituent une fraction importante du squelette des végétaux. Elles se différencient des celluloses par la présence d'un noyau aromatique dans leur molécule. En outre, leur composition et certaines de leurs propriétés sont elles-mêmes variables avec le procédé d'extraction qui leur a donné naissance.

Les lignines pyrogénées ont été extraites des bois étudiés par la méthode de WILLSTÄTTER, légèrement modifiée en vue de son application aux essences végétales particulièrement dures.

Nous avons repris, à cet effet, le procédé préconisé par P. MARMASSE comme technique de dosage de ces substances dans les bois coloniaux, qui, appliqué à une prise d'essai plus importante, permet d'isoler des quantités notables de produits, de composition constante pour un végétal considéré.

Préparation des lignines. - Le principe de cette méthode est basé sur l'emploi de l'acide chlorhydrique fumant ($D = 1,21$ à 15° , soit 25°Bé), qui provoque la saccharification des hydr

tes de carbone, et laisse la lignine comme résidu de l'attaque

Cent parties de sciure de bois, préalablement épuisée à l'eau, puis à l'acétone, ainsi qu'il a été dit plus haut (p.), sont introduites avec 2.000 parties d'acide chlorhydrique fumant dans un récipient bouchant à l'émeri, et d'une capacité double de celle occupée par les matières réagissantes. On bouche hermétiquement ce dernier, et on agite le tout pendant quelques heures. La masse, tout d'abord, se gonfle, puis, au cours de la dissolution des hydrates de carbone, diminue rapidement de volume et brunit, tandis que la solution devient limpide et se colore en jaune. Après 15 heures de séjour dans ce milieu, on ajoute peu à peu 650 parties de glace pilée, afin de diminuer la concentration de l'acide, sans provoquer d'élévation sensible de température, puis 650 parties d'eau, après un repos de 5 heures. On agite, laisse déposer, puis décante les eaux-mères surnageantes, et finalement jette le résidu sur un filtre buchner pour essorage. La lignine est alors lavée, d'abord avec 2.000 parties d'acide chlorhydrique de densité 1,09, puis à l'eau distillée jusqu'à ce que les dernières eaux de lavage ne présentent plus qu'un très faible louche par l'azotate d'argent. L'élimination finale de l'acide chlorhydrique est effectuée en maintenant à l'ébullition à reflux le produit avec 4.000 parties d'eau distillée, qui est neutralisée au fur et à mesure par addition d'une solution de soude à 1/100. Après refroidissement, la lignine est recueillie à nouveau sur büchner, essorée et lavée à l'eau

chaude jusqu'à disparition totale de l'ion chlore. Elle est alors desséchée, tout d'abord à l'étuve à 60°, puis dans le vide sulfurique.

Propriétés. - Les lignines ainsi obtenues se présentent sous l'aspect de poudres homogènes, de couleur brune, plus ou moins rougeâtre, insolubles dans l'eau, l'alcool, l'éther et l'acétone, à peine solubles dans les solutions alcalines. Elles répondent aux caractères de pureté indiqués par P. MARMASSE, et sont exemptes d'éléments cellulosiques. En outre, nous avons montré que, soumises dans un appareillage distillatoire à l'action de l'acide chlorhydrique ($D = 1,06$) bouillant, selon le procédé de KRÖBER & TOLLENS, elles donnent un distillat dans lequel il a été impossible de caractériser le furfurool. Ces produits peuvent donc être aussi considérés comme privés de pentosanes. Enfin, la recherche de l'azote organique dans ces substances a été négative.

Par calcination, elles laissent un résidu minéral, neutre aux réactifs colorés, constitué presque uniquement par de la silice, et dont le poids est de l'ordre de 1 à 1,50 pour 100. A titre d'indication, nous rappellerons ci-après leurs compositions centésimales en carbone et hydrogène, déduction faite des cendres:

Lignine étudiée	C %	H %	O % (par différence)
-----	---	---	-----
Dina	61.10	5.38	33.52
Azobé	62.48	5.30	32.22
Teck du Laos	63.29	5.41	31.30
Makoré	62.00	5.61	32.39
Iroko	59.33	5.75	34.92
Evino	62.33	5.76	31.91

L'examen de ces chiffres montre que les proportions de carbone contenues dans les lignines oscillent entre 59% (Iroko) et 63% (Teck), avec une teneur voisine le plus souvent de 62%.

Pyrogénéation des lignines

L'étude de la pyrogénéation des lignines en vase clos à la pression ordinaire a retenu l'attention de quelques chercheurs^(39 & 40), et plus particulièrement de HEUSER & SKIÖLDEBRAND⁽⁴¹⁾. Ces auteurs ont signalé que leur distillation sèche commence vers 270°, devient importante vers 400-450°, et s'accompagne d'un dégagement gazeux intense qui va en s'accroissant par élévation de la température jusque vers 650°.

(39) TROPSCHE.- Brenn. chem., t.3, p.321; 1922.-

(40) PICTET DE GAULIS.- Helv. chem. acta, t.6, p.627; 1923.-

(41) HEUSER & SKIÖLDEBRAND.- Zeit. angew. chem., t.32, p.41; 1919.-

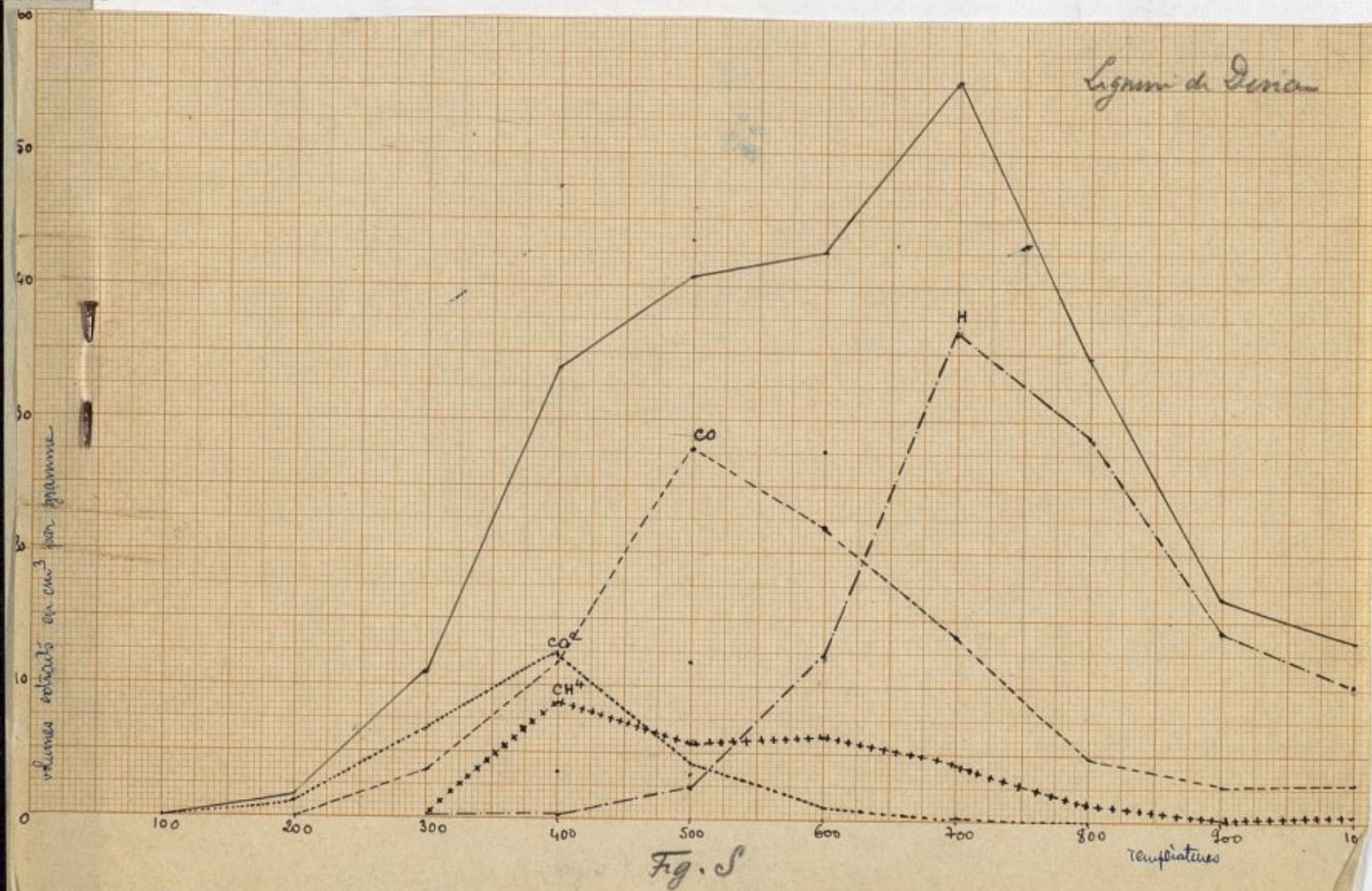
Les six lignines, préparées comme il a été dit plus haut, ont été soumises à la pyrogénéation fractionnée.

On opère sur une prise d'essai de 0 gr. 50 de produit desséché à poids constant dans le vide phosphorique, en ayant soin de tenir compte des indications signalées à propos des pentosanes (p. 71).

Les goudrons lourds, qui se déposent dans l'ampoule du tube de quartz, sont assez épais, quoique plus fluides que ceux résultant de la pyrogénéation des pentosanes. Ces produits ne subissent aux hautes températures qu'un très faible cracking, qui les transforme, pour une fraction insignifiante, en un très petit anneau de coke brillant, situé à la naissance de la chambre de condensation des goudrons, contre la paroi chaude du four. Ceux-ci présentent une odeur aromatique, dans laquelle on perçoit faiblement celle de la vanille. La distillation des goudrons devient sensible vers 250° et s'intensifie nettement vers 350°. En outre, dans le récipient plongeant dans la neige carbonique, il y a condensation d'une petite quantité d'eau, présentant une réaction à peine acide au papier de tournesol. Par ailleurs, on observe un dégagement gazeux qui apparaît vers 150°, augmente d'une façon marquée à partir de 250°, et atteint son maximum d'intensité dans l'intervalle de température compris entre 600° à 700°.

Les cokes résiduels présentent l'aspect de poudres granuleuses d'un noir mat.

Comme précédemment, pour chaque lignine, l'analyse des fractions gazeuses recueillies au cours de la pyrogénéation permet d'établir, d'une part, des tableaux dans lesquels toutes les données expérimentales se trouvent rassemblées, et, d'autre part, des graphiques qui montrent l'allure générale des dégagements gazeux totaux, ainsi que ceux de leurs constituants principaux.



(dm) 0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5

Lignine de Dina

La pyrogénéation de la lignine de Dina a fourni, par gramme, un volume gazeux de 249 cm³ 87, dont 222 cm³ 15, soit 88,90%, sont combustibles. Le graphique représentatif (fig. 3) ne comporte qu'un seul maximum, d'ailleurs très marqué pour la température de 700°, et dû à la présence dans le fractionnement correspondant à une très forte teneur en hydrogène. Les gaz dégagés à 500° sont formés en grande partie d'oxyde de carbone. L'anhydride carbonique et le méthane sont surtout abondants dans la fraction recueillie à 400°.

- fig. 3 -

Le tableau 3 renferme tous les renseignements analytiques ayant trait à cette expérience.

- TABLEAU 3 -

FRACTIONNEMENT DES GAZ JUSQU'A 1.000°

Tempé- ra- tures	H	CH ₄	Saturés supé- rieurs	C ² H ₄	Ethylé- niques supé- rieurs	CO	CO ₂	Indé- terminés	Volume total par gr. & par palier de 100°
-----	---	---	----	----	----	----	---	----	-----
100°	-	-	-	-	-	-	-	-	-
200°	-	-	0.13	0.33	0.05	-	1.01	-	1.52
300°	-	-	0.04	0.25	0.16	3.46	6.63	0.30	10.84
400°	0.13	8.78	0.37	0.12	0.20	11.96	12.18	0.25	33.99
500°	2.48	5.67	0.31	0.10	0.29	27.53	4.22	-	40.60
600°	12.30	6.14	-	-	-	21.85	0.97	1.19	42.45
700°	36.40	4.22	-	-	-	13.71	0.57	0.60	55.30
800°	28.90	1.16	-	-	-	4.76	-	-	34.82
900°	14.14	0.15	-	-	-	2.56	-	-	16.85
1.000°	10.14	0.48	-	-	-	2.88	-	-	13.50
Volumes totaux:	104.49	26.60	0.85	0.80	0.70	88.71	25.38	2.34	249.87

COMPOSITION CENTESIMALE DES GAZ

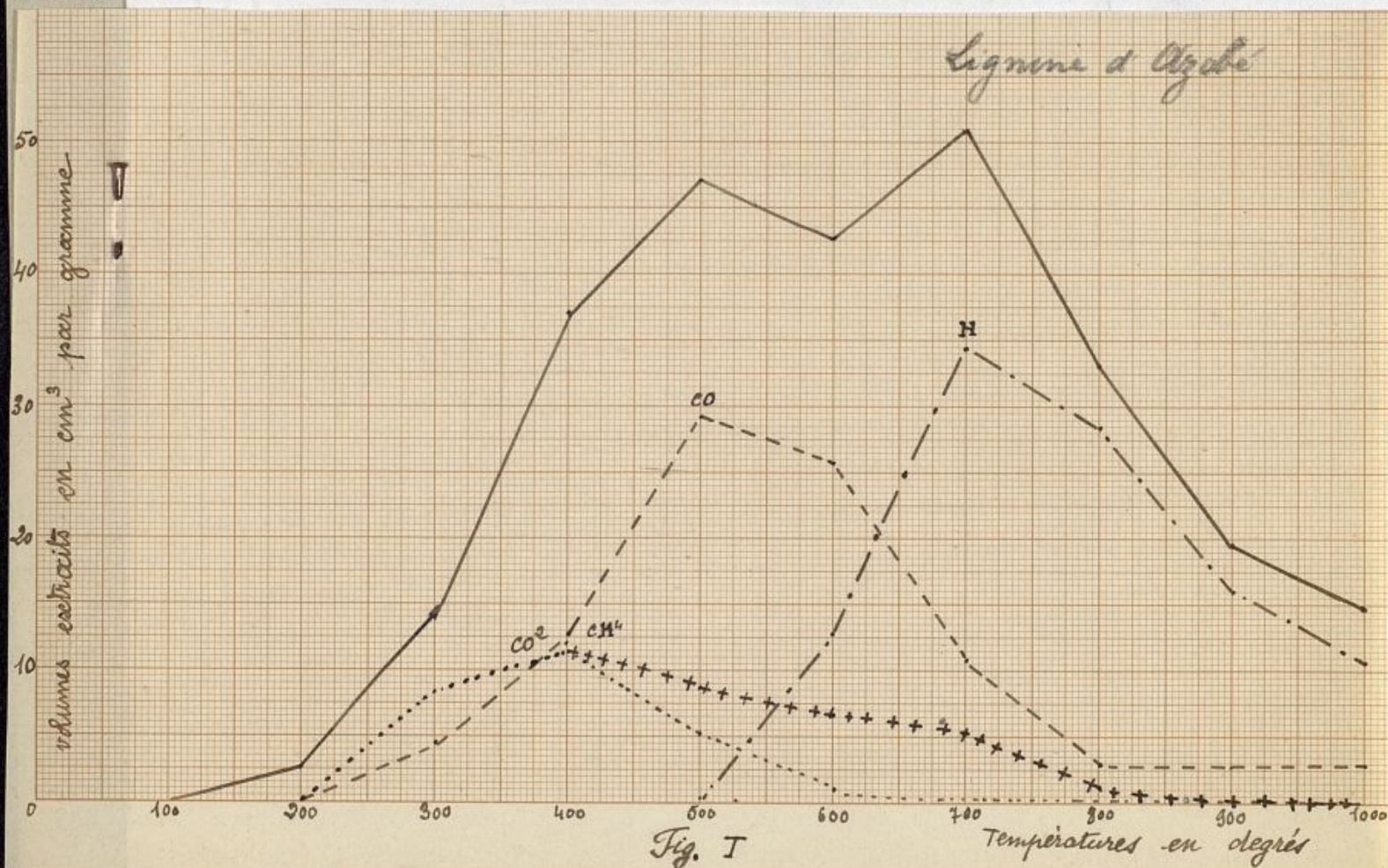
PARTIE COMBUSTIBLE

Hydrogène	41.82
Méthane	10.64
Carbures saturés sup.	6.34
Carbures non saturés:	0.60
Oxyde de carbone ...	35.50
Total ..	<u>88.90</u>

PARTIE INCOMBUSTIBLE

Anhydride carbonique ...	10.16
Indéterminés	0.94
Total ..	<u>11.10</u>

Coke	42 p. 100
Goudrons	18 -
Eau et gaz	40 -



(dm) 0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5

Lignine d'Azobé

La lignine d'Azobé donne naissance, par carbonisation à 1.000° , à un volume gazeux de 262 cm^3 par gramme. La portion de gaz combustibles est de 231 cm^3 , soit 88,24%. La courbe générale (fig.T) correspondant au fractionnement du dégagement gazeux total présente deux maxima: le premier à 500° , qui est en rapport avec une production abondante d'oxyde de carbone à cette température; l'autre à 700° , qui est lié à l'existence d'un pourcentage élevé en hydrogène (67,3%) dans la fraction correspondante. L'anhydride carbonique et le méthane ont tous deux leur maximum à 400° .

- fig. T -

Les résultats numériques sont rassemblés dans le tableau T.

- TABLEAU T -

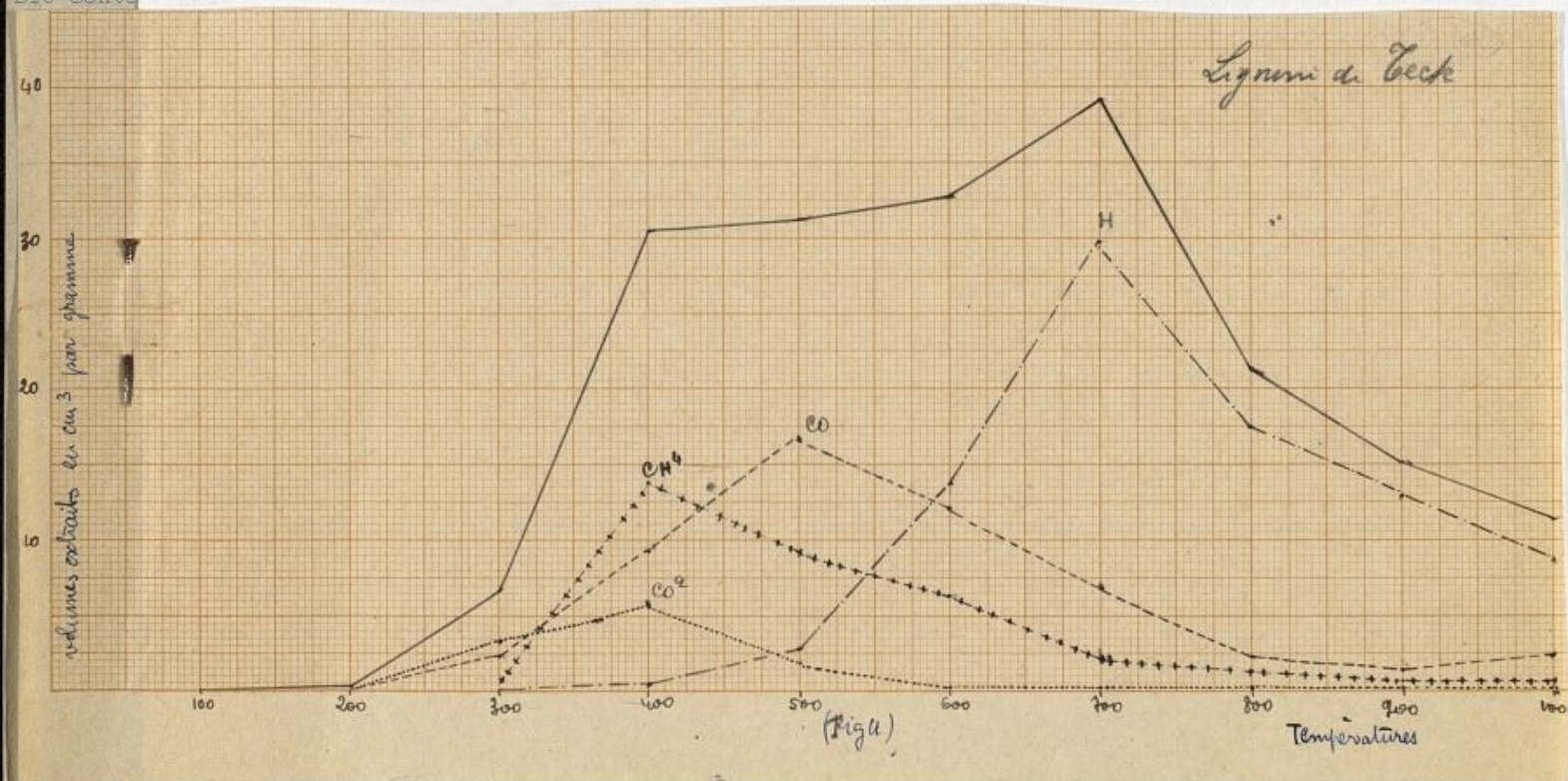
FRACTIONNEMENT DES GAZ JUSQU'A 1.000°

Tempé- ra- tures	H	CH ₄	Saturés supé- rieurs	C ₂ H ₄	Ethylé- niques supé- rieurs	CO	CO ₂	Indé- terminés	Volume total par gr. & par palier de 100°
-----	---	---	----	----	----	----	---	----	----
100°	-	-	-	-	-	-	-	-	-
200°	-	-	-	-	-	0.54	1.70	0.30	2.54
300°	-	-	0.20	0.33	0.14	4.78	8.32	0.43	14.20
400°	-	12.27	0.40	0.24	0.04	12.67	11.58	-	37.20
500°	3.14	8.58	0.38	0.30	0.08	29.45	5.18	0.19	47.20
600°	13.14	6.82	0.08	0.14	-	20.82	1.34	0.26	42.60
700°	34.60	5.27	-	-	-	10.83	0.30	0.40	51.40
800°	28.49	1.15	-	-	-	3.17	0.10	0.19	33.10
900°	16.19	0.36	-	-	-	2.67	0.14	0.24	19.60
1.000°	10.89	0.14	-	-	-	3.06	0.10	0.07	14.26
Volumes totaux:	103.45	34.59	0.96	1.01	0.26	87.99	28.76	2.08	262.10

COMPOSITION CENTESIMALE DES GAZ

PARTIE COMBUSTIBLE		PARTIE INCOMBUSTIBLE	
Hydrogène	40.61	Anhydride carbonique ..	10.97
Méthane	13.20	Indéterminés	0.79
Carbures saturés sup.	0.37		
Carbures non saturés:	0.49		
Oxyde de carbone	33.57		
Total ..	<u>88.24</u>	Total	<u>11.76</u>

Coke	40 p. 100
Goudrons	19 -
Eau et gaz	41 -



Lignine de Teck du Laos

Le maximum du dégagement gazeux total résultant de la carbonisation de la lignine de Teck se trouve, comme dans les deux cas précédents, à 700° (fig.U). A cette température correspond également la plus forte teneur en hydrogène dans les fractions analysées. On constate, en outre, un autre point anguleux à 400°. La production la plus importante en oxyde de carbone s'observe à 500°, et celle de l'anhydride carbonique et du méthane à 400°.

Le volume gazeux recueilli jusqu'à 1.000° est de 187 cm³, dont 174 cm³, soit 92,93%, sont combustibles. Ce dernier est nettement plus faible que celui trouvé pour les lignines de Dina et d'Azobé.

- fig. U -

L'ensemble des déterminations analytiques fait l'objet du tableau U.

- TABLEAU U -

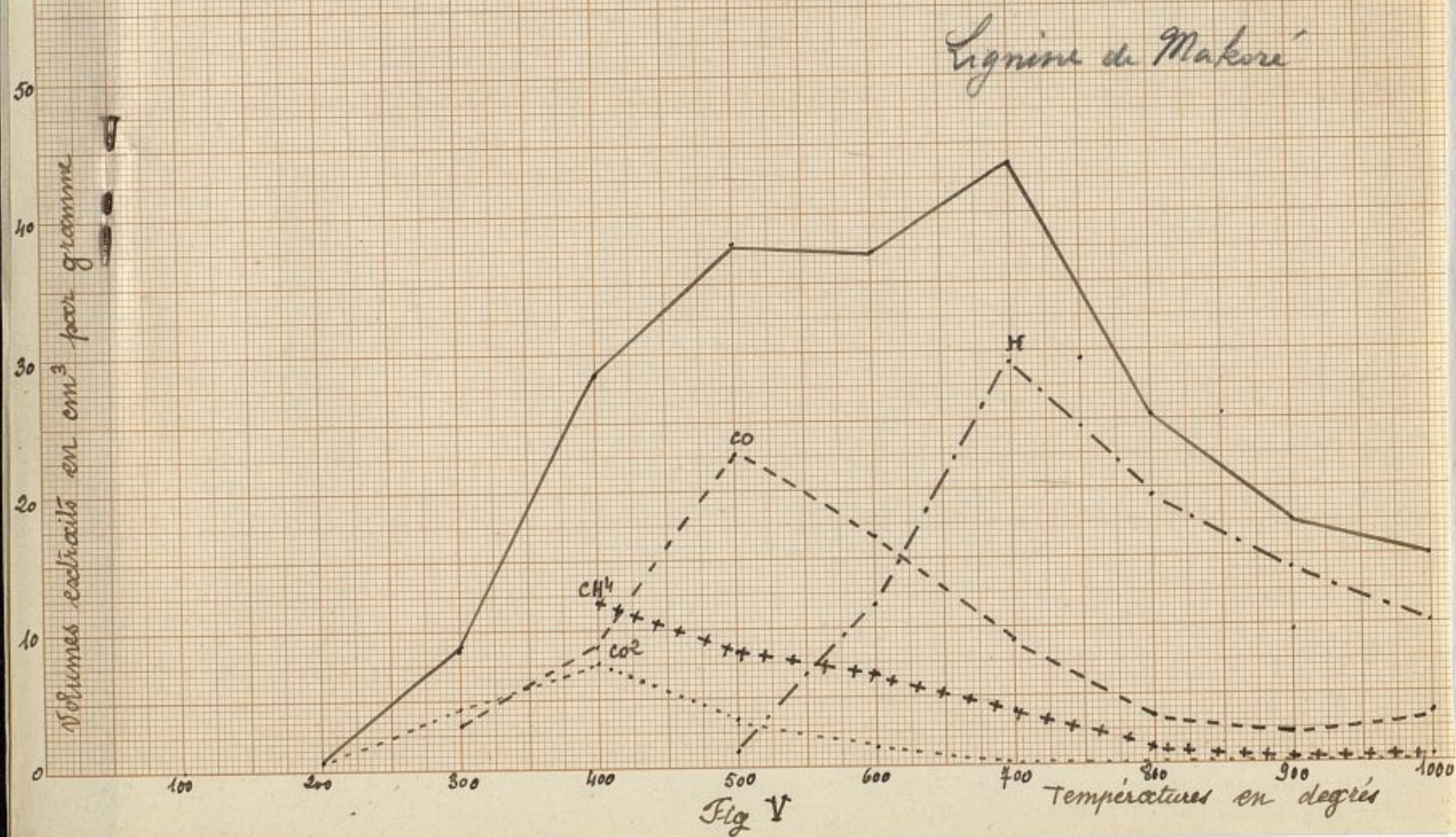
FRACTIONNEMENT DES GAZ JUSQU'A 1.000°

Tempé- ra- tures	H	CH ⁴	Saturés supé- rieurs	C ² H ⁴	Ethylé- niques supé- rieurs	CO	CO ²	Indé- terminés	Volume total par gr. & par palier de 100°
-----	---	---	----	----	----	----	----	-----	-----
100°	-	-	-	-	-	-	-	-	-
200°	-	-	-	-	-	-	-	0.32	0.32
300°	-	-	-	-	-	2.40	3.33	0.82	6.55
400°	0.48	13.55	0.51	0.70	0.23	9.32	5.66	-	30.45
500°	2.71	9.03	0.43	0.50	0.04	16.55	1.89	-	31.15
600°	13.79	6.43	-	-	-	12.08	0.30	0.15	32.75
700°	29.84	2.01	-	-	-	6.94	0.31	-	39.10
800°	17.50	1.31	-	-	-	2.21	0.23	-	21.25
900°	12.99	0.53	-	-	-	1.42	0.11	-	15.05
1.000°	8.56	0.51	-	-	-	2.12	0.11	-	11.30
Volumes totaux:	85.87	33.37	0.94	1.20	0.27	53.04	11.94	1.29	187.92

COMPOSITION CENTESIMALE DES GAZ

PARTIE COMBUSTIBLE		PARTIE INCOMBUSTIBLE	
Hydrogène	45.69	Anhydride carbonique ..	6.38
Méthane	17.74	Indéterminés	0.69
Carbures saturés sup.	0.50		
Carbures non saturés:	0.78		
Oxyde de carbone ...	28.22		
Total ..	<u>92.93</u>	Total..	<u>7.07</u>

Coke	36 p. 100
Goudrons	25 -
Eau et gaz	39 -



(dm) 0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5

Lignine de Makoré

par carbonisation jusqu'à 1.000°, la lignine de Makoré conduit à la production de 218 cm³ 88 de gaz par gramme. L'analyse permet de reconnaître dans ce mélange gazeux l'existence de 90,71% de gaz combustibles. La courbe représentative des phénomènes (fig.V) présente deux maxima: l'un à 500° correspondant à celui de l'oxyde de carbone, l'autre, plus important à 700°, en rapport avec celui de l'hydrogène. La teneur la plus élevée en anhydride carbonique et en méthane dans les diverses fractions analysées s'observe pour celle recueillie à 400°.

- fig. V -

Le tableau V rend compte de toutes les déterminations effectuées concernant cette expérience.

- TABLEAU V -

FRACTIONNEMENT DES GAZ JUSQU'A 1.000°

Tempé- ra- tures	H	CH ⁴	Saturés supé- rieurs	C ² H ⁴	Ethylé- niques supé- rieurs	CO	CO ²	Indé- terminés	Volume total par gr. & par palier de 100°
-----	---	---	----	----	----	----	----	----	----
100°	-	-	-	-	-	-	-	-	-
200°	-	-	-	-	-	0.18	0.68	0.08	0.94
300°	-	-	0.12	0.20	0.16	3.19	4.74	0.29	8.70
400°	-	12.01	0.32	0.30	-	8.75	7.26	-	28.64
500°	2.34	8.11	0.30	0.34	0.02	22.84	3.74	0.15	37.84
600°	11.97	6.56	0.06	0.10	-	16.63	1.08	-	36.40
700°	29.53	3.91	-	-	-	9.34	0.32	0.60	43.70
800°	24.70	1.24	-	-	-	3.55	0.30	0.41	30.20
900°	14.51	0.37	-	-	-	2.29	0.20	0.09	17.46
1.000°	10.18	0.73	-	-	-	3.72	0.30	0.07	15.00
Volumes totaux:	95.23	32.93	0.80	0.94	0.18	70.49	18.62	1.69	218.88

COMPOSITION CENTESIMALE DES GAZ

PARTIE COMBUSTIBLE

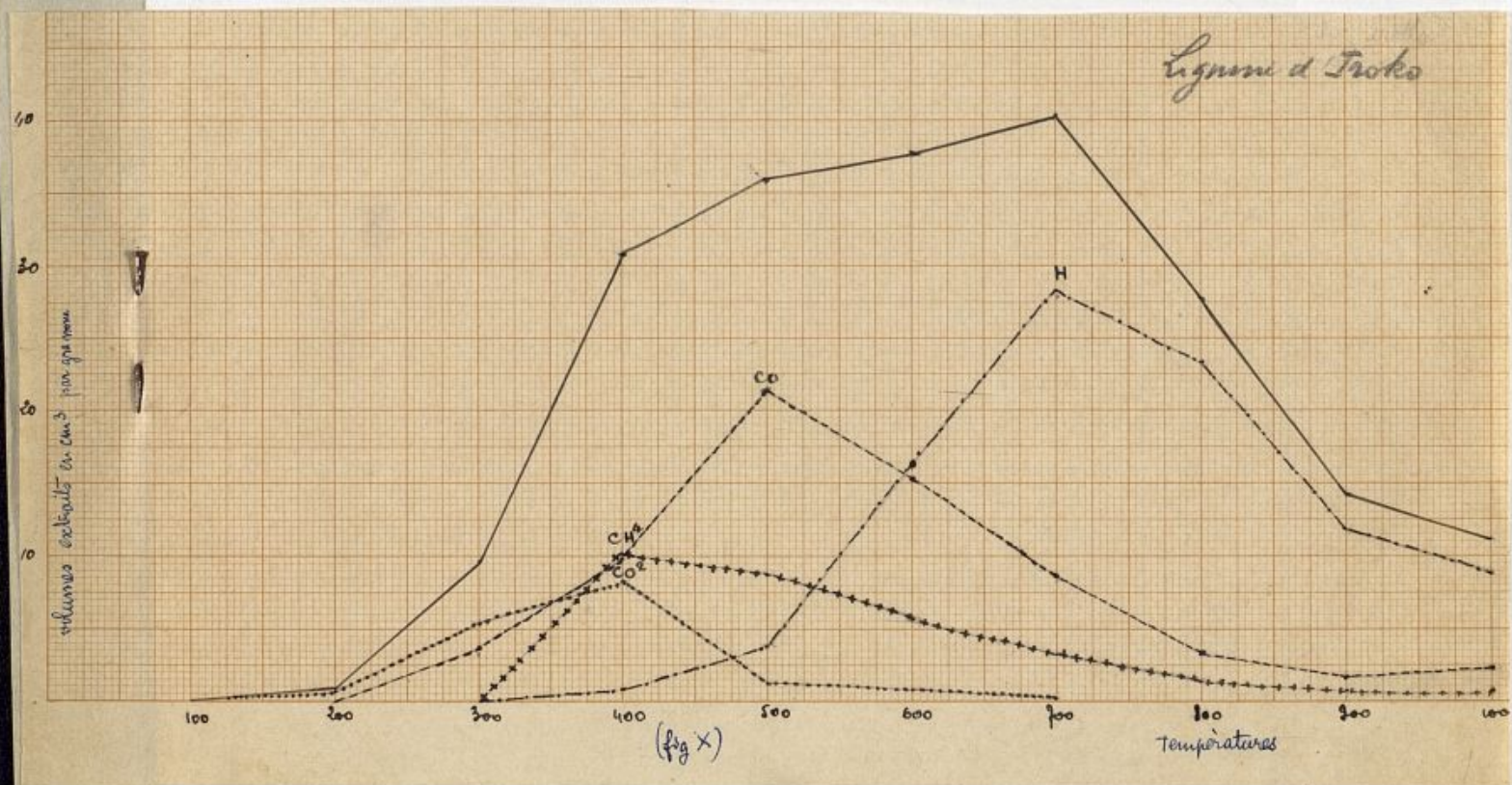
Hydrogène	42.59
Méthane	15.04
Carbures saturés sup.	0.37
Carbures non saturés:	0.51
Oxyde de carbone ...	32.20
Total..	<u>90.71</u>

PARTIE INCOMBUSTIBLE

Anhydride carbonique ...	8.51
Indéterminés	0.78

Total: 9.29

Coke	34 p. 100
Goudrons	25 -
Eau et gaz	40 -



(dm) 0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5

Lignine d'Iroko

Le graphique (fig.X) du fractionnement thermique des gaz de la pyrogénéation de cette substance montre que le dégagement gazeux le plus important s'effectue encore à 700°. Les gaz recueillis à cette température sont formés en grande partie d'hydrogène. Pour l'oxyde de carbone, le maximum de production est à 500°, tandis que celui de l'anhydride carbonique et du méthane s'observe à 400°.

Le volume gazeux total recueilli jusqu'à 1.000° atteint 207 cm³ par gramme. La fraction combustible représente 91% du volume total.

- fig. X -

L'ensemble des résultats analytiques est donné dans le tableau X.

- TABLEAU X -

FRACTIONNEMENT DES GAZ JUSQU'À 1.000°

Tempé- ra- tures	H	CH ₄	Saturés supé- rieurs	C ² H ₄	Ethylé- niques supé- rieurs	CO	CO ₂	Indé- terminés	Volume total par gr. & par palier de 100°
100°	-	-	-	-	-	-	-	-	-
200°	-	-	-	-	-	-	0.60	0.32	0.92
300°	-	-	-	-	-	3.66	5.30	0.62	9.58
400°	0.61	11.01	0.48	0.44	0.07	9.80	8.24	-	30.65
500°	3.92	8.63	-	-	-	21.36	1.03	0.84	35.78
600°	16.05	5.53	-	-	-	15.19	0.69	0.14	37.60
700°	28.21	3.16	-	-	-	8.54	0.08	0.36	40.35
800°	23.25	1.15	-	-	-	3.20	-	-	27.50
900°	11.80	0.54	-	-	-	1.59	-	0.27	14.20
1.000°	8.12	0.52	-	-	-	2.36	-	0.10	11.10
Volumes totaux:	91.96	30.54	0.48	0.44	0.07	65.70	15.94	2.65	207.78

COMPOSITION CENTESIMALE DES GAZ

- PARTIE COMBUSTIBLE

Hydrogène	44.27
Méthane	14.69
Carbures saturés sup.	0.23
Carbures non saturés:	0.24
Oxyde de carbone	31.62

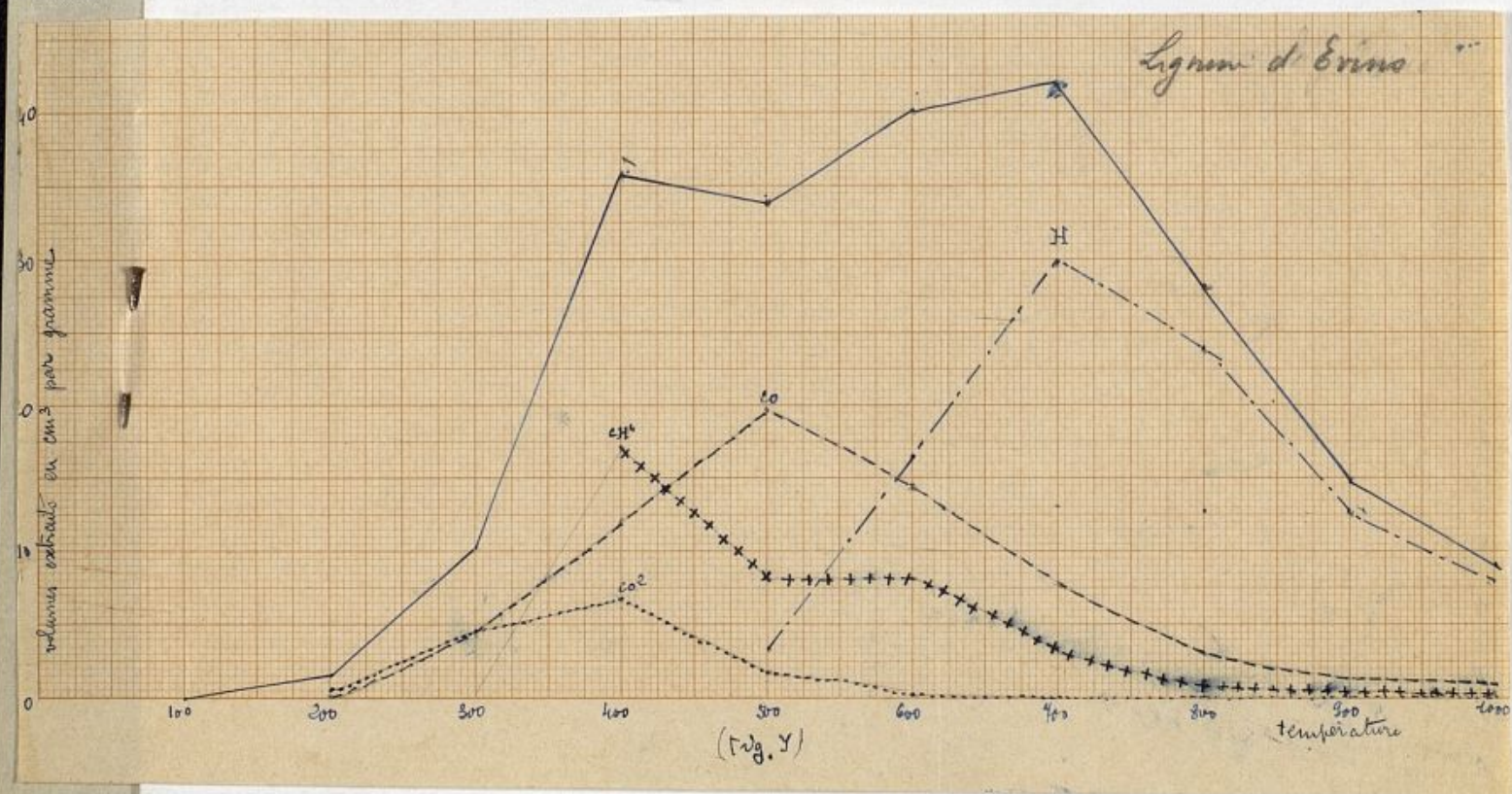
Total ... 91.05

PARTIE INCOMBUSTIBLE

Anhydride carbonique	7.68
Indéterminés	1.27

Total ... 8.95

Coke	34 p. 100
Goudrons	26 -
Eau et gaz	40 -



(dm) 0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5

Lignine d'Evino

Sur les graphiques caractéristiques de cette pyrogénéation (fig.Y), on observe le maximum trouvé dans tous les cas antérieurs, et situé à 700°. L'allure générale de la courbe représentant le dégagement gazeux total est analogue à celle des schémas précédents, sauf toutefois une légère augmentation du volume recueilli à 400°, due à un accroissement de la proportion de méthane dans la fraction correspondante.

Quant aux constituants des mélanges gazeux, la production la plus intense se produit à 400° pour le méthane et l'anhydride carbonique, à 500° pour l'oxyde de carbone, et à 700° pour l'hydrogène.

La lignine d'Evino fournit par carbonisation jusqu'à 1.000° un volume gazeux total de 216 cm³ par gramme, avec une proportion de 92,51% de gaz combustibles.

- fig. Y -

Le tableau Y renferme toutes les déterminations effectuées au cours de cette expérience.

- TABLEAU Y -

FRACTIONNEMENT DES GAZ JUSQU'À 1.000°

Tempé- ra- tures	H	CH ⁴	Saturés supé- rieurs	C ² H ⁴	Ethylé- niques supé- rieurs	CO	CO ²	Indé- terminés	Volume total par gr. & par palier de 100°
-----	---	---	----	----	----	----	---	----	-----
100°	-	-	-	-	-	-	-	-	-
200°	-	-	-	-	-	0.34	0.76	0.22	1.32
300°	-	-	0.24	0.16	0.30	4.55	4.65	0.40	10.30
400°	-	17.15	0.60	0.30	-	12.05	6.70	-	36.80
500°	2.82	8.10	0.49	0.38	-	19.77	1.96	0.08	33.60
600°	16.58	8.28	0.12	0.07	-	14.61	0.40	0.14	40.20
700°	29.95	3.51	-	-	-	8.09	0.06	0.19	41.80
800°	24.28	0.96	-	-	-	2.89	0.14	0.13	23.40
900°	12.91	0.17	-	-	-	1.48	0.16	0.08	14.80
1.000°	7.89	0.15	-	-	-	1.05	0.08	0.05	9.22
Volumes totaux:	94.43	38.32	1.45	0.91	0.30	64.83	14.91	1.29	216.44

COMPOSITION CENTESIMALE DES GAZ

PARTIE COMBUSTIBLE

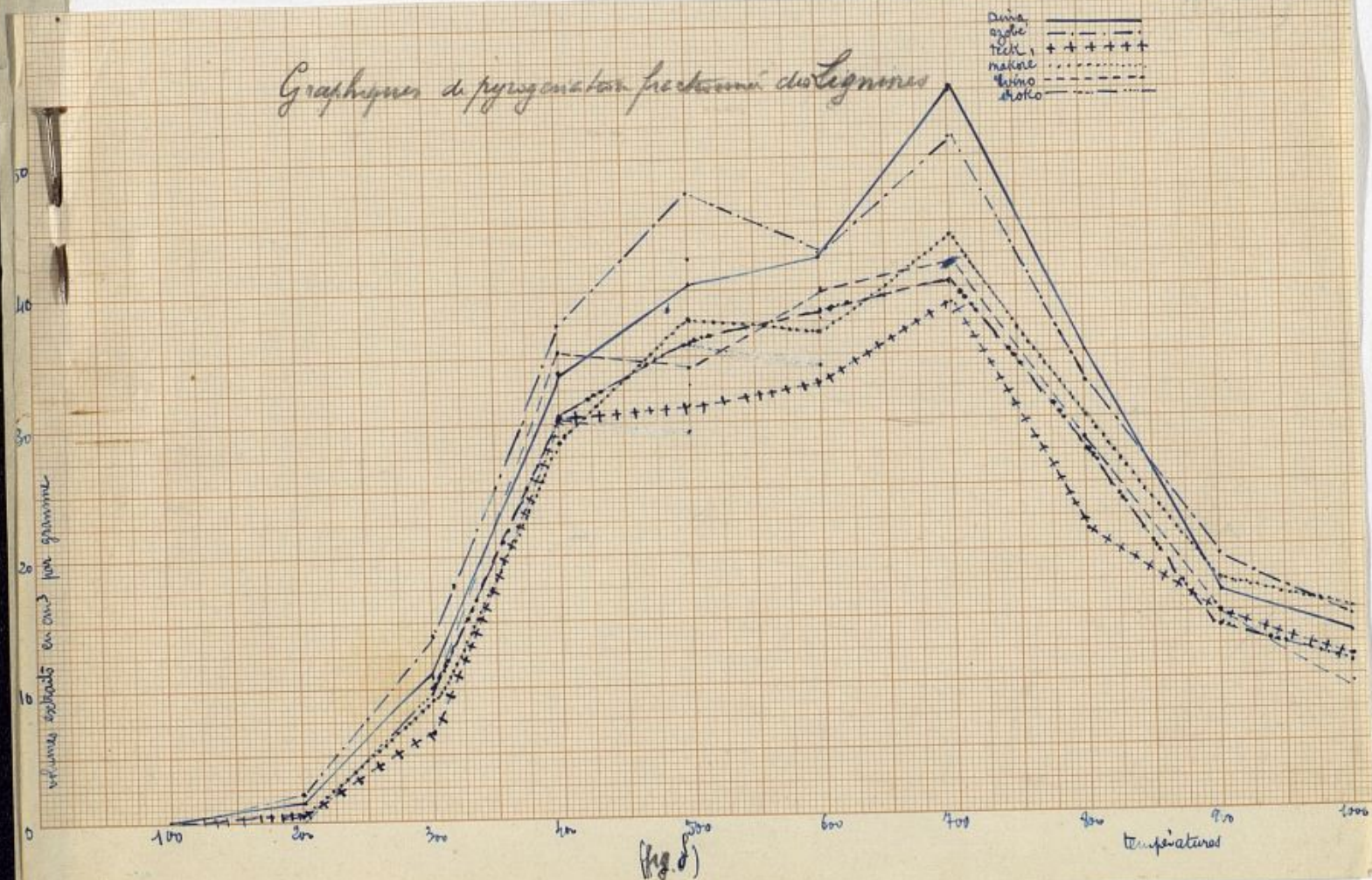
Hydrogène	43.63
Méthane	17.70
Carbures saturés sup.	0.67
Carbures non saturés:	0.56
Oxyde de carbone ...	29.95
Total ..	<u>92.51</u>

PARTIE INCOMBUSTIBLE

Anhydride carbonique ..	6.89
Indéterminés	0.60

Total ..	<u>7.49</u>
----------	-------------

Coke	34 p. 100
Goudrons	29 -
Eau et gaz	37 -



(dm) 0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5

L'examen de l'ensemble des courbes (fig. 8) représentant l'allure du fractionnement des volumes gazeux totaux dégagés au cours de la pyrogénéation des six lignines examinées montre entre elles une remarquable concordance. Les différents graphiques s'élèvent tout d'abord en faisceau, puis s'écartent les uns des autres à partir de la température 400° en fournissant des points anguleux plus ou moins nets entre 400° & 600°, et finalement présentent à 700° un maximum extrêmement bien marqué. Il en résulte que ces courbes se différencient parfaitement de celles données par les pentosanes et les celluloses, et apparaissent comme caractéristiques des lignines.

Les constituants essentiels des mélanges gazeux ont, dans tous les cas, leur maximum de dégagement aux températures suivantes:

400° ... pour l'anhydride carbonique & le méthane
500° ... pour l'oxyde de carbone
700° ... pour l'hydrogène

ce qui tend à montrer la grande homogénéité de ce groupe de produits.

- fig. 8 -

Si l'on réunit sur le tableau 5 les déterminations analytiques essentielles, effectuées au cours des diverses expériences précédentes, on constate tout d'abord que les volumes gazeux totaux dégagés à 1.000° , par gramme de lignine, varient entre 188 cm^3 et 262 cm^3 . Ils sont comparables à ceux trouvés dans le cas de la pyrogénéation des pentosanes et, dans l'ensemble, plus élevés que ceux obtenus à partir des celluloses, et surtout des bois.

La fraction des gaz combustibles contenus dans les mélanges gazeux est très importante, et oscille entre 88 et 93%, alors que pour les celluloses, les pentosanes et les bois, elle ne dépasse guère 80%. Ce point particulier apparaît également comme constituant un caractère distinctif des lignines.

- TABLEAU 5 -

Lignines	Volume gazeux total à 1.000° par gr.	Gaz combustible % à 1.000°	Composition centésimale				Coke %	Goudrons lourds %	Eau & gaz %
			H	CH ⁴	CO	CO ²			
-----	-----	-----	---	---	---	---	-----	-----	-----
	³ cm								
Dina	249.87	88.90	41.82	10.64	35.50	10.16	42.	18.	40.
Azobé	262.10	88.24	40.61	13.20	33.57	10.97	40.	19.	41.
Teck du Laos	187.92	92.93	45.69	17.74	28.22	6.38	36.	25.	39.
Makoré	218.88	90.71	42.59	15.04	32.20	8.51	35.	25.	40.
Iroko	207.78	91.05	44.27	14.69	31.62	7.68	34.	26.	40.
Evino	216.44	92.51	43.63	17.70	29.95	6.89	34.	29.	37.

La composition centésimale des mélanges gazeux ne varie que dans d'assez faibles limites: l'hydrogène de 40 à 45%, l'oxyde de carbone de 30 à 35%, le méthane de 10 à 17%, et l'anhydride carbonique de 6 à 11%.

La comparaison de ces diverses teneurs avec celles trouvées dans le cas des pentosanes et des celluloses montre que les proportions d'hydrogène, d'oxyde de carbone et, plus particulièrement, celle de méthane, sont plus grandes dans le cas des lignines. Par contre, on constate l'existence d'une quantité d'anhydride carbonique de 3 à 4 fois plus faible.

Cette observation, jointe à l'examen de leur graphique de leur fractionnement thermique des gaz, permet de croire ~~à la présence faible, sinon~~ à l'absence, de résidus de polysides dans la molécule des lignines préparées par le procédé de WILLSTÄTTER.

Les poids de coke fournis par ces substances sont beaucoup plus élevés que ceux donnés par les pentosanes et les celluloses; ils s'abaissent assez régulièrement depuis 40% pour la lignine de Dina, extraite du bois le plus dur, jusqu'à 34% pour celle d'Evino, isolée du bois le plus léger, tandis qu'inversement la proportion de goudrons lourds s'élève à 18% pour la lignine de Dina à 29% pour celle d'Evino.

Les résultats obtenus établissent que les lignines constituent bien un groupe homogène de substances appartenant à plusieurs types, dont la composition centésimale peut

varier dans certaines limites, indépendamment de leur état de condensation moléculaire. Ces faits confirment pleinement, tout en les complétant, ceux trouvés antérieurement par Monsieur le Professeur LEBEAU.

CONCLUSIONS

Les recherches effectuées au cours de ce travail sont divisées en deux parties:

Première partie - Dans cette première partie, nous avons décrit la technique de pyrogénéation fractionnée des matières carbonisables imaginée par Monsieur le Professeur LEBEAU, et précisé toutes les phases expérimentales qu'elle comporte:

- a) Description de l'appareillage
- b) Conduite de l'opération de pyrogénéation fractionnée
- c) Analyse des mélanges gazeux recueillis
- d) Tracé des graphiques représentatifs du fractionnement thermique des gaz dégagés au cours de la pyrogénéation.

Deuxième partie - L'emploi de cette méthode d'investigation à l'étude de six bois coloniaux (Dina, Azobé, Teck du Laos, Makoré, Iroko, Evino) de densité apparente très différente (0,56 à 1,14) et à celle de leurs constituants essentiels (pentosanes, celluloses, lignines) isolés par des procédés nettement décrits, fait l'objet de la deuxième partie.

Il a été établi tout d'abord que:

1°- les pentosanes étudiés ne renferment pas de combinaisons alcalines, et n'ont pas tous le même degré de pureté.

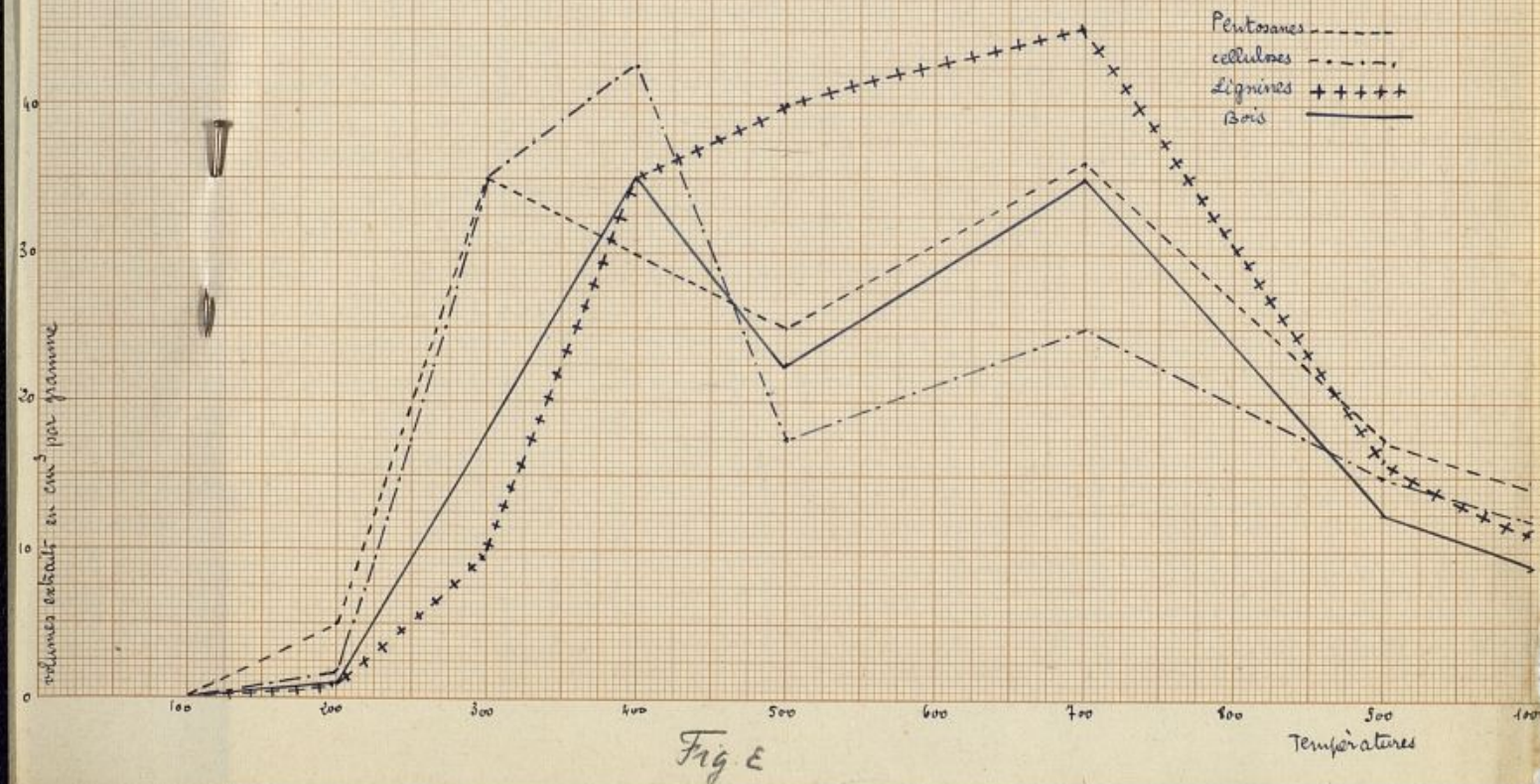
Les produits extraits des bois de Dina et d'Azobé, espèces particulièrement riches en lignine, sont mal définis et paraissent constitués en grande partie par des pentosides, dont les parties aglyconiques ont des caractères rappelant ceux de certaines variétés de lignines (lignines sodiques).

Les substances provenant des autres échantillons ont une composition élémentaire voisine de celle donnée par la formule $(C^5H^8O^4)_n$, et peuvent être considérées comme assez pures, les rendements en furfurool étant compris entre 46 & 50%, et ceux de xylose allant de 84 à 90%.

2°- Les celluloses pyrogénées répondent à la formule générale $(C^6H^{10}O^5)_n$; elles sont privées de principes ligneux, mais sont constituées par un mélange de plusieurs sortes de produits cellulosiques (celluloses α , β et γ).

3°- Les lignines obtenues sont exemptes de dérivés cellulosiques; leur teneur en carbone varie entre 60 & 64%, mais le plus souvent est voisine de 63%.

4°- La technique de pyrogénéation appliquée à ces produits et aux bois eux-mêmes conduit, pour chacun d'eux, à un fractionnement thermique des gaz dégagés, dont le graphique représentatif montre, pour diverses températures, des maxima de valeur fort différente et, de ce fait, apparaît comme caractéristique de la substance carbonisée, ainsi que permet de le constater



(dm) 0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5

le tableau suivant:

	Température des dégagements maxima	Observations
Pentosanes	300° & 700°	Valeur des maxima comparable & comprise entre 30 & 45 cm ³ par gramme
Celluloses	400° & 700°	Valeur du 1 ^{er} maxima (37 à 50 cm ³ par gr.) très supérieure à celle du 2 ^{ème} (20 à 30 cm ³ par gr.)
Lignines	un seul caractéristique à 700°	Valeur comprise entre 40 & 55 cm ³ par gr.
Bois	400° & 700°	Valeur des maxima comparable & comprise entre 30 & 40 cm ³ par gr.

Les diagrammes distinctifs du fractionnement thermique des dégagements gazeux résultant de la pyrogénéation de chacun de ces groupes de substances carbonisables (pentosanes, celluloses, lignines, bois) peuvent être schématisés de la façon suivante (fig. 8) :

- fig. 8 -

5°- Les chiffres extrêmes correspondant aux diverses déterminations analytiques (volume gazeux total dégagé par gr., composition centésimale des gaz, pourcentage des gaz combustibles, production en coke et en goudron pour 100), et résumant l'ensemble des résultats obtenus au cours de la carbonisation des bois coloniaux et de leurs constituants essentiels sont donnés ci-après

- TABLEAU -

	Volume gazeux total à 1.000° par gr.	Gaz combustibles % à 1.000°	Composition centésimale des gaz				Coke %	Goudrons lourds %	Eau & gaz %
			H	CH ⁴	CO	CO ²			
Pentosanes	200 à 250 cm ³	70. à 77.	38. à 44.	2. à 5.	25. à 29.	22. à 29.	17. à 30.	10. à 23.	59. à 69.
Celluloses	180 à 200 cm ³	70. à 80.	32. à 38.	5. à 8.	28. à 31.	23. à 28.	14. à 21.	24. à 34.	50. à 59.
Lignines	190 à 260 cm ³	90.	40. à 45.	10. à 17.	30. à 35.	6. à 11.	34. à 42.	18. à 29.	37. à 41.
Bois	150 à 200 cm ³	80. à 84.	38. à 42.	9. à 11.	28. à 32.	15. à 18.	19. à 28.	24. à 36.	42. à 48.

L'examen de ce tableau fait apparaître, entre les éléments constitutifs des bois (hydrates de carbone et lignines), à côté de certaines analogies, des caractères nettement

distinctifs:

a) les hydrates de carbone (pentosanes et celluloses) se rapprochent par une teneur sensiblement identique en anhydride carbonique et en gaz combustibles dans le mélange gazeux. Par contre, les deux variétés se différencient l'une de l'autre par les points suivants:

	Teneur en CH_4 dans les gaz -----	Rendement en coke -----	Aspect des goudrons -----	Rendement en goudrons -----
Pentosanes	Assez faible (2 à 5%)	Assez élevé (17 à 30%)	Visqueux	Assez faible (10 à 23%)
Celluloses	Plus élevée (5 à 8%)	Plus faible (14 à 21%)	Fluide	Plus élevée (24 à 34%)

b) les lignines, composés de toute autre nature, se distinguent nettement des produits précédents:

1°- par une faible teneur en anhydride carbonique dans les gaz (6 à 11%).

2°- par une proportion marquée de méthane (10 à 17%).

3°- par un pourcentage nettement plus élevé en gaz combustibles (90%).

4°- par un rendement en coke très important (34 à 42%).

c) les bois conduisent à des résultats moyens, généralement en accord avec ceux calculés d'après leurs teneurs respectives en leurs différents constituants. Cependant, il est à noter que le volume total des mélanges gazeux dégagés par gramme de bois est toujours inférieur à celui qui devrait être trouvé, en tenant compte des pourcentages en pentosanes, celluloses et lignines fournis par l'analyse immédiate. Ce fait doit être vraisemblablement attribué à une variation du degré de polymérisation de ces substances sous l'influence des réactifs chimiques qui sont utilisés pour les isoler.

6°- L'application de la méthode de pyrogénéation fractionnée à six bois coloniaux, ainsi qu'aux celluloses et lignines qui en dérivent, nous a conduit à des conclusions tout à fait comparables à celles trouvées par Monsieur le Professeur LEBEAU pour les mêmes substances isolées des bois indigènes. En outre, elle nous a permis de compléter, sur certains points, les résultats antérieurement acquis, et d'apporter une contribution à l'étude des pentosanes. Ces composés, bien que ne possédant pas tous un degré de pureté comparable, fournissent des dégagements gazeux dont les fractionnements thermiques sont représentés, dans tous les cas, par des diagrammes possédant les mêmes caractéristiques qui, nettement différenciés de ceux des celluloses, apparaissent comme spécifiques de ce groupe d'hydrates de carbone.

TABLE DES MATIERES

Introduction p.

P REMIERE PARTIE:

EXPOSE DE LA METHODE DE PYROGENATION FRACTIONNEE p. 6

A.- Description de l'appareillage et du mode opératoire p. 8

B.- Analyse des mélanges gazeux p. 19

DEUXIEME PARTIE:

APPLICATION DE LA METHODE DE PYROGENATION FRACTIONNEE

Chapitre I - Pyrogénéation des bois p. 30

Chapitre II - Des pentosanes et de leur pyrogénéation fractionnée p.

Chapitre III. - Des celluloses et de leur pyrogénéation fractionnée p.

Chapitre IV - Des lignines et de leur pyrogénéation fractionnée p.

Conclusions p.